UNIVERSITÉ DE NANTES FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

Matière, Molécule, Matériaux en Pays de la Loire (3MPL)

Année 2015

Modélisation de spectres de perte d'énergie des électrons sur des matériaux d'électrode à base de silicium dans les accumulateurs aux ions lithium

> THÈSE DE DOCTORAT Discipline : Science des matériaux Spécialité : Chimie du solide

Présentée et soutenue publiquement par

Gaël DONVAL

Le 1^{er} avril 2015

Jury (absente, excusée)	Nathalie VAST, chercheur CEA, École Polytechnique Xavier ROCQUEFELTE, professeur, Université de Rennes Vincent MAUCHAMP, maître de conférence, Université de Poitiers Séverine JOUANNEAU-SI LARBI, chercheur CEA, CEA/LITEN Guy OUVRARD, professeur, Université de Nantes Pascale BAYLE-GUILLEMAUD, chercheur CEA, CEA/INAC Philippe MOREAU, maître de conférence, Université de Nantes Florent BOUCHER, directeur de recherche, Université de Nantes
Invité	Dominique GUYOMARD, directeur de recherche, Université de Nantes
Rapporteurs	Delphine CABARET, maître de conférence, Université UPMC Nathalie VAST, chercheur CEA, École Polytechnique

Directeur de thèse : Florent BOUCHER Encadrement : Pascale BAYLE-GUILLEMAUD, Séverine JOUANNEAU-SI LARBI, Philippe MOREAU Université de Nantes

Faculté des sciences et techniques

Thèse de doctorat

Modélisation de spectres de perte d'énergie des électrons sur des matériaux d'électrode à base de silicium dans les accumulateurs aux ions lithium

Gaël Donval

Édition du 19 mai 2015

Thèse financée par le laboratoire LITEN-DEHT-SRGE du CEA de Grenoble et soutenue le 1^{er} avril 2015 à l'Institut des matériaux Jean Rouxel de Nantes.

Je tiens à remercier mes encadrants, collègues, amis et ma famille pour leur soutien indéfectible durant toute cette thèse.

Je remercie l'Institut des matériaux de Jean Rouxel de Nantes pour m'avoir accueilli pendant ces trois années de thèse.

Je remercie le CEA pour leur accueil et plus particulièrement le laboratoire LITEN-DEHT-SRGE pour avoir financé cette thèse.

De même, j'aimerais exprimer toute ma gratitude envers les responsables du centre de calcul intensif des Pays de la Loire (CCIPL) pour m'avoir permis d'utiliser ces ressources sans lesquelles je n'aurais jamais pu obtenir les résultats présentés ici.

Table des matières

Int	trod	uction	1
1.	Gér	nération des modèles structuraux	3
	1.1.	Le diagramme de phase lithium–silicium	4
		1.1.1. Études systématiques	4
		1.1.2. Études électrochimiques à haute température	5
		1.1.3. Études drx et rmn	5
		1.1.4. Électrochimie à température ambiante	6
		1.1.5. Mises à jour récentes du diagramme de phase	7
		1.1.6. Plus de 110 ans de recherche plus tard	7
	1.2.	Mécanisme de lithiation du silicium dans un accumulateur	10
		1.2.1. Principales régions de l'interface entre le silicium cris-	
		tallin et l'alliage amorphe	11
		1.2.2. L'interphase	11
		1.2.3. La couche d'alliage amorphe	13
		1.2.4. Directions privilégiées de lithiation du silicium cristallin	14
		1.2.5. Première lithiation du silicium amorphe	15
		1.2.6. Mécanismes de délithiation	16
		1.2.7. Mécanismes de lithiation-délithiation ultérieurs	16
		1.2.8. Aspect cinétique de la réaction de lithiation	17
	1.3.	Principes généraux de l'élaboration de structures	17
		1.3.1. Notion d'espace des configurations	18
		1.3.2. Recherche du minimum global d'énergie	19
		1.3.3. Recherche du minimum local d'énergie	20
		1.3.4. Ensembles statistiques	21
	1.4.	Élaboration de structures amorphes par recuit simulé	23
		1.4.1. Protocoles d'amorphisation appliqués au silicium	23
		1.4.2. Estimation du degré d'amorphisation des structures	25
		1.4.3. Détermination d'un estimateur des similarités structurales	30
		1.4.4. Estimation du degré de similarité entre structures	32

1.4.5. Application aux alliages lithiés	34
1.5. Développement d'une méthode originale de génération d'inter-	
faces	38
1.5.1. Principe général	38
1.5.2. Choix d'une implémentation de la triangulation de DE-	
LAUNAY	40
1.5.3. Prise en compte de la périodicité	41
1.5.4. Extraction d'un motif de répétition périodique	43
1.5.5. Problèmes associés aux lacunes à la surface	44
1.5.6. Identification des lacunes de cœur	47
1.5.7. Techniques de filtrage	48
1.6. Détermination des règles d'ajout et de déplacement	50
1.6.1. Visualisation du système de test	50
1.6.2. Étude des lacunes de surface	52
1.6.3. Étude des lacunes de cœur	53
1.6.4. Établissement de règles d'ajout et de déplacement	54
1.6.5. Résumé de la procédure	54
1.7. Élaboration de structures amorphes par méthode de MONTE-CARLO	55
1.7.1. Génération de structures amorphes riches en lithium par	
ajout de lithium	55
1.7.2. Protocole d'ajout des atomes de lithium	57
1.7.3. Génération de structures amorphes riches en lithium par	
substitution du silicium	59
1.7.4. Densités atomiques des structures amorphes et cristallines	60
1.7.5. Calcul de l'énergie de formation par atome	62
1.7.6. Implications d'une gamme limitée de métastabilité	65
1.7.7. Description des cycles ultérieurs	66
1.8. Élaboration d'interfaces	67
1.8.1. Interfaces de référence obtenues par dynamique molé-	
	67
1.8.2. Création d'une interface à partir d'une surface compor-	
tant des défauts	68
1.8.3. Génération d'interfaces avec l'algorithme que nous avons	
développé	69
1.9. Conclusion du chapitre	72

2.	Mét	hodes de calcul de spectres de perte d'énergie des élec-	
	tron	IS	75
	2.1.	Description des phénomènes physiques	76
		2.1.1. Dispositif expérimental	76
		2.1.2. Nature de la spectroscopie par perte d'énergie des électrons	77
		2.1.3. Détail des interactions électron-noyau	77
		2.1.4. Détail des interactions électrons-électrons	79
		2.1.5. Description d'un spectre type	81
	2.2.	Présentation des méthodes de calcul de spectres en DFT	83
		2.2.1. Idée générale	83
		2.2.2. L'approche diélectrique	85
		2.2.3. Exploitation de la périodicité et lien avec ε	86
		2.2.4. Exemple du lien entre permittivité et pic du plasmon .	87
		2.2.5. La théorie de BETHE	88
		2.2.6. L'approche xAs	90
		2.2.7. Conditions de validité de la théorie de BETHE	90
		2.2.8. Problèmes de l'application de ces méthodes à nos structures	92
	2.3.	Optimisation de l'approche diélectrique	93
		2.3.1. Prise en compte des états de cœur dans un code à pseu-	
		dopotentiels	94
		2.3.2. Validation d'un pseudopotentiel	95
		2.3.3. Identification de la source des différences	95
		2.3.4. Application au calcul de seuils des structures de silicium	
		amorphe	96
		2.3.5. Enjeux de l'estimation des temps d'exécution	98
		2.3.6. Estimation des incertitudes	99
		2.3.7. Temps d'exécution	00
	2.4.	Implémentation de l'approche xAs dans un code à pseudopotentiel 1	01
		2.4.1. Développement d'une approche hybride	01
		2.4.2. Calcul des éléments de matrice de transition 1	02
		2.4.3. Validité des densités d'états	03
		2.4.4. Prise en compte de la sphère de projection	04
		2.4.5. Application de l'approche xAs dans VASP au silicium	
		amorphe	06
		2.4.6. Décomposition par sous-couche	07
		2.4.7. Estimation du temps d'exécution	08
		2.4.8. Filtrage par bande de la fonction diélectrique 1	09

	2.5.	Valida	tion de l'approche xAs dans Quantum ESPRESSO	110
		2.5.1.	Test des pseudopotentiels	111
		2.5.2.	Estimation de qualité d'un pseudopotentiel en cours de	
			construction	113
		2.5.3.	Première tentative sur <i>c</i> -Si	116
		2.5.4.	Seconde tentative	118
		2.5.5.	Estimation du temps d'exécution	121
	2.6.	Conclu	usion du chapitre	122
3 ∙	EEL	S des	structures cristallines et amorphes	125
	3.1.	Modél	lisation des structures cristallines	126
		3.1.1.	Plasmons	127
		3.1.2.	Seuils K du lithium dans l'approche diélectrique	128
		3.1.3.	Seuil K du lithium avec l'approche xAs \ldots \ldots	131
		3.1.4.	Seuils $L_{2,3}$ du silicium $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	134
		3.1.5.	Comparaison des seuils à l'expérience	134
	3.2.	Simula	ation de structures amorphes obtenues par recuit simulé	136
		3.2.1.	Plasmons	136
		3.2.2.	Seuils K du lithium	138
		3.2.3.	Seuils $L_{2,3}$ du silicium $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	140
		3.2.4.	Calcul du rapport des aires des seuils	141
	3.3.	Estima	ation de l'énergie du plasmon	145
		3.3.1.	Convergence du critère d'arrêt du cycle scf	146
		3.3.2.	Convergence de l'énergie de coupure	147
		3.3.3.	Convergence de la densité en points k	149
		3.3.4.	Effet du choix du modèle d'ajustement	151
		3.3.5.	Effet de l'inclusion d'états de cœur	152
		3.3.6.	Effet des variations de la densité atomique	154
		3.3.7.	Effet du choix du nombre d'unités formulaires	158
		3.3.8.	Effet de l'amorphisation	161
		3.3.9.	Bilan	162
	3.4.	Struct	ures massives obtenues par méthode de type Monte-Carlo	0164
		3.4.1.	Énergies du plasmon sur toute la gamme de composition	164
		3.4.2.	Courbe d'étalonnage	166
		3.4.3.	Établissement d'une loi phénoménologique	167
		3.4.4.	Erreur sur les ajustements empiriques	168
		3.4.5.	Caractère prédictif du modèle choisi	168
		. –	-	

	3.4.6. Comparaison aux travaux précédents	. 17	0
	3.5. Étude des seuils le long d'interfaces	. 17	1
	3.5.1. Description des systèmes	. 17	2
	3.5.2. Développement d'un outil d'exploration	. 17	2
	3.5.3. Seuils K du lithium de la structure 1	. 17	4
	3.5.4. Seuils $L_{2,3}$ du silicium de la structure 1	. 17	6
	3.5.5. Calcul des seuils de la structure 2	. 17	7
	3.6. Étude de l'énergie du plasmon le long de l'interface	. 17	9
	3.6.1. Calcul de la fraction molaire locale	. 17	9
	3.6.2. Estimation de l'énergie du plasmon	. 18	0
	3.6.3. Correction du profil d'énergie du plasmon par l'écart	à	
	la densité électronique de référence	. 18	2
	3.7. Conclusion du chapitre	. 18	5
Co	onclusion générale	18	7
A.	Estimation d'un degré de similarité entre deux structures	19	1
	A.1. Recherche d'estimateurs simples	. 19	1
	A.2. Problème causé par les conditions aux limites périodiques .	. 19	2
	A.3. Problème du calcul de distances interstructurales	. 19	3
	A.4. Problèmes causés par la prise en compte d'atomes différents	. 19	6
	A.5. Problèmes d'ordre et de prise en compte de la périodicité	. 19	7
	A.6. Réduction des séries de valeurs en une seule valeur représenta	tive19	8
	A.7. Lien entre familles de distances et position dans la matrice d	le	
	similarités	. 20	0
	A.8. Application aux alliages lithiés	. 20	0
В.	Approche didactique de la construction d'un pseudopoten	tiel20	3
	B.1. Intérêt de l'approche à pseudopotentiels	. 20	3
	B.2. Contraintes principales	. 20	4
	B.3. Correction de l'effet d'écrantage	. 20	5
	B.4. Expression complète du pseudopotentiel	. 20	6
	B.5. Paramétrisation	. 20	6
С.	Fichiers de génération des pseudopotentiels	20	9
	C.1. PP1 \ldots	. 20	9
	C.1.1. Entrée	. 20	9

	C.1.2. Sortie	210
C.2	PP2	216
	C.2.1. Entrée	216
	C.2.2. Sortie	217
C.3	PP3	223
	C.3.1. Entrée	223
	C.3.2. Sortie	225
D. Int	roduction aux statistiques	233
D. Int D.1	roduction aux statistiques . Concept de valeur vraie, de valeur mesurée et de système d'étude:	233 233
D. Int D.1 D.2	roduction aux statistiques . Concept de valeur vraie, de valeur mesurée et de système d'études . Signal et bruit de mesure	233 233 234
D. Int D.1 D.2 D.3	roduction aux statistiques . Concept de valeur vraie, de valeur mesurée et de système d'études . Signal et bruit de mesure	233 233 234 234
D. Int D.1 D.2 D.3 D.4	roduction aux statistiques . Concept de valeur vraie, de valeur mesurée et de système d'étude . Signal et bruit de mesure . Caractérisation du bruit . Calcul de l'espérance	233 233 234 234 236
D. Int D.1 D.2 D.3 D.4 D.5	roduction aux statistiques . Concept de valeur vraie, de valeur mesurée et de système d'étude . Signal et bruit de mesure . Caractérisation du bruit . Calcul de l'espérance . Calcul de l'incertitude de mesure pour la loi normale	233 233 234 234 236 237
D. Int D.1 D.2 D.3 D.4 D.5 D.6	roduction aux statistiques . . Concept de valeur vraie, de valeur mesurée et de système d'étude . Signal et bruit de mesure . . Caractérisation du bruit . . Calcul de l'espérance . . Calcul de l'incertitude de mesure pour la loi normale . . Calcul de l'incertitude sur l'espérance pour la loi normale .	233 233 234 234 236 237 238
D. Int D.1 D.2 D.3 D.4 D.5 D.6 D.7	roduction aux statistiques . Concept de valeur vraie, de valeur mesurée et de système d'étude . Signal et bruit de mesure . Caractérisation du bruit . Calcul de l'espérance . Calcul de l'incertitude de mesure pour la loi normale . Calcul de l'incertitude sur l'espérance pour la loi normale . Calcul de l'incertitude sur l'espérance	233 233 234 234 236 237 238 239

Introduction

En 2013, l'Association nationale pour le développement de la mobilité électrique (AVERE) révélait que les véhicules à propulsion thermique représenteraient plus de 99 % du parc automobile français. Ces véhicules sont les principaux contributeurs à l'émission de gaz à effet de serre dans le secteur des transports qui totalisent, selon le ministère du développement durable, 26 % des émissions en France. Dans un contexte où la population et les gouvernements sont de plus de plus enclins à réduire leur empreinte écologique, l'accumulateur électrochimique est vu comme un vecteur d'énergie propre et performant permettant de réduire efficacement nos émissions de polluants et de gaz à effet de serre. [1]

Les contraintes d'autonomie, de durée de vie et d'encombrement dans le secteur automobile sont drastiques : ceci explique que les toutes premières voitures, qui étaient électriques, avaient été abandonnées au profit de la voiture à essence. Mais l'avènement des accumulateurs aux ions lithium a permis aux principaux constructeurs automobiles de mettre sur le marché toute une gamme de véhicules électriques et hybrides. L'autonomie des véhicules électriques est cependant de l'ordre de dix fois plus faible que l'autonomie des voitures thermiques. Ceci explique que de nombreux travaux de recherche aient porté sur l'augmentation de l'autonomie des véhicules électriques est cependant de l'autonomie des véhicules électriques. Or l'un des moyens les plus naturels d'augmenter l'autonomie est d'augmenter la quantité d'énergie embarquée par le véhicule, c'est-à-dire, du fait des fortes contraintes d'encombrement, d'augmenter la densité d'énergie de l'accumulateur.

Une des manières d'augmenter la densité d'énergie est d'obtenir des matériaux d'électrode capables de stocker plus de charges à volume et masse comparables. Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés au silicium comme matériau de remplacement du graphite en tant qu'électrode négative [2] : il offre une capacité volumique presque dix fois supérieure au graphite. [3, 4] Cependant ses performances électrochimiques sont assez peu reproductibles. [5] Pour comprendre les raisons de ces variations, il faut élucider le mécanisme de lithiation du silicium.

Introduction

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) dans le microscope électronique en transmission est une technique de caractérisation qui permet d'obtenir une information chimique localisée à l'échelle de l'atome. [6] Il s'agit donc d'une méthode très bien adaptée à l'étude des mécanismes de lithiation du silicium dans les accumulateurs. [7, 8] Cependant, l'existence d'interfaces, de matériaux amorphes non définis et de gradients de compositions rend difficile l'interprétation des spectres obtenus par cette technique expérimentale. [9, 10]

Pour faciliter cette interprétation, il est possible de recourir à des outils de simulation comme la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) pour simuler des structures atomiques et des spectres de perte d'énergie des électrons. [11-14] La connaissance de la configuration électronique permet par exemple d'associer les caractéristiques principales des spectres expérimentaux à des atomes ou structures atomiques particulières. [15]

La majeure partie de cette thèse porte sur l'usage de ces outils de simulation pour obtenir des structures-modèles représentatives des structures observables au niveau de l'électrode de silicium durant le processus de lithiation électrochimique et sur l'étude des spectres simulés de ces structures. Notre objectif principal est de calculer les spectres le long d'une ligne traversant le front de lithiation pour servir de référence aux mesures expérimentales.

Cette thèse a été financée par le laboratoire DRT/LITEN/DEHT/SRGE appartenant au commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA) de Grenoble. Comme la vocation de ce laboratoire est l'étude électrochimique des accumulateurs aux ions lithium, ces travaux permettront de mieux comprendre les phénomènes mis en jeux à plus petite échelle.

Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec l'INAC du CEA de Grenoble qui a apporté des compétences de microscopie et de spectroscopie et avec l'Institut des matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN) dans lequel j'ai été détaché tout le temps de la thèse pour tirer parti des compétences électrochimiques, de spectroscopie et surtout de modélisation s'y trouvant. Le choix d'établir ces collaborations entre ces trois laboratoires se justifie par leur très grande expérience des systèmes électrochimiques à base de silicium.

Cette thèse est séparée en trois parties. Toutes les structures utilisées dans cette thèse seront évoquées ou élaborées et caractérisées dans le premier chapitre. Toutes les méthodes de calcul de spectres de perte d'énergie des électrons que nous utiliserons seront présentées dans le second chapitre. Tous les spectres que nous aurons obtenus seront dans le troisième chapitre. Le détail des travaux effectués et des difficultés rencontrées est effectué à chaque début de chapitre.

Chapitre 1.

Génération des modèles structuraux

L'objectif de ce chapitre est d'établir des modèles structuraux à partir des données expérimentales dont nous disposons sur tout ou partie des systèmes que nous voulons étudier : les interfaces Li_x Si/Si générées électrochimiquement par lithiation du silicium. Ces structures serviront de fondement aux calculs des chapitres suivants qui nous permettront d'obtenir des spectres-lignes le long d'interfaces et ainsi de répondre à notre sujet de thèse.

Nous commencerons par faire un état de l'art sur le diagramme de phase lithium–silicium : les composés définis obtenus sont simples et relativement bien caractérisés. Puis nous mettrons en exergue le défi que constitue la caractérisation expérimentale des interfaces dans ces systèmes : cela sera l'occasion de montrer l'intérêt des calculs *ab initio* comme aide à la caractérisation de tels systèmes.

Nous reviendrons ensuite sur une explication plus détaillée des principes généraux qui permettent d'utiliser une méthode de calcul de l'état fondamental (la DFT) pour modifier le placement des atomes et ainsi générer de nouvelles structures. Nous utiliserons directement certains de ces algorithmes pour générer des structures amorphes massives ¹ (*bulk*). Nous profiterons de l'occasion pour mettre en évidence les problèmes qui nous ont empêchés d'utiliser directement ces méthodes pour générer des interfaces.

Nous décrirons ensuite une méthode originale que nous avons développée à partir de la triangulation de DELAUNAY pour permettre l'élaboration d'interfaces avec la DFT à partir de silicium cristallin dans des temps raisonnables. Nous

^{1.} Nous parlerons de structures *massives*, dans le sens *dans la masse*, pour qualifier les structures 3*D*-périodiques. Nous opposerons généralement ce terme à interface ou surface.

l'utiliserons pour générer des alliages lithium–silicium amorphes sur toute la gamme de composition.

Enfin, nous élaborerons des interfaces complètes que nous utiliserons dans notre dernier chapitre pour calculer des spectres-lignes de perte d'énergie des électrons sur toute la longueur de l'interface.

1.1. Le diagramme de phase lithium-silicium

Depuis la découverte de Li_6Si_2 en 1902 par MOISSAN et SMILES² [16], les alliages lithium–silicium ont suscité un intérêt croissant de la part des chercheurs.

Ces composés sont cristallins et bien définis, c'est-à-dire que la position de chaque atome dans l'espace est accessible très précisément par des techniques expérimentales comme la diffractométrie par les rayons X : il s'agit, par conséquent, d'un excellent fondement pour nos calculs car notre degré de connaissances de ces structures est élevé. Du moins, à première vue....

En fait, les incertitudes expérimentales sont telles qu'en dépit de plus de 110 ans d'études, la composition et la structure exacte de certains composés définis sont encore soumises à changements : la dernière mise à jour du diagramme de phase a eu lieu, à notre connaissance, en 2013.

Nous avons trouvé intéressant de donner le diagramme de phase Si–Li au regard de l'historique de ces découvertes.

1.1.1. Études systématiques

Avant 1970, la recherche portant sur le diagramme de phase Li–Si était systématique et seulement motivée par son intérêt académique.

Des résultats notables ont été obtenus en 1955 par KLEMM et STRUCK [17]. La technique de calorimétrie différentielle à balayage leur a permis d'identifier deux composés définis en lieu et place du seul Li_6Si_2 identifié 50 ans plus tôt par MOISSAN : Li_2Si et Li_4Si . Cette technique n'a pas permis d'obtenir d'information structurale sur les matériaux obtenus.

Cette absence d'information a poussé Axel, Schäfer, Menges et Weiss à caractériser complètement ces phases par diffractométrie des rayons X. [18–20] En lieu et place des deux composés définis identifiés par KLEMM et STRUCK, ils

^{2.} Cette composition n'est plus considérée comme valide.

ont découvert cinq composés : $Li_{22}Si_5$, Li_7Si_2 et Li_2Si qu'ils ont pu caractériser [18–20] ainsi que $Li_{13}Si_7$ et $Li_{10}Si_3$ qu'ils ont seulement identifiés [19].

1.1.2. Études électrochimiques à haute température

En 1971, DEY a démontré qu'il était possible d'utiliser certains métaux (Sn, Pb, Al, Au, Pt, Zn, Cd, Ag, Mg, Ti, Cu et Ni) comme matériaux pour accumulateur aux ions lithium à haute température.³ [21]

Quelques années plus tard, LAI a publié spécifiquement à propos de l'électrode de silicium pour un usage comme électrode négative dans des accumulateurs à haute température. Il a insisté sur son faible coût, son abondance et sa capacité massique exceptionnelle. [22]

Ils ont tous les deux identifié par voltammétrie l'existence de 4 phases à hautes températures (~ 600 K). LAI a conclu que ces 4 phases correspondaient aux 4 phases identifiées plus tôt par AXEL, SCHÄFER, MENGES et WEISS (en abandonnant Li₁₀Si₃ qui n'a plus jamais été observée).

SHARMA et SEEFURTH ont reproduit, la même année, les expériences de LAI avec du matériel électrochimique plus précis. [23] Cela leur a permis d'établir un premier diagramme de phase en affinant la composition des quatre composés définis : $Li_{22}Si_5$, $Li_{15}Si_4$, $Li_{21}Si_8$ et Li_2Si .

1.1.3. Études DRX et RMN

La voltammétrie, qui ne donne aucune indication sur les structures, a le défaut d'être intrinsèquement peu précise pour obtenir des compositions : le système électrochimique est supposé homogène et les pertes d'électrons sont généralement ignorées.

Ces problèmes ont poussé SCHNERING et coll., en 1980, à utiliser la diffractométrie des rayons X pour caractériser plus précisément les composés définis obtenus par voie électrochimique à des températures supérieures à 600 K. [24, 25]

La phase précédemment identifiée comme Li_2Si s'est avérée être Li_7Si_3 . De même, $\text{Li}_{13}\text{Si}_7$ était en vérité $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$. [24, 25] Quant au $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, il a été

À cette époque, il n'était pas encore concevable d'utiliser le silicium comme matériau d'électrode à température ambiante.

identifié⁴ comme $Li_{13}Si_4$ en accord avec les résultats obtenus précédemment par Frank et coll. [26]

VAN DER MAREL, VINKE et VAN DER LUGT ont reproduit ces résultats et se sont servis de toutes les données disponibles pour établir un nouveau diagramme de phase en 1985. [27]

Enfin, en 1987, NESPER et coll. ont montré en utilisant des méthodes similaires que la structure $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ avait en réalité une légère sous-stœchiométrie en lithium et était en fait $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$. [28]

Окамото a assemblé les résultats de toutes les études effectuées depuis les années 1950 pour établir, en 1990, un nouveau diagramme de phase. [29] Dans sa discussion sur $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ (il n'a pas parlé des travaux sur $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$), Окамото a souligné l'observation répétée de $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ dans de multiples références dont [23]. Il a expliqué l'observation de cette phase par l'interaction avec des impuretés et par le manque d'exhaustivité de l'échantillonnage du diagramme.

1.1.4. Électrochimie à température ambiante

La possibilité d'utiliser le silicium comme électrode négative d'accumulateur pour un usage à température ambiante n'a vraiment été considérée qu'à la fin des années 1990 avec le développement des accumulateurs aux ions lithium. Parmi les nombreuses contributions généralement consacrées aux propriétés électrochimiques du silicium, celles de Obrovac et Christensen [4] (expériences *ex situ*) d'une part, et de HATCHARD et DAHN [30] (expériences *in situ*) d'autre part, sont les plus remarquables du point de vue de la caractérisation structurale :

- La phase de silicium lithiée Li_x Si est amorphe à température ambiante en début de lithiation.
- Cette phase Li_xSi cristallise en fin de lithiation électrochimique.
- La formule du composé cristallisé est $Li_{15}Si_4$ (et non $Li_{22}Si_5$).
- Il existe dans un domaine étendu à énergie potentielle constante en fin de lithiation indiquant la probable existence d'une sur-stœchiométrie en lithium : Li_{15+δ}Si₄.

Nous donnerons plus de détails sur le processus de lithiation dans la section 1.2 qui lui est dédiée.

^{4.} Le lecteur déjà familier des alliages Li_x Si aura sans doute reconnu cette composition particulière dont nous allons parler. Il faut garder à l'esprit que les alliages en question ont été générés à des températures où Li_{15} Si₄ n'a jamais été observée par ailleurs depuis (> 600 K).

Une phase haute-pression, LiSi, est identifiée en 1993 par EVERS et coll. [31] Elle a été incluse dans le diagramme de phase que OKAMOTO a mis à jour en 2009 [32] mais il n'a pas jugé bon d'y inclure le $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ du fait de sa métastabilité.

Au commencement de cette thèse, en 2011, 6 phases avaient donc été identifiées : $Li_{21}Si_5$, $Li_{15}Si_4$, $Li_{13}Si_4$, $Li_{12}Si_7$, Li_7Si_3 et la phase haute-pression LiSi.

1.1.5. Mises à jour récentes du diagramme de phase

En 2013, ZEILINGER et coll. ont remis à jour le diagramme de phase suite à de nouvelles caractérisations par analyse thermogravimétrique et par diffractométrie des rayons X. Ils ont identifié un nouveau composé défini à haute température : $\text{Li}_{4,11}$ Si ($\text{Li}_{16,42}$ Si₄) [33] et ont reconsidéré les structures de Li_{13} Si₄ [34] et Li_{21} Si₅ (cette dernière serait en fait Li_{17} Si₅) [35].

Concernant le $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, la différence majeure avec la structure de FRANK et coll. est l'existence d'un désordre sur un site de lithium avec la distinction d'un des sites occupés en deux sites distincts (mais d'occupations proches). Ce changement a permis d'obtenir un meilleur accord entre les diffractogrammes expérimentaux et ceux issus d'affinements.

De même, selon ce groupe, le composé stable défini le plus riche en lithium s'avérerait être $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$: ce résultat n'a rien de surprenant puisque des composés analogues ont déjà été obtenus comme $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ [36] ou $\text{Li}_{17}\text{Ge}_4$ (travaux non publiés [35]) par exemple. À notre connaissance, cette structure n'a cependant pas encore été confirmée par d'autres travaux.

Nous avons résumé le résultat de ces différentes études d'abord dans le tableau 1.1 pour l'aspect cristallographique avant de donner le diagramme de phase mis à jour dans la figure 1.1.

1.1.6. Plus de 110 ans de recherche plus tard

Nous voici plus de 110 ans après l'identification du premier alliage Li–Si caractérisé et à presque 50 ans des premières recherches modernes sur le sujet. Et pourtant, le diagramme de phase de Li–Si est régulièrement mis à jour.

Le perfectionnement du matériel et les avancées faites par les communautés de spectroscopies et de microscopies peuvent permettre d'expliquer ces changements, surtout dans le cas de la diffractométrie des rayons X où le lithium est trop léger pour fournir un signal adéquat.

Phase	x	Grp. d'espace	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Ref.	<i>T</i> (K)
Phases avérées (et variations)										
Si	0,00	Fd3m (227)	5,431(1)	5,431(1)	5,431(1)	90	90	90	[37]	293
LiSi	1,00	$I4_{1}/a$ (88)	9,3545(5)	9,3545(5)	5,7374(5)	90	90	90	[38]	293
$Li_{12}Si_7$	1,71	<i>Pnma</i> (62)	8,600(1)	19,755(3)	14,336(3)	90	90	90	[39]	290
$Li_{12}Si_7$	1,71	<i>Pnma</i> (62)	8,566(5)	19,701(9)	14,299(8)	90	90	90	[39]	140
Li ₇ Si ₃	2,33	<i>R</i> 3 <i>m</i> (116)	4,435	4,435	18,134	90	90	120	[40]	
$Li_{13}Si_4$	3,25	<i>Pbam</i> (55)	7,99(2)	15,21(3)	4,43(1)	90	90	90	[26]	290
$Li_{15}Si_4$	3,75	I43d (220)	10,6852(9)	10,6852(9)	10,6852(9)	90	90	90	[4]	
Li ₁₅ Si ₄	3,75	I43d (220)	10,777	10,777	10,777	90	90	90	[30]	
En attente	de con	firmation								
Li ₄ Si	4,00								[17]	
Li ₄₁₁ Si	4,11	<i>Cmcm</i> (63)	4,5246(2)	21,944(1)	13,2001(6)	90	90	90	[33]	100(2)
$Li_{21}Si_5$	4,20	F43m (216)	18,710(2)	18,710(2)	18,710(2)	90	90	90	[28]	293
$Li_{17}^{21}Si_4$	4,25	F43m (216)	18,6563(2)	18,6563(2)	18,6563(2)	90	90	90	[35]	123(2)
Obsolètes										
$Li_{13}Si_7$	1,86								[19]	
Li ₂ Si	2,00								[17]	
Li ₃ Si	3,00								[16]	
$Li_{10}Si_3$	3,33								[19]	
Li ₇ Si ₂	3,50	<i>Pbam</i> (55)	7,99(2)	15,21(3)	4,43(1)	90	90	90	[19]	
	4,40	F23 (196)	18,75	18,75	18,75	90	90	90	[20]	

Tableau 1.1. – Propriétés structurales expérimentales des composés définis identifiés à ce jour. (—) : données non reportées par les auteurs.



FIGURE 1.1. – Diagramme de phase Li–Si. Les données de base ont été compilées par Окамото [29, 32] (en noir). Nous les avons mis à jour avec les données de Zeilinger et coll. [33, 35] (en couleur).

Chapitre 1. Génération des modèles structuraux

Cependant il est dommage de constater le peu d'intérêt généralement porté à évaluer les incertitudes dans les travaux de caractérisation structurale. Nous expliquerons en détail les principes d'une estimation correcte des incertitudes dans l'annexe D.

Dans le cas présent, la connaissance de l'incertitude aurait pu nous permettre de dire si les deux valeurs de paramètres de maille obtenues pour « $Li_{15}Si_4$ » étaient significativement différentes l'une de l'autre ou si la synthèse de $Li_{15}Si_4$ était facilement reproductible ou cela nous aurait permis de donner une valeur de paramètre de maille représentative du cristal idéal au lieu de deux valeurs représentatives de produits de synthèses particulières.

Cela ne retire évidemment rien à la qualité du travail expérimental qui a été fourni, mais nous précisons seulement qu'une information de première importance manque pour aller encore plus loin dans la compréhension de ces systèmes. En outre, nous verrons qu'un problème se posera dans le chapitre 3 au moment où il faudra comparer nos valeurs calculées à l'expérience.

1.2. Mécanisme de lithiation du silicium dans un accumulateur aux ions lithium

Le mécanisme de lithiation d'électrodes négatives de silicium dans les accumulateurs aux ions lithium à température ambiante [1] a été résumé en 2013 par McDowell et coll. dans une revue des connaissances sur ce système. [41] Cette revue évoque les propriétés électrochimiques de l'électrode de silicium cristallin et amorphe, les changements de phase observés lors de la première lithiation, l'anisotropie du changement de volume du silicium cristallin et différents modèles de mécanismes de fracturation.

Nous ne voulons pas ici reprendre tous les points abordés dans cette revue : nous ne chercherons qu'à décrire les propriétés structurales des électrodes de silicium au cours du cycle électrochimique.

1.2.1. Principales régions de l'interface entre le silicium cristallin et l'alliage amorphe

Lors du processus de lithiation du silicium cristallin,⁵ nous distinguons 4 régions principales (du cœur du matériau vers sa surface) [42] :

- 1. un cœur de silicium cristallin,
- 2. une interphase de 1 nm d'épaisseur environ,
- 3. une couche d'alliage Li_x Si amorphe de composition presque constante,
- 4. une couche de surface composée d'alliages oxydés de composition variable.

Comme les régions de cœur de silicium cristallin et de surface oxydée sont peu intéressantes pour notre étude, nous n'allons décrire que l'interphase et la couche d'alliage.

1.2.2. L'interphase

La première lithiation du silicium cristallin à température ambiante suit un mécanisme biphasé : le lithium se dépose à la surface du silicium et entre, au niveau du front de lithiation, dans la structure par les saillies issues d'imperfections du matériau (microscopie électronique à transmission *in situ*). [42]

L'accès à l'explication et au détail de ce mécanisme par voie expérimentale est un véritable challenge. Ceci explique l'usage de la DFT dans [42] pour compléter les résultats expérimentaux : il s'avère qu'une fois entré dans les saillies, le lithium transfère une partie de ses électrons au silicium de sorte que les liaisons Si–Si s'affaiblissent.

Du fait des contraintes structurales engendrées par le lithium inséré⁶ et de la faiblesse des liaisons Si–Si, la couche de silicium la plus externe se détache partiellement. Ce décollement partiel laisse un espace vide suffisamment grand pour permettre à d'autres atomes de lithium d'entrer et de poursuivre l'épluchage de la couche.

Ce mécanisme d'épluchage est illustré dans la figure 1.2 : il a été confirmé

^{5.} Il s'agit nécessairement d'une première lithiation puisque le silicium s'amorphise ensuite à la première délithiation.

^{6.} Le mécanisme de réaction du lithium et du silicium est bien un mécanisme d'alliage, l'insertion se comprend ici comme le déplacement d'un atome de lithium dans la structure prédéfinie de silicium.



FIGURE 1.2. – Mécanisme d'épluchage des couches du silicium cristallin : l'interface est séparée en 4 régions principales (voir la section 1.2.1). Des défauts de surface permettent à des atomes de lithium d'entrer dans la structure de silicium cristallin. Une partie de la charge du lithium est transférée au silicium ce qui affaiblit les liaisons Si–Si à proximité et provoque le décollement de couches de silicium (voir inserts). Ce décollement permet à d'autres atomes de lithium d'entrer pour continuer l'épluchage de la couche. par d'autres modèles ab initio. [43-45]

Très récemment, KIM et coll. [46] ont montré comment la dynamique moléculaire classique pouvait être utilisée de manière presque non-paramétrée pour obtenir une lithiation impressionnante⁷ de par son réalisme (~ 5000 atomes) et sa durée (~ 200 ps) : les régions obtenues correspondent presque parfaitement aux régions décrites dans [42] et l'effet de transfert de charge est bien visible. Ces études de simulation de dynamique moléculaire classique⁸ ont pu être réalisées grâce au développement d'un nouveau champ de force réactif (ReaxFF) de FAN et coll. [47]

Selon ce modèle, le lithium diffuserait dans les sites tétraédriques du silicium cristallin (site d'insertion le plus probable selon [48–51]) où ils resteraient jusqu'à ce que le front d'épluchage les rejoigne. Selon les auteurs, l'épaisseur de l'interphase est dépendante de l'orientation cristallographique mais demeure de l'ordre de 1 nm. Ils ont obtenu une bonne corrélation avec les données expérimentales.

À y regarder de plus près cependant, il existe des différences manifestes entre ce modèle et les données expérimentales : le mécanisme d'épluchage expérimental est complètement absent, l'épaisseur de l'interphase semble être imposée par la durée de simulation (bien que la vitesse de progression du front de lithiation soit corrélée aux valeurs expérimentales) et la déformation de l'interphase qui est pourtant très visible dans [42] est presque inexistante dans ce modèle de dynamique moléculaire.

L'activation thermique à 1200 K nécessaire pour le processus étudié par dynamique moléculaire pourrait expliquer le décollement anarchique du silicium ou la croissance apparemment sans fin de l'interphase. L'absence de contraintes pourrait s'expliquer par la méthode de calcul d'une part : l'interface est libre de s'étendre; et par les hautes températures de simulation d'autre part : la grande mobilité des atomes permet de relâcher rapidement toutes les contraintes.

1.2.3. La couche d'alliage amorphe

La couche d'alliage Li_x Si est une couche amorphe pendant toute la durée du processus de lithiation [52–54] dont la composition est généralement considérée constante. En fait, l'amplitude de variation de la composition n'a jamais

^{7.} À comparer à ~ 100 atomes et ~ 10 ps en DFT.

^{8.} Par opposition à *ab initio*.

été évaluée avec précision : elle est toutefois probablement très faible (voir dans la liste ci-après).

La détermination de cette composition d'alliage a été entreprise dans quatre références principales :

- Par mesures électrochimiques, Liмтноngkul et coll. ont trouvé Li_{2,17}Si. [53]
- 2. LI et DAHN ont eux-mêmes trouvé par les mêmes méthodes Li_{3,5(2)}Si [54].
- 3. Par estimation de l'énergie du plasmon obtenu par spectrométrie de perte d'énergie des électrons, DANET et coll. ont obtenu Li_{2.9(3)}Si [55].
- 4. Par la même méthode, Donatien ROBERT a obtenu Li_{2.4}Si dans sa thèse.

L'absence d'estimation systématique d'erreurs nous empêche de discuter utilement de ces résultats : à titre d'exemple, en considérant que ces 4 mesures sont représentatives de la même grandeur, il existe une chance sur deux que la valeur vraie soit contenue entre 2,2 et 3,1 et, bien sûr, une chance sur deux qu'elle ne le soit pas (voir l'annexe D).

Le caractère amorphe de cette phase est expliqué par la faible mobilité des atomes à température ambiante : la probabilité de cristalliser est déjà faible, mais en plus, une amorphisation complète serait nécessaire pour passer d'un composé défini à l'autre. Au final, aucune cristallisation n'est constatée. [53]

La phase amorphe obtenue par KIM et coll. [46] dans leur modèle de dynamique moléculaire classique est de composition similaire à Li_4Si . Or une telle composition, plus riche en lithium que $Li_{15}Si_4$ n'est pas observée expérimentalement. Ceci confirme en fait que toute la physique n'est certainement pas entièrement décrite avec les champs de force ReaxFF qu'ils ont utilisés.

LI et DAHN ont publié un diagramme de phase en fonction de la quantité de lithium dans l'électrode qui est souvent repris. [54] Nous trouvons cependant que ce diagramme est trop simpliste car il néglige l'interphase et les gradients de concentration de silicium à proximité de l'interphase.

1.2.4. Directions privilégiées de lithiation du silicium cristallin

Il existe des directions privilégiées de lithiation : $\langle 110 \rangle$ et $\langle 112 \rangle$. Ce phénomène a été observé dans des nanofils de silicium [56] ainsi que dans des grains micrométriques [57]. L'explication donnée est que ces directions sont favorables au phénomène d'épluchage : dans le cas de la direction non-privilégiée

1.2. Mécanisme de lithiation du silicium dans un accumulateur

(111) l'épluchage devrait avoir lieu orthogonalement au front de phase moyen ce qui n'est pas le cas pour les directions favorisées.

KIM et coll. ont observé des directions privilégiées de lithiation mais la diffusion ne s'opère pas parallèlement à des plans particuliers ce qui confirme que le mécanisme d'épluchage n'est pas parfaitement décrit dans ce modèle de dynamique moléculaire classique. [46]

Une autre simulation, la seule à notre connaissance portant sur un amas d'atomes de silicium isolé, a été publiée par OKAMOTO. [58] Ses calculs, fondés sur la dynamique moléculaire *ab initio*, confirment qu'il existe des directions de diffusion privilégiées expliquant la morphologie de grains et fils de silicium observés au microscope lors de leur lithiation.

1.2.5. Première lithiation du silicium amorphe

Si la première lithiation du silicium cristallin a été beaucoup étudiée, celle du silicium amorphe n'a réellement reçu d'intérêt que récemment de la part des chercheurs.

Jusqu'au début des années 2010, la diffusion simple était le mécanisme privilégié pour décrire la lithiation dans du silicium amorphe. McDowell et coll. ont cependant montré qu'il existait aussi un mécanisme biphasé lors de la première lithiation d'électrodes de silicium amorphe [57] mais sans, bien évidemment, aucune direction de lithiation privilégiée. Le biphasage a été expliqué par la difficulté de briser les liaisons Si–Si.

Cette difficulté semble disparaitre une fois que le silicium a subi un cycle complet de lithiation-délithiation ce qui semble impliquer que les lithiations subséquentes s'effectuent par simple diffusion.

Selon McDowell et coll. cela s'explique par la persistance d'une certaine quantité de lithium dans la structure : la délithiation ne serait alors jamais complète. Cette remarque n'a cependant pas été confirmée par les expériences de RMN du solide. [59, 60] Ainsi, s'il reste du lithium dans la structure, sa concentration est inférieure à la limite de détection en RMN.

Toutefois, comme le remarquent aussi McDowELL et coll. les grains de silicium amorphe sont moins denses après avoir effectué un premier cycle de lithiation-délithiation : le silicium se retrouverait figé dans une configuration dans laquelle la distance Si–Si moyenne est plus grande qu'avant cyclage. Ces plus grandes distances correspondent à des liaisons plus faibles qui pourraient faciliter la diffusion du lithium.

Nous proposerons, dans la section 1.7.7, une explication alternative s'appuyant sur les énergies de formation des phases pour expliquer la disparition du biphasage lors des étapes de lithiation électrochimique subséquents.

Une autre hypothèse serait que le silicium originellement considéré comme amorphe présenterait un certain ordre à courte distance, le cycle de lithiationdélithiation conduisant à une structure encore moins ordonnée.

1.2.6. Mécanismes de délithiation

Lors de la première délithiation, la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ cristallisée coexiste avec une nouvelle phase amorphe de composition supposée constante : $\text{Li}_{<2,0}\text{Si}$. [54] La majoration en nombre de lithium a été fournie par les auteurs eux-mêmes.

Dans sa thèse, Magali GAUTHIER [61] a confirmé ce biphasage par mesure de spectroscopie par perte d'énergie des électrons et ses données semblent aller dans le sens de cette majoration avec une composition affinée de cette phase : $Li_{20(3)}Si$ (incertitude à 63 % de confiance).

1.2.7. Mécanismes de lithiation-délithiation ultérieurs

Les accumulateurs à base de silicium sont rechargeables. Cela signifie que l'électrode négative faite de silicium devra subir de nombreux cycles de charge et de décharge électrochimique. Ceci explique que nous nous intéressions aux mécanismes de lithiation-délithiation ultérieurs.

Aucun biphasage n'est plus observé [57], ce qui peut s'expliquer par le caractère amorphe du silicium : le silicium ne retrouve pas son caractère cristallin après le premier cycle de lithiation–délithiation. Les grains de silicium observés sont alors plus volumineux par rapport aux grains originaux.

Il est tout de même possible de différentier quatre étapes dans ces cycles ultérieurs comme l'ont fait OGATA et coll. [62] Nous n'avons pas reporté ces étapes ici du fait du peu d'intérêt qu'elles présentent pour cette thèse.

Cette étude fait écho à une précédente étude de RMN dans laquelle l'existence de ces étapes n'était que supposée. [60] Ces études confirment la possibilité d'une légère surlithiation de $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ à la toute fin du processus comme l'avaient observé HATCHARD et DAHN. [30]

1.2.8. Aspect cinétique de la réaction de lithiation

Comme nous l'avons dit, les sites d'insertion les plus favorables du lithium dans le silicium cristallin sont les sites tétraédriques. [48–51] Il était donc naturel de chercher à estimer les énergies de barrière par déplacement à partir et vers ces sites. La technique qui a été retenue dans chacune de ces publications est la méthode dite de la *nudged elastic band* : elle permet d'estimer le déplacement optimal générant l'énergie de barrière la plus faible entre deux sites.

Il est ressorti de ces études que l'énergie de barrière la plus faible entre deux sites du silicium cristallin était de l'ordre de 0,5 eV–0,6 eV. Dans le cas d'un processus activé par la température, la probabilité de saut d'une telle barrière à température ambiante est $e^{\frac{\Delta E}{k_B T}}$ (voir [63]) avec $\Delta E = 0,5$ eV et $k_B T = 0,025$ eV ce qui permet de trouver une probabilité de une sur 251 millions. Elle augmente à une sur 126 à 1200 K.

Ceci met en exergue un problème fondamental : la lithiation du silicium est très lente à température ambiante. Cela a poussé d'autres chercheurs à augmenter la température de leurs simulations afin d'accélérer la diffusion au détriment de la qualité des structures obtenues : une structure métastable à 300 K n'ayant aucune raison d'être métastable à 1200 K. Il n'y a donc aucune garantie qu'une structure simulée par dynamique moléculaire à 1200 K soit représentative de la structure réelle à 300 K.

Ce problème va nous pousser à développer une nouvelle approche de création d'interfaces dans la section 1.5 permettant d'accélérer le processus de création d'interfaces tout en restant à des températures de dynamique proches de l'ambiante.

1.3. Principes généraux de l'application de la DFT à l'élaboration de structures

Comme nous l'avons vu dans la section 1.1, la plupart des structures expérimentales présentes dans le système réel ne sont pas clairement caractérisées. Dans les interfaces expérimentales, seules $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ et *c*-Si sont connues. Le reste est amorphe ou est constitué de gradients de composition qui ne peuvent pas être aussi bien représentés et encore moins pleinement caractérisés.

Il faut donc se tourner vers d'autres techniques, comme les calculs DFT, pour les élaborer. La démarche première dans un calcul DFT est d'obtenir la structure électronique de structures atomiques figées : cela n'a rien à voir avec une démarche d'élaboration de nouvelles structures. Le but de cette section est donc d'exposer les grands principes qui vont permettre de comprendre comment utiliser la DFT avec pour objectif d'élaborer de nouvelles structures.

1.3.1. Notion d'espace des configurations

L'espace des configurations est l'ensemble des positions possibles que le système physique d'intérêt peut atteindre : dans notre cas, il s'agit de toutes les positions relatives des atomes dans notre boîte de simulation (périodique ou non).

À chaque point de cet espace (c'est-à-dire pour chaque ensemble de positions atomiques), il est possible de calculer des grandeurs par le biais de la DFT. La grandeur principale qui nous intéresse est l'énergie totale du système : l'ensemble de ces énergies associées à l'ensemble des configurations est appelé surface d'énergie potentielle.

Par exemple, dans le cas où il n'y a que deux atomes dans la boîte de calcul, l'espace des configurations peut être projeté dans la seule distance d entre ces atomes. Pour chaque distance d, nous pouvons calculer une énergie totale E du système. La figure 1.3 est une illustration de la surface d'énergie potentielle qui a été obtenue de cette façon.

Par définition, la configuration la plus stable est la configuration de plus faible énergie. Dans notre illustration, cela correspond à d = 0.74 Å. Cette configuration la plus stable est celle qui a le plus de chances d'exister si le système n'est pas bloqué dans un état métastable.

Créer de nouvelles structures par des méthodes *ab initio* comme la DFT revient donc généralement à explorer la surface d'énergie potentielle afin de trouver les configurations d'énergies les plus basses.

L'exploration exhaustive de la surface d'énergie potentielle est impossible pour deux raisons :

- un échantillonnage complet de l'espace est lent (espace à 3N-dimensions décrivant N atomes);
- et cet échantillonnage doit toujours être affiné pour s'assurer de bien avoir atteint le fond du puits de d'énergie potentielle courant.

Deux classes d'algorithmes ont été développées pour atténuer ces limitations : les algorithmes de recherche du *minimum global d'énergie* et ceux permettant



FIGURE 1.3. – Exemple de surface d'énergie potentielle pour un couple d'atomes à distance *d*. Cet exemple est neutre : il n'est lié d'aucune façon aux systèmes qui nous intéressent.

d'atteindre le minimum local d'énergie.

Ces deux familles d'algorithmes sont illustrées dans la figure 1.4 : à partir d'une configuration de départ donnée, deux nouvelles configurations sont obtenues. L'une correspond au fond du puits d'énergie potentielle courant (minimum local) alors que l'autre est située au fond du puits d'énergie potentielle le plus profond en dépit de l'existence d'une barrière d'énergie (minimum global).

1.3.2. Recherche du minimum global d'énergie

Parmi les algorithmes ayant pour vocation la recherche du *minimum global d'énergie* citons la plupart des techniques issues de la dynamique moléculaire (résolution de la seconde équation de NEWTON appliquée aux forces interatomiques couplée à l'équation de LAGRANGE pour la prise en compte des vitesses) [64], le *basin hopping* et le *minima hopping* [65, 66] ou le recuit simulé [67]. L'efficacité de ces algorithmes provient du choix du critère de minimisation (forces interatomiques généralement corrélées à l'énergie interne). Cela permet de prédire les déplacements les plus probables à moindre coût et d'éviter les configurations très hautes en énergie. D'autres algorithmes comme ceux de type MONTE-CARLO sont aussi souvent utilisés pour explorer l'espace

Chapitre 1. Génération des modèles structuraux



FIGURE 1.4. – Exemple de surface d'énergie potentielle (fictive) pour un couple d'atomes à distance *d*. Distinction entre minima global et local d'énergie.

des configurations par ajout, suppression, déplacement ou substitution plus ou moins aléatoire d'atomes. [68, 69]

Précisons que si ces algorithmes ont pour vocation d'explorer largement l'espace des configurations, ils ne garantissent absolument pas que le minimum d'énergie interne a certainement été atteint à un moment donné.

Dans le cas des algorithmes dérivés de la dynamique moléculaire, la température de simulation permet de contrôler indirectement la hauteur des barrières d'énergies qui peuvent être franchies : si la température est élevée, les réactions simulées auront lieu plus rapidement ; dans le même temps, certaines barrières, qui n'auraient jamais pu être franchies à température ambiante, le seront à haute température ce qui pose le problème du réalisme des structures obtenues.

En principe, les algorithmes comme le *basin hopping* et le *minima hopping*, issus de la dynamique moléculaire, peuvent présenter les avantages d'une activation en température tout en empêchant le franchissement de multiples barrières.

1.3.3. Recherche du minimum local d'énergie

Dans la catégorie de recherche des minima locaux d'énergie, il existe trois grands types d'algorithmes. D'abord les newtoniens, dont font partie MDMin et FIRE [70] : il s'agit de résoudre la seconde équation de NEWTON appliquée aux forces interatomiques mais sans prendre en compte la vitesse de déplacement. Ensuite les quasi-newtoniens, comme BFGS, BFGSLineSearch ou la méthode de PULAY [71-74] : même principe que les algorithmes newtoniens, mais sans calcul explicite de la matrice hessienne. Et enfin, la méthode des gradients conjugués [75] qui ne nécessite que le calcul de la matrice jacobienne mais ne fonctionne bien que lorsque le puits d'énergie potentielle a une forme quadratique.

Comme la température n'intervient pas dans ces méthodes, ces relaxations ne peuvent se faire qu'à l'état fondamental, d'où la désignation de *relaxation à* 0 K qui est parfois utilisée pour qualifier ce type d'algorithmes.

Généralement, une méthode de recherche du minimum global d'énergie est utilisée en premier. Une fois qu'une structure adéquate est obtenue, les positions atomiques sont relaxées avec un algorithme newtonien ou quasi-newtonien et les gradients conjugués sont utilisés pour terminer à proximité du fond du puits d'énergie potentielle (topologie quadratique).

1.3.4. Ensembles statistiques

D'un point de vue de la DFT, il existe donc deux catégories d'algorithmes pour obtenir des structures stables. Cependant, rien ne garantit que ces structures soient réalistes : nous avons clairement montré dans la section 1.2.1 qu'un composé amorphe métastable était observé tout le long de la lithiation. L'objectif n'est donc pas de trouver la structure thermodynamiquement la plus stable mais de suivre la réaction pour obtenir ces structures métastables.

D'autre part, l'épluchage constaté (toujours dans la section 1.2.1) est nécessairement le fruit de contraintes locales non-nulles. L'usage des simples algorithmes de recherche de minimum d'énergie local n'est donc pas suffisant.

L'idée serait donc de guider la réaction, de donner au programme des réactifs et de simuler la réaction elle-même. Cela aurait le double avantage de grandement limiter la partie de l'espace des configurations à explorer et de s'assurer, par une prise en compte correcte de la physique, que les structures obtenues sont similaires au système réel que nous voulons représenter.

Pour modéliser un système réel, certaines grandeurs thermodynamiques doivent être préservées comme le nombre d'atomes (N), l'énergie totale (E), le volume (V), la pression (P) ou la température instantanée (T). Mais toutes ne peuvent être contraintes en même temps du fait des relations qui existent entre elles. Ainsi, le choix de contraindre telle ou telle grandeur nous imposera de travailler dans des ensembles statistiques différents.

Il en existe 4 principaux :

- 1. L'ensemble *microcanonique* (ou NVE) : il s'agit de l'ensemble à partir duquel le *postulat fondamental de la physique statistique* est défini. L'utilisation de la seconde loi de NEWTON permet en effet d'effectuer des simulations préservant le nombre d'atomes (N), le volume (V) et l'énergie totale (E) du système. Il s'agit de l'ensemble qui sert de fondement à toutes les méthodes de dynamique moléculaire et à certaines méthodes de type MONTE-CARLO. Cet accès direct à l'énergie, connaissant sa distribution, permet de définir un ensemble de micro-états ayant la même probabilité d'existence (ils ont la même énergie totale). [76, 77]
- 2. L'ensemble *canonique* (ou NVT) : cette fois-ci, la température instantanée T du système est amenée à varier autour d'une température de référence selon une distribution de valeurs adéquate (distribution de BOLTZMANN généralement) grâce à un thermostat. Il en existe cinq principaux : le thermostat gaussien, le thermostat de BERENDSEN [78, 79], le thermostat de LANGEVIN [80], le thermostat d'ANDERSON et le thermostat de NOSÉ-HOOVER [81, 82].
- 3. L'ensemble *isotherme-isobare* (ou *NPT*) : il est construit à partir de l'ensemble canonique afin de fixer la pression (*P*) en lieu et place du volume. Cet ensemble est souvent implémenté par une combinaison d'un thermostat de Nosé-Hoover et de la méthode PARRINELLO-RHAMAN. [83, 84]
- 4. L'ensemble *grand-canonique*. Limité aux particules indiscernables. Peu utile dans notre cas.

L'ensemble canonique est l'ensemble qui nous intéresse puisque dans notre système, le nombre de particules, le volume et la température ne sont pas amenés à varier lors d'une itération.

La notion d'ensemble statistique est très souvent associée à la notion de dynamique moléculaire. Nous souhaitons insister sur le fait qu'il s'agit d'un raccourci : seul importe l'ensemble représenté. Ainsi, la plupart des algorithmes de dynamique moléculaire ne permettent pas de travailler dans l'ensemble canonique tandis que d'autres algorithmes, de type MONTE-CARLO notamment, permettent de correctement représenter cet ensemble.

1.4. Élaboration de structures massives amorphes par recuit simulé

Nous disposons de structures cristallines et nous pouvons simuler une augmentation de température : nous allons élaborer des structures amorphes à partir des structures cristallines en nous servant de la technique dite du *recuit simulé*, c'est-à-dire que nous allons simuler la liquéfaction des structures cristallines et faire des trempes pour obtenir des structures amorphes. Nous avons décidé d'utiliser, sauf mention contraire, les structures cristallines publiées par CHEVRIER et coll. [51] comme structures de départ. Elles ont été optimisées au niveau LDA (*local-density approximation* [85–89]) et sont facilement accessibles pour qui voudrait reproduire ces résultats.

Une fois que nous aurons ces structures, nous serons confrontés à un premier problème : rien n'indique qu'elles soient bel et bien amorphes. Nous calculerons donc la fonction de distribution radiale des distances interatomiques pour démontrer que ces structures sont bien toutes amorphes. Dans un second temps, nous devrons démontrer que les structures de même composition que nous avons obtenues sont significativement différentes les unes des autres. En fait, rien n'indique qu'elles soient similaires non plus, mais l'interprétation de résultats du chapitre 2 est impossible si nous n'avons pas montré qu'en dépit de toutes les opérations de translation et de rotation possibles (nous somme dans le cas 3D-périodique), aucune ne permet d'obtenir des structures identiques.

Nous utiliserons deux descripteurs pour nous permettre de quantifier les différences entre deux structures : un majorant de ces différences et un minorant. Nous verrons que nous parviendrons à démontrer que 7 structures de silicium amorphe sur les 13 générées sont significativement différentes.

Par simplicité, nous nous focaliserons d'abord exclusivement sur les résultats obtenus pour le silicium avant de présenter les résultats sur le reste des alliages.

1.4.1. Protocoles d'amorphisation appliqués au silicium

La méthode que nous avons utilisée s'inspire largement de la procédure développée par JAROLIMEK et coll. [90] Nous l'avons utilisée sur une structure de silicium cristalline contenant $2 \times 2 \times 2$ mailles conventionnelles de silicium, soit 64 atomes avec un paramètre de maille a = 10,862 Å. Il s'agit du nombre d'atomes le plus faible qui permette de reproduire acceptablement la fonction

de distribution des paires expérimentales du silicium amorphe selon JAROLIMEK et coll.

Pour les calculs, nous avons utilisé VASP avec un pseudopotentiel n'incluant pas d'états de semi-cœurs, une énergie de coupure de 240 eV et un seul point k (Γ). La description de l'ensemble canonique a été assurée par l'usage d'un thermostat de Nosé-Hoover dans une procédure de dynamique moléculaire avec un pas de temps de 2 fs (cf. section 1.3.4, p. 21).

La position initiale des atomes a été aléatoirement modifiée dans une gamme de $0 \text{ Å}-5 \times 10^{-4} \text{ Å}$ par coordonnée et par atome⁹ de sorte à faciliter l'augmentation de température en cassant franchement la symétrie originelle.

La structure a ensuite été stabilisée à 2200 K pendant 6 ps ce qui correspond à un déplacement quadratique moyen par atome dont la racine est 11,06(8) Å, soit un peu plus que la longueur de la boîte de calcul.

Une représentation schématique des 13 procédures que nous avons choisies est reportée dans la figure 1.5. Elles sont similaires à celles publiées par JARO-LIMEK et coll. [90]

En fin de protocole, nous avons laissé les structures se thermaliser pendant 0,5 ps à 300 K avant d'effectuer une relaxation à 0 K (voir section 1.3.2). Comme ces structures sont supposées être amorphes, un unique point k devrait être suffisant dans tous nos calculs. Cependant, une véritable structure amorphe est impossible à représenter dans la mémoire d'un ordinateur : elle est infinie et ne doit pas comporter d'ordre.

Cet écart entre le système idéal et le système simulé explique que nous ayons tout de même besoin d'utiliser plusieurs points k pour atteindre une précision suffisante sur certaines grandeurs. Par exemple, nous avons dû utiliser $6 \times 6 \times 6$ points k dans la première zone complète de BRILLOUIN et augmenter l'énergie de coupure à 350 eV pour ne plus observer de changements structuraux notables (inférieurs à 1×10^{-6} Å par atome).

Il faudrait encore augmenter la taille de la boîte de calcul pour pouvoir réduire le nombre de points et garder la même précision. Mais augmenter le nombre d'atomes coûte cher. Heureusement, comme nous le verrons dans le chapitre 2, la taille de boîte choisie est suffisante au regard de la grandeur qui nous intéresse réellement : le spectre de perte d'énergie de électrons.

^{9.} Cette gamme est négligeable devant les distances interatomiques (2,352(1) Å à 0 K) mais elle est suffisamment grande pour être prise en compte par VASP lors de la détermination des opérations de symétrie $(10^{-4} \text{ Å par défaut})$.



FIGURE 1.5. – Protocoles utilisés pour les recuits de silicium cristallin. À 2200 K, le silicium était clairement dans un état liquide. Les paliers à 780 K permettent d'accélérer la relaxation des zones les plus contraintes par la dynamique moléculaire. L'énergie de coupure utilisée était de 350 eV avec un seul point k (Γ).

Nous fournissons des illustrations des structures obtenues par recuit simulé dans la figure 1.6. Celles-ci permettent de constater l'effet de l'amorphisation sur la structure initiale et d'observer qu'il existe des groupes de structures qui semblent très similaires les unes des autres (f–h, i–k et l–n). Nous allons maintenant estimer le degré d'amorphisation et le degré de similitude entre ces structures.

1.4.2. Estimation du degré d'amorphisation des structures

Le but de la méthode du recuit simulé est de générer des structures amorphes. Nous devons le vérifier.

Le critère que nous avons employé est la fonction de distribution radiale des distances interatomiques :

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{V}{4\pi r^2 N_{\alpha} N_{\beta}} \left\langle \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \sum_{j=1}^{N_{\beta}} \delta(r - |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right\rangle$$


(a) Structure cristalline initiale.





(f) Index 2



(i) Index 6





(b) Trempe instantanée (index o).



FIGURE 1.6. – Structures de silicium amorphes obtenues par recuit simulé d'une structure cristalline de silicium contenant 64 atomes. Chacune de ces 13 structures a été obtenue en utilisant chacun des 13 protocoles de refroidissement illustrés dans la figure 1.5. Les couleurs correspondent à celles de la figure 1.8 et les index à ceux du tableau 1.2.

où N est le nombre de particules; V, le volume de la maille et $\langle \cdot \rangle$, la valeur moyenne des composantes.

Comme le nombre d'atomes par maille est fini, une approximation habituelle est de remplacer le symbole de DIRAC par une fenêtre de largeur non nulle : il s'agit alors d'un calcul d'histogramme (à fenêtre fixe ou mouvante).

L'histogramme n'est cependant pas une méthode très efficace d'estimation de la densité de distribution des distances interatomiques. Il existe d'autres méthodes bien plus adaptées comme l'estimation par noyau K des N distances d_i sur une grille de distances **d** :

$$\hat{f}_h(\mathbf{d}) = \frac{1}{Nh} \sum_{i=1}^N K\left(\frac{d_i - \mathbf{d}}{h}\right).$$

Habituellement, ce noyau est pris gaussien et cette technique est alors connue sous le nom anglais de *Gaussian kernel density estimation* :

$$K(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}X^2}.$$

Pour correctement normaliser cette expression dans le calcul de $g_{\alpha\beta}(r)$, il faut en réalité calculer $N \times \hat{f}_h(\mathbf{d})$.

La bande passante h (équivalent à la largeur de fenêtre dans un histogramme) est soit déterminée arbitrairement soit en utilisant une des règles préétablies. [91] Nous avons utilisé la règle de SILVERMAN qui permet d'obtenir l'estimation de distribution optimale quand la distribution vraie est normale. L'ensemble de g(r) obtenu a été reporté dans la figure 1.7.

Pour toutes les structures, le pic correspondant aux premiers voisins culmine aux alentours de 2,37(5) Å. Le second pic est situé aux alentours de 3,80(6) Å. Ces valeurs sont en total accord avec les calculs et les mesures précédentes sur le silicium amorphe. [90, 92, 93]

JAROLIMEK et coll. ont observé une corrélation entre l'intensité du premier pic et la vitesse de refroidissement : plus le système a le temps de refroidir, plus le système s'ordonne et plus le premier pic est fin et grand.

Les données de la figure 1.8 (et plus généralement les courbes de la figure 1.7) ne semblent pas corroborer ces résultats alors que nos protocoles sont très similaires aux leurs.

Ceci est une fois de plus l'illustration involontaire de l'importance de l'estimation des incertitudes : nous ne pouvons pas comparer nos résultats, nous

Chapitre 1. Génération des modèles structuraux



(a) Fonctions de distribution radiale pour chacune des 13 structures générées par recuit simulé (dynamique moléculaire).



- (b) Fonction de distribution radiale globale des structures amorphes comparée à celle du silicium cristallin.
- FIGURE 1.7. Fonction de distribution radiale des distances g(r) pour chacune des structures générées et fonction de distribution radiale totale prenant en compte toutes les distances calculées.



1.4. Élaboration de structures amorphes par recuit simulé

FIGURE 1.8. – Intensité du pic des premiers voisins de la figure 1.7. Les groupes de 3 couleurs correspondent aux protocoles ayant subi le même plateau de refroidissement (correspondant aux groupes visibles dans la figure 1.10a). Il ressort qu'il n'existe pas de tendance générale.

ne pouvons pas déceler des différences de protocoles *a posteriori*, nous ne pouvons pas dire si la corrélation observée par JAROLIMEK et coll. est le fruit du hasard ou un résultat important, nous ne pouvons même pas affirmer que les résultats que nous avons obtenus contredisent ceux de JAROLIMEK et coll. car peut-être qu'en répétant plusieurs fois les mêmes protocoles, nous obtiendrions des résultats similaires.

En outre, nos propres tests ont montré de manière très claire que l'énergie de coupure de 200 eV utilisée par JAROLIMEK et coll. est trop faible pour correctement représenter les interactions Li–Si : ceci explique que nous ayons utilisé une énergie de coupure de 240 eV dans l'étape de dynamique, puis de 350 eV pour la relaxation finale à 0 K.

Finalement, les fonctions de distribution radiales que nous avons obtenues sont très semblables; à tel point qu'il nous semble nécessaire de démontrer qu'en dépit de cela, les structures que nous avons obtenues sont bel et bien différentes les unes des autres.

1.4.3. Détermination d'un estimateur des similarités structurales

Nous montrerons dans le chapitre 2 que du point de vue de la perte d'énergie des électrons, les 13 structures de silicium amorphe que nous venons d'obtenir se comportent de la même façon. Il est donc nécessaire de démontrer sans doute possible que ces structures sont différentes les unes des autres. Le problème est qu'il n'existe pas vraiment de critère chiffré largement utilisé dans les publications pour quantifier le degré de similarité entre une paire de structures.

Pour éviter de briser la dynamique de lecture, nous avons décidé de mettre la majeure partie du développement des critères que nous utiliserons dans l'annexe A pour nous focaliser ici sur les résultats principaux.

En résumé, en générant deux structures A et B à partir d'une structure initiale dont les atomes sont indexés comme nous l'illustrons dans la figure 1.9, à chaque atome a_i de la structure A est associé un atome b_j de la structure Bpour former des couples $(a_i; b_j)$.

Même si les atomes de chaque couple ne font pas partie de la même structure, il est possible de calculer les distances entre les atomes de chaque couple en les considérant dans la même boîte (voir l'illustration de la figure 1.9b). Cette distance va constituer notre estimateur de degré de similarité.

Cependant nous ne sommes pas intéressés aux distances entre n'importe quel couple d'atomes : de manière optimale, il faudrait trouver les N couples uniques liant les N atomes a_i aux N atomes b_j de sorte que la somme des distances soit minimale. Dans les faits, cet objectif ne peut être atteint du fait de la complexité algorithmique. À la place, nous allons procéder par encadrement et donc calculer deux estimateurs, un minorant et un majorant.

Concernant le minorant, nous allons associer chaque atome a_i à l'atome b_j le plus proche pour constituer les couples. Le problème de cet estimateur est que plusieurs a_i peuvent être associés au même b_j (surjectivité). La somme des distances obtenues de cette façon sera donc nécessairement plus petite que celle de l'estimateur optimal. Cet algorithme sera donc nommé *minorant* des distances optimales.

À l'inverse, concernant le majorant, nous connaissons une bijection, c'est-àdire un ensemble de couple $(a_i; b_j)$ contenant chaque atome de chaque structure une seule fois : l'ordre des atomes est gardé d'une étape de dynamique moléculaire à l'autre de sorte que l'atome a_i dans la structure A correspond à b_i dans la structure B. Cette bijection n'offre aucune garantie d'optimalité.



(a) Structure fictive initiale.

(b) Structures A (disques) et B (cercles).



(c) Illustration des deux estimateurs.

FIGURE 1.9. – Exemple simplifié de structures. La maille initiale contient 4 atomes identifiés de manière unique (a). Un couple de nouvelles structures, A et B sont obtenues à partir de la première en utilisant des protocoles différents de dynamique moléculaire (b). Elles sont superposées au sein de la même maille pour mieux visualiser les différences structurales et calculer les distances qui nous serviront d'estimateurs (c). Les mouvements des atomes ont été suivis de sorte que chacun des atomes soit associé aux mêmes identifiants de la maille d'origine.

Tableau 1.2. – Index des structures et descriptions du protocole de dynamique moléculaire qu'elles ont suivi (cf. section 1.4.1).

Index	Description					
0	Refroidissement instantané.					
1	Refroidissement le plus rapide (à $3,39 \text{ K ps}^{-1}$).					
2-4	Refroidissement le plus rapide, puis plateau de 2 ps à 780 K puis					
	descente du plus rapide au plus lent.					
5	Refroidissement intermédiaire (à $0,16 \mathrm{K ps^{-1}}$).					
6-8	Refroidissement intermédiaire, puis plateau puis descente du plus					
	rapide au plus lent.					
9	Refroidissement le plus lent (à $0,016 \mathrm{K ps^{-1}}$).					
10-12	Refroidissement le plus lent, puis plateau puis descente du plus					
	rapide au plus lent.					

Elle correspond donc au mieux à l'estimateur optimal et au pire, à une surestimation de cet estimateur. Voilà pourquoi cet algorithme sera nommé *majorant* des distances optimales.

1.4.4. Estimation du degré de similarité entre structures

Le majorant et le minorant des distances entre chacun des couples de structures ont été calculés pour les 13×13 couples de structures issues des protocoles décrits dans la section 1.4.1. Un index a été associé à chacune d'entre elles pour faciliter leur représentation comme cela est décrit dans le tableau 1.2.

Nos descripteurs donnent en fait toute une série de distances (une par couple d'atomes, donc 64 distances par estimateurs pour la comparaison de deux structures de silicium amorphe de 64 atomes). Mais il est possible de réduire cet ensemble de distances en un seul nombre représentatif par descripteur, c'est-à-dire une valeur correspondant au majorant et une valeur correspondant au minorant. Le détail de cette opération est donné dans l'annexe A.6.

Ces valeurs ont été reportées dans les matrices colorées de la figure 1.10. Concernant la lecture, la signification des index a et b est donnée dans le tableau 1.2. Les cases claires correspondent aux distances par couple d'atomes les plus grandes. Cela signifie, dans le cas du minorant, que les atomes les plus

1.4. Élaboration de structures amorphes par recuit simulé



FIGURE 1.10. – Médiane (ou mode, voir texte) des distributions des distances de la figure A.4 entre les structures (A, B) d'index (a, b). Les index (a, b) sont ceux décrits dans le tableau 1.2. Les couleurs claires sont synonymes de grandes différences alors que les couleurs foncées sont la preuve de faibles différences ou d'une corrélation élevée entre les positions atomiques de la paire de structures en question.

proches par superposition des structures sont éloignés en moyenne de plus de 1 Å, donc que ces structures sont très différentes. Dans le cas du majorant, les couleurs les plus claires signifient que les atomes des structures en question ont beaucoup bougé par rapport à leur position initiale. Cela indique donc que la procédure de thermalisation s'est bien passée et que par conséquent la probabilité d'obtenir des structures similaires tend vers zero.

À titre d'exemple, considérons la figure 1.10a pour en tirer quelques informations. Si nous voulions comparer la structure 0 avec la structure 10, il suffit de regarder la case correspondant à a = 0 et b = 10: elle est de couleur claire. Cela signifie que ces structures sont très différentes. En revanche, si nous comparons la structure 2 avec la structure 3 ou la structure 4, nous constatons que leurs distances sont nettement plus faibles (couleurs plus foncées) : ces structures sont peu différentes. Ces structures sont donc plus similaires que la paire de structures (0; 10).

Il ressort alors qu'il existe trois groupes de trois protocoles qui donnent des structures très semblables (gros carrés foncés constitués de 9 carrés plus petits) : ces groupes dont les constituants sont fortement corrélés correspondent en fait

aux protocoles qui partagent le même plateau à 780 K. Cela signifie que ces plateaux contribuent peu à la différentiation des structures mais aussi que la majorité des structures sont différentes les unes des autres (couleurs claires dans la matrice).

1.4.5. Application aux alliages lithiés

Nous avons choisi de garder le protocole de refroidissement à vitesse moyenne contenant un plateau à 780 K comme il est défini dans la figure 1.5 de la page 25.

L'usage de cet unique protocole sera justifié dans le chapitre 2 où nous prouverons que le choix du protocole dans cette gamme a peu d'influence sur les spectres de perte d'énergie des électrons.

Cependant, afin d'estimer correctement les incertitudes sur nos résultats, nous avons modifié l'étape du plateau à l'état liquide : nous avons augmenté la température du plateau à 3200 K (pour augmenter les déplacements) et nous l'avons allongé à 40 ps. Nous avons extrait une structure toutes les 10 ps de sorte à pouvoir calculer 4 répétitions pour chaque composition.

Pour toute l'étape de dynamique, nous avons travaillé avec une énergie de coupure de 280 eV et un seul point k (Γ) dans VASP.

Parmi toutes les structures cristallines de la section 1.1, nous avons choisi de ne garder que LiSi, $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ et $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ pour appliquer cette méthode de recuit simulé. Ces structures sont représentées dans la figure 1.13. La composition des autres cristaux ayant été jugée trop proches de celles des structures sélectionnées pour apporter des informations utiles.¹⁰

Comme pour le silicium amorphe, il est possible de déterminer les fonctions de distribution des paires de distances interatomiques comme cela est reporté dans la figure 1.11.

Ces résultats sont qualitativement en accord avec ceux d'études précédentes : un pic de premiers voisins assez large qui se décale vers les plus grandes distances à mesure que la concentration en lithium augmente. [94] La seule exception concerne $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ qui ne s'inscrit pas dans cette tendance. Le calcul des déplacements cumulés a montré que les atomes de $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ se sont presque deux fois moins déplacés dans ce cas (en dépit d'un caractère amorphe manifeste de la structure finale qui est très différente de la structure initiale). Ceci permet aussi d'expliquer la présence des artéfacts vers 2 Å pour $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ et $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$.

^{10.} Le problème de l'étendue limitée des compositions des structures amorphes obtenues par cette méthode de recuit simulée sera réglé un peu plus tard, dans la section 1.7.



FIGURE 1.11. – Fonctions de distribution radiale pour chacun des alliages.



FIGURE 1.12. – Fonctions de distribution radiale de LiSi par type de liaisons.



FIGURE 1.13. – Représentation des alliages cristallins Li_x Si utilisés comme point de départ des procédures de recuit simulé. Le lithium est en violet et le silicium en couleur claire.

1.4. Élaboration de structures amorphes par recuit simulé

Puisqu'il y a deux types d'atomes différents, il est possible de calculer les fonctions de distribution radiales pour chaque type de liaisons : Si–Si, Si–Li et Li–Li. Elles sont en accord avec celles de la référence [94] et nous en donnons un exemple représentatif dans la figure 1.12. Il ressort que les atomes de silicium forment ici encore quelques doublets dont la distance principale est très proche de la distance entre premiers voisins dans le silicium amorphe telle qu'elle est représentée dans la figure 1.7. La distance entre Si–Si seconds voisins est en revanche beaucoup plus grande dans le cas des alliages Li_xSi que dans les structures de silicium amorphe. Ceci tend à montrer qu'il existe des îlots de silicium au milieu de lithium (confirmé dans [60, 62] par exemple). L'absence de gap entre le pic des premiers voisins et celui des seconds voisins pour les liaisons Li–Li tend à montrer la plus grande amorphisation de la sous-structure de lithium en comparaison à la sous-structure de silicium.

A la vue de ces données, la nature de l'interaction entre le lithium et le silicium dans ces structures n'est pas évidente : peut-on toujours considérer que les composés obtenus sont des alliages ? Ne pourrait-il pas s'agir d'intercalation de lithium dans une structure cristalline de silicium ? En fait, les analyses de densités d'états effectuées dans [51] montrent qu'il existe des superpositions des densités d'états partielles du silicium avec le lithium ce qui constitue un sérieux indice de covalence des liaisons. Or ce caractère covalent est incompatible avec un mécanisme d'intercalation. En toute rigueur, il faudrait effectuer une analyse de type COHP pour réellement statuer sur le caractère covalent de ces superpositions. [95–97] Mais ces données de configuration électronique sont confirmées par les informations sur la dynamique de lithiation : le silicium se déplace de manière non négligeable par rapport au barycentre de nos structures et de manière non corrélée d'un îlot de silicium à l'autre. En toute vraisemblance, il s'agit donc bien d'un alliage.

Comme nous avons fait 4 répétitions par composition, nous avons pu utiliser nos descripteurs de similarité pour estimer les matrices de corrélation pour chacune des compositions : toutes les structures amorphes de même composition peuvent être considérées comme différentes.

1.5. Développement d'une méthode originale de génération d'interfaces

Comme la section 1.2.8 le laisse supposer, la réaction de lithiation d'une interface est très lente à l'échelle du calcul. Ceci sera confirmé par nous-même dans nos tentatives de lithiation d'interfaces par des seules étapes de dynamique moléculaire dans la section 1.8. Si nous souhaitons garder des outils de calcul *ab initio*, il nous faut trouver des moyens d'accélérer la réaction sans trop s'éloigner de la réalité.

Un des moyens les plus efficaces de procéder serait de pouvoir identifier les lacunes, c'est-à-dire les emplacements vides de nos structures car cela permettrait de positionner les atomes de lithium au plus près de leur emplacement optimal. Nous pourrions alors mettre au point des protocoles de passage des barrières d'énergie afin d'activer la diffusion. En outre, savoir où ajouter des atomes permet de commencer avec peu d'atomes et d'ajouter au besoin ce qui est nécessaire.

Nous avons choisi de fonder nos efforts sur les travaux de CHEVRIER et DAHN [98] et d'utiliser la triangulation de DELAUNAY pour partitionner et catégoriser l'espace. Ce type de partitionnement est utilisé dans les domaines où il faut identifier les espaces vides les plus grands de structures de dimensions quelconques.

1.5.1. Principe général

La triangulation de DELAUNAY permet de décomposer l'espace en simplexes.¹¹ Dans notre cas, les points qui forment les sommets de ces simplexes sont les atomes de nos structures.

La triangulation de DELAUNAY est très particulière : elle est uniquement définie (sauf cas dégénérés) et les hypersphères ¹² circonscrites aux simplexes sont garanties de ne contenir aucun atome. En ce sens, les hypersphères obtenues par la triangulation de DELAUNAY sont la meilleure représentation mathématique du concept de lacune.

La figure 1.14 représente un système bidimensionnel fictif contenant huit points \mathbf{p}_i inclus dans une maille de forme carrée. L'existence de la maille n'est

^{11.} Terme générique pour des triangles en dimension 2 et des tétraèdres en dimension 3, notamment.

^{12.} C'est-à-dire des cercles en dimension 2 ou des sphères en dimension 3.



FIGURE 1.14. – Exemple de maille bidimensionnelle contenant 8 atomes quelconques. Cette maille servira de base à tous les exemples de ce document.



FIGURE 1.15. – *Triangulation de Delaunay* d'un ensemble de points dans le plan : elle permet d'obtenir un certain nombre de triangles (ou plus généralement, *simplexes*) à partir des points contenus dans cet espace.

pas nécessaire à la définition de la triangulation, mais elle permet de garder l'idée de boîte de calcul des codes de DFT que nous utilisons.

Le résultat de la triangulation de DELAUNAY de la figure 1.14 est donné dans la figure 1.15 : chaque triangle est un 2-simplexe.

Le centre C de l'hypersphère circonscrite de rayon r est équidistant des k + 1 points \mathbf{p}_i du simplexe :

$$\left|\mathbf{C}-\mathbf{p}_{i}\right|=r,\quad\forall i\in[0,k].$$

Après sa mise au carré suivie de la soustraction de l'équation pour i = 0 il vient :

$$(\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_0) \cdot (\mathbf{C} - \mathbf{p}_0) = \frac{1}{2} |\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_0|^2, \forall i \in [0, k].$$

Cela permet d'obtenir facilement le centre C à partir des points du simplexe.

Le concept d'hypersphère circonscrite est illustré dans la figure 1.16.



FIGURE 1.16. – Aucun point n'est inclus dans les cercles circonscrits des triangles, ou plus généralement, aucun point n'est inclus dans les *hypersphères circonscrites* des simplexes obtenus par triangulation de Delaunay.

Un autre concept de première importance de la triangulation de DELAUNAY est la définition de l'enveloppe convexe. En effet, l'enveloppe convexe d'un ensemble de points est un concept mathématique très proche du concept physique de *surface* (que nous devons identifier pour savoir où ajouter de nouveaux atomes).

L'enveloppe convexe d'un ensemble **P** de points est le plus petit ensemble convexe les contenant. Un ensemble est qualifié de convexe lorsque, chaque fois qu'on y prend deux points \mathbf{p}_x et \mathbf{p}_y , le segment $[\mathbf{p}_x, \mathbf{p}_y]$ qui les joint y est entièrement contenu.

De manière moins formelle, si tous les points du plan étaient en réalité des aiguilles, un élastique tendu tout autour de ces aiguilles formerait leur enveloppe convexe. Ce concept est illustré dans la figure 1.17

1.5.2. Choix d'une implémentation de la triangulation de DELAUNAY

Parmi toutes les implémentations existantes des algorithmes de triangulation de DELAUNAY, il semble que seulement une permette de gérer le cas périodique : CGAL.

Mais à notre connaissance, cette implémentation ne peut pas prendre en compte les cas de directions apériodiques (deux directions périodiques sur trois par exemple). De plus, aucune bibliothèque Python¹³ maintenue ne permet d'accéder à la triangulation périodique de CGAL. Ceci implique qu'il faudrait :

^{13.} Le langage retenu pour effectuer nos traitements et pour gérer nos calculs.



- FIGURE 1.17. Enveloppe convexe (en bleu, trait plein) d'un groupe de points. Par analogie, il s'agit du contour que formerait un élastique autour d'aiguilles représentant les points du plan. Comme le laisse supposer cette figure, l'enveloppe convexe se confond avec les faces les plus externes des simplexes obtenus par triangulation de Delaunay.
 - plonger dans une bibliothèque Python existante pour ajouter la fonctionnalité;
 - 2. plonger dans le code C++ de CGAL pour implémenter intégralement les cas de périodicité partielle.

À l'inverse, il existe une bibliothèque Python, maintenue et fonctionnelle permettant de faire appel à la bibliothèque QHULL, une autre implémentation de la triangulation de DELAUNAY. Cette implémentation ne prend pas en compte le cas périodique mais nous aurions dû de toute façon implémenter le cas partiellement périodique dans CGAL.

Nous avons donc décidé d'utiliser la bibliothèque QHULL, accessible dans le module spatial de la bibliothèque scientifique Scipy. Cela a nécessité la prise en compte de la périodicité de manière explicite.

1.5.3. Prise en compte de la périodicité

La procédure utilisée par CHEVRIER et DAHN [98] pour gérer ce problème n'est pas explicitement décrite. Nous avons pourtant utilisé la même bibliothèque. La figure 1 de la référence [98] laisse toutefois penser qu'une classique procédure de copie dans toutes les directions a été utilisée : cette procédure consiste à dupliquer et translater les points de la structure d'origine de sorte que chaque face de la maille contenant cette structure soit confondue avec la face opposée de chacune des copies.

Chapitre 1. Génération des modèles structuraux



(b) Triangulation et mise en évidence des deux motifs de répétition.

FIGURE 1.18. – Triangulation de Delaunay des points de la figure 1.15 dans le cas où le vecteur de propagation est orienté selon -y. Seule la périodicité selon la direction x est prise en compte pour éviter de créer des triangles hors de la structure.

Il faut remarquer qu'ils n'avaient à résoudre que le cas complètement périodique : ils voulaient une triangulation périodique afin de s'assurer qu'aucun simplexe n'avait subi d'effet de bord. Dans notre cas, nous souhaitons représenter une surface pour permettre une lithiation à travers elle : nous allons le voir, cette approche est beaucoup plus complexe que le cas 3D-périodique.

La figure 1.18a illustre donc ce cas nécessaire pour obtenir des surfaces : la périodicité n'est pas prise en compte selon la direction *y*, ce qui nous permettra de considérer la partie la plus haute de l'enveloppe convexe comme la surface de réaction avec le lithium par exemple.

La copie en elle-même peut se faire de façon triviale en utilisant la bibliothèque Python nommée ASE (*atomic simulation environment*) qui contient énormément d'outils pour créer des structures atomiques, les altérer et les envoyer à des calculateurs (codes de DFT, *etc.*).

1.5. Développement d'une méthode originale de génération d'interfaces



FIGURE 1.19. – Identification sans doublon des simplexes formant un motif élémentaire en utilisant les centres des hypersphères inscrites comme critère de sélection. Les simplexes sélectionnés sont colorés.

Comme la figure 1.18b le laisse supposer, l'usage de trois copies selon chaque direction périodique permet de garantir l'existence d'au moins deux motifs périodiques de répétition constitués de simplexes.

La sélection, sans répétition, d'un de ces motifs complet est important : les lacunes que nous voulons obtenir sont liées à ces motifs, pas à la structure atomique initiale.

1.5.4. Extraction d'un motif de répétition périodique

La première méthode d'extraction qui vient à l'esprit est d'identifier tout simplexe qui existe au moins deux fois par translation dans chaque direction périodique. Cette méthode est très inefficace.

Alternativement, il est possible de prendre le problème à l'envers en remarquant que les simplexes contenus dans la maille originelle sont toujours valides au regard de la périodicité. Cette inclusion en elle-même est à prendre au sens large : les simplexes dont le barycentre ou l'hypersphère inscrite sont inclus dans la maille originelle sont toujours valides. [99] Mieux encore : cette condition permet de s'assurer qu'aucun simplexe n'est sélectionné deux fois (copie par translation). L'exemple de la sélection par hypersphères inscrites est donné dans la figure 1.19.

L'usage de ces centres pose cependant de gros problèmes dans le cas où il existe des simplexes dégénérés (la triangulation de DELAUNAY n'est alors plus unique). Ces cas étant particulièrement ardus à traiter, nous avons choisi de directement utiliser le centre des hypersphères circonscrites comme critère de



FIGURE 1.20. – Identification sans doublon des simplexes formant un motif élémentaire en utilisant les centres des hypersphères circonscrites comme critère de sélection. Les simplexes sélectionnés sont colorés.

sélection.

Mais comme la figure 1.20 permet de le voir, ces centres sortent allègrement de la structure, voire de la maille entière dans les directions apériodiques. Pour résoudre ce problème, il convient d'ignorer ces directions lors de la sélection des simplexes appartenant à l'un des motifs périodiques.

Comme nous devions garder les relations de voisinage entre simplexes et atomes après chaque transformation (duplication, retrait des simplexes plats), dans la maille originelle et dans la maille étendue par duplication (voisins par périodicité), cette partie de l'implémentation a nécessité énormément de travail.

1.5.5. Problèmes associés aux lacunes à la surface

Identifier des lacunes de surface nous permettrait d'ajouter des atomes au fur et à mesure au lieu de fixer la composition dès le départ.

Mais comme la figure 1.20 le laisse supposer, les simplexes de surface sont généralement problématiques : ils génèrent souvent des hypersphères dont le centre est très éloigné de la structure, ce qui va à l'encontre de notre but initial, de trouver les emplacement optimaux d'ajout ou de déplacement d'atomes.

L'identification de ces simplexes pour correction est triviale du fait des relations de voisinage fournies par l'algorithme mais les méthodes de correction sont plus complexes. De manière rigoureuse, pour éviter toute contrainte impo-

1.5. Développement d'une méthode originale de génération d'interfaces



FIGURE 1.21. – Substitution des hypersphères circonscrites centrées hors de la structure par les barycentres des simplexes. Les cercles représentent les volumes centrés sur les barycentres. Les disques représentent les hypersphères inscrites, plus petites.

sée, il faudrait déterminer la distance moyenne entre les couples de chaque type d'atomes, calculer la surface correspondante et y placer de nouveaux atomes.

Cette approche est assez lourde à mettre en œuvre, d'autant que nous nous sommes rendus compte que des procédures bien plus simples pouvaient être utilisées : comme le montre la figure 1.21, il est possible d'utiliser des centres comme les barycentres pour obtenir un placement adéquat en surface. Nos tests nous ont montré que dans notre cas, cela n'avait aucune importance : au bout de quelques itérations, quel que soit l'état de surface, les atomes de lithium sont ajoutés sur une surface presque plane de lithium et n'ont pas d'effet sur l'interface elle-même.

L'autre problème est plus général et est lié aux limites d'une approche purement géométrique du concept de surface : comme nous le montrons dans la figure 1.22, l'enveloppe convexe semble très peu adaptée à décrire ce problème bien qu'elle soit le concept le plus naturel pour décrire une surface.

Nous avons tenté 8 définitions différentes de la surface fondées sur des critères comme les distances interatomiques, le volume des simplexes de surface, l'existence de chemins de diffusion, l'identification de sous-enveloppes convexes. Nous sommes ainsi parvenus à mettre au point des critères de remplacement de simplexes qui fonctionnaient assez bien.

Mais encore une fois, au bout de quelques itérations seulement, une couche presque plane de lithium a été créée. Et une fois formée, la méthode d'ajout de

Chapitre 1. Génération des modèles structuraux



(a) Simplexes valides extraits de la figure 1.19.



(b) Le second plus haut atome de la structure est relevé : le volume du simplexe de surface tend vers zéro. La flèche représente le déplacement de l'atome par rapport à la structure d'origine.



- (c) Le point le plus haut de la structure est relevé : est-il réellement toujours en interaction avec le reste de la structure ? Les flèches représentent le déplacement de l'atome par rapport à la structure d'origine.
- FIGURE 1.22. Mise en évidence des problèmes dus à l'assimilation de la surface physique d'un matériau à son enveloppe convexe. La direction de propagation correspond à la direction selon laquelle les nouveaux atomes seront ajoutés. La structure de base utilisée comme illustration est celle, plus compacte, issue de la figure 1.19.



FIGURE 1.23. – Simplexes constituant l'étoile de l'atome en bleu. Les hypersphères circonscrites correspondantes ainsi que leurs centres sont aussi affichés. Elles correspondent aux sites dans lesquels l'atome bleu peut diffuser.

nouveaux atomes n'a plus d'influence mesurable sur l'interface. Ainsi nous avons pu effectuer le simple remplacement des hypersphères problématiques par les barycentres.

1.5.6. Identification des lacunes de cœur

L'identification des sites et de leurs relations de voisinage dans le cœur du matériau pourrait nous permettre d'accélérer grandement le processus de lithiation sans trop augmenter la température de simulation en permettant un saut instantané d'un site à un autre.

Pour ce faire, les relations de voisinage de la maille étendue doivent être projetées dans la maille initiale de sorte que chaque site de la maille périodique soit associé à d'autres sites de la maille périodique.

Cette approche, bien qu'implémentée avec succès, est assez lourde. Pour des systèmes plus gros, nous avons implémenté une approche alternative mettant en jeu les techniques de filtrage de la section 1.5.7.

Le déplacement en lui même a dû être associé à un nouveau concept similaires : l'*étoile*. L'étoile d'un point, comme illustré dans la figure 1.23, est constituée des simplexes adjacents des simplexes contenant ce point. Les simplexes constituant l'étoile d'un point donné seront qualifiés de *premiers voisins* de ce point. Pour garder la notion d'historique de lithiation, nous n'avons autorisé que les déplacements vers les premiers voisins. Dans certains systèmes, il est possible de faire l'approximation qu'une fois qu'un atome a atteint un certain niveau dans la structure, d'autres suivront, de proche en proche, de sorte à former une chaîne de diffusion : ce mécanisme est incompatible avec un mécanisme biphasé.

Il reste à déterminer les critères pour autoriser le saut ou non. Ils seront donnés plus tard dans la section 1.6.

1.5.7. Techniques de filtrage

Nous disposons donc d'un ensemble de lacunes vers lesquelles des atomes existants peuvent se déplacer (lacunes de cœur) et dans lesquels il est possible d'ajouter de nouveaux atomes (lacunes de surface).

Cependant, la quantité de sites obtenue par triangulation de DELAUNAY est très grande. De nombreux sites sont, en fait, similaires et il ne semblerait pas judicieux d'autoriser deux déplacements simultanés vers deux lacunes très proches par exemple.

Pour éviter ce genre de situation, nous avons développé des filtres qui ont soit pour vocation de fusionner des lacunes, soit de rejeter des opérations en fonction de critères généralement géométriques. La figure 1.24 reprend les différents algorithmes auxquels nous avons pensé dans leur mode de fusion des lacunes.

Nous avons testé toutes ces techniques de filtrage pour générer des interfaces. À l'usage, il s'est avéré que les approches (b) et (f) n'étaient pas utilisables : la première est trop peu robuste tandis que la seconde est de complexité factorielle.

L'algorithme (a) *points les plus proches* a été très utile autant pour du filtrage que pour de la fusion de lacunes. L'algorithme (d) a aussi été très efficace et a permis d'obtenir une bonne corrélation entre l'énergie des structures d'origine et celles obtenues après filtrage (sans relaxation).

Il reste un dernier problème : nous savons où ajouter ou déplacer des atomes, mais nous ne savons pas quand les effectuer. Nous devons donc déterminer les règles régissant ces transformations.

1.5. Développement d'une méthode originale de génération d'interfaces



 (a) Points les plus proches : les sites sont classés par taille décroissante. Tout site dans un rayon r d'un site plus grand est fusionné avec lui.



(c) *Sites dans le même simplexe* : les sites appartenant au même simplexe sont fusionnés.



(e) *Recouvrement des hypersphères* : les sites dont l'intersection des hypersphères est d'aire inférieure à une valeur arbitraire sont fusionnés.



(b) *Diffusion* : une sphère dure est associée à chaque atome de la structure. S'il existe un chemin libre entre deux sites, ils sont fusionnés.



(d) *Sites dans la même hypersphère* : les sites inclus dans la même hypersphère sont fusionnés.



- (f) *Sous-ensembles convexes les plus grands* : les sites appartenant au même sous-ensemble convexe (vo-lumes décroissants) sont fusionnés.
- FIGURE 1.24. Application des six filtres sur les sites (points noirs) identifiés pour chaque simplexe.

1.6. Détermination des règles d'ajout et de déplacement d'atomes sur une structure de test

Nous avons élaboré une plaque (*slab*) de 70 atomes de silicium (10 couches atomiques) partiellement amorphisée par recuit à haute température d'une structure initiale cristalline.

Suite à la visualisation de cette structure, nous déterminerons les positions des lacunes de surface (pour ajout) et de cœur (pour déplacement).

Après chaque étape de notre algorithme, nous devrons relaxer nos structures. L'usage d'une recherche du minimum global d'énergie par dynamique moléculaire à 300 K vient naturellement. Cependant, nous gagnerions du temps si nous pouvions n'effectuer qu'une recherche du minimum local d'énergie (relaxation à 0 K). Nous allons montrer que si ces modes de relaxation donnent des résultats semblables pour les atomes situés en surface, ce n'est pas le cas pour la diffusion des atomes dans le cœur du matériau.

Enfin, nous montrerons que chaque ajout ou déplacement peut être considéré comme équiprobable ce qui va nous permettre de faciliter l'usage de notre procédure d'élaboration d'interface.

1.6.1. Visualisation du système de test

Avant de lancer les calculs, 25 Å de vide ont été ajoutés dans la direction x pour laisser la place d'ajouter des atomes mais aussi pour compenser une des contraintes de VASP décrite dans la figure 1.25 : la périodicité forcée selon toutes les directions.

La structure obtenue est représentée dans la figure 1.26. Chaque point rouge représente une lacune. Chaque disque clair représente un atome de silicium. Les lacunes obtenues dans la partie la plus à gauche de la structure de cette figure correspondent parfaitement aux lacunes obtenues dans le silicium cristallin. Le nombre de lacunes est très élevé et à cause du caractère irrégulier de la partie amorphe de la structure, de nombreuses lacunes forment des amas que nous éliminerons par filtrage.

1.6. Détermination des règles d'ajout et de déplacement



FIGURE 1.25. – VASP est un logiciel imposant des conditions périodiques aux limites. L'ajout d'espace vide dans la direction souhaitée non-périodique permet de simuler l'isolation des plaques. Ici, la maille originelle (en noir) a été dupliquée une fois dans chaque direction. L'espace vide entre la plaque originelle et sa répétition dans la direction x est de 60 Å pour la présente illustration. Vue xy.



FIGURE 1.26. – Structure semi-amorphe de test. Les grosses sphères sont les atomes de silicium. Les plus petites sont les sites obtenus par triangulation de DELAUNAY. Les 2 couches les plus à gauche ont été figées lors de toute la procédure. Le lithium sera ajouté à droite sur la figure. Vue xy.



Rayon du site (A)

FIGURE 1.27. – Différence d'énergie (ΔE) de la structure semi-amorphe initiale avec la structure finale (ajout d'un atome de lithium dans un site de surface) en fonction du volume du site d'addition. Elles ont été obtenues sans relaxation (•), après une recherche du minimum local d'énergie (•) et après une recherche du minimum global d'énergie (•). L'erreur sur les positions relatives en énergie est 0,03 eV (confiance à 95 %).

1.6.2. Étude des lacunes de surface

Nous avons utilisé la technique de filtrage (d) *sites dans la même hypersphère* (voir figure 1.24) pour fusionner les lacunes proches. Ainsi, 22 sites d'ajout ont été identifiés : 22 instantanés structuraux ont été générés.

L'énergie interne de ces 22 structures a été soustraite à l'énergie interne de la structure semi-amorphe de départ sans lithium (figure 1.26).

Puis ces structures ont été relaxées d'une part par dynamique moléculaire à 300 K pendant 2 ps et d'autre part par relaxation à 0 K. La différence d'énergie interne pour chacun de ces cas est représentée dans la figure 1.27 en fonction du rayon de la lacune dans laquelle l'atome se situe. Il n'existe qu'un seul jeu de données pour la méthode de recherche du minimum local d'énergie car elle est déterministe. En revanche, nous avons répété la procédure de recherche du minimum global trois fois à partir de chaque structure comme cette méthode est initialisée de façon stochastique (du fait de la distribution aléatoire des vitesses initiales et des faibles variations aléatoires des positions que nous avons effectuées).



1.6. Détermination des règles d'ajout et de déplacement

Rayon du site (Å)

FIGURE 1.28. – Même chose que dans la figure 1.27 mais un second atome de lithium a été ajouté dans le site voisin le plus vaste pour chaque instantané précédent. Contrairement au cas du site de surface de la figure 1.27, la relaxation à 300 K (*) permet presque systématiquement d'obtenir les rayons les plus élevés.

Après vérification, il n'existe pas de corrélation entre ΔE avant relaxation et après relaxation. Il n'existe pas non plus de corrélation sur les rayons avant et après. Les deux méthodes de relaxation considérées semblent donc avoir un effet similaire sur la structure : dans ce cas, une relaxation à 0 K semble donc suffisante.

1.6.3. Étude des lacunes de cœur

Nos algorithmes permettent d'identifier les sites voisins de n'importe quel atome sans ambiguïté tout en prenant en compte la périodicité des structures.

Nous avons pris la structure relaxée la plus stable de la figure 1.27 et nous avons déplacé cet atome selon notre procédure vers les sites premiers et seconds voisins. Les courbes d'énergie–rayon obtenues ont été reportées dans la figure 1.28. Cette fois, la relaxation à 0 K ne suffit vraiment plus : un grand nombre d'atomes restent piégés dans de petits sites. Or ces pièges sont inopérants à 300 K.

Ainsi du point de vue de notre algorithme, cela signifie que nous devrons relaxer nos structures à 300 K après chaque déplacement atomique; du point

de vue plus fondamental, cela prouve que l'activation en température peut radicalement changer les structures (ici en référence à la relaxation à 0 K).

1.6.4. Établissement de règles d'ajout et de déplacement

Ces résultats sont très intéressants du point de vue thermodynamique : s'ils sont confirmés, ils laissent à penser que quel que soit l'emplacement où l'atome est ajouté ou déplacé, l'énergie finale de la structure sera, à peu de choses près, toujours la même.

Ainsi, il est possible de considérer, dans l'approximation de l'état final, que tout déplacement (ou ajout) a autant de chances d'arriver qu'un autre. Par conséquent, ces déplacements et ajouts peuvent être choisis parfaitement au hasard.

En toute rigueur, nous disposons de trop peu de données pour affirmer que ce comportement existe durant tout le processus de lithiation. En outre, ce sont les barrières d'énergies et non l'énergie de l'état final qui définissent les limites cinétiques.

Les calculs de barrière d'énergie prennent cependant beaucoup de temps mais comme nous parviendrons à obtenir des structures convaincantes à la fin de ce chapitre par cette méthode, il semblerait que cette approximation soit valide. Cependant ces calculs permettraient de mieux comprendre la dynamique de ces systèmes, à l'aide d'outils particulièrement bien adaptés à ce type de données : l'automate de MARKOV à états cachés, par exemple. [100–102]

1.6.5. Résumé de la procédure

En résumé, l'ajout s'effectue selon la procédure résumée dans la figure 1.29 : *Ensemble de points* Il s'agit de la structure initiale. Dans notre cas, nous partirons presque toujours d'un feuillet de silicium cristallin.

- *Duplication* Cette étape sert à prendre en compte la périodicité du système en dupliquant la maille dans toutes les directions périodiques. La maille d'origine est centrée de sorte que ses coordonnées dans le système réduit soient toutes comprises entre 0 et 1.
- *Triangulation de* DELAUNAY L'algorithme de triangulation est appliqué sur la structure dupliquée. Tout simplexe dont le centre de l'hypersphère circonscrite est inclus dans la maille d'origine (directions périodiques seulement) est considéré comme faisant partie de la maille.

1.7. Élaboration de structures amorphes par méthode de MONTE-CARLO

- Simplexe de surface Tout simplexe dont le centre de l'hypersphère circonscrite se trouve à l'extérieur de l'enveloppe convexe est considéré comme appartenant à la surface. Plus spécifiquement, pour les besoins de la physique, seulement ceux appartenant à un côté spécifique de la structure sont considérés (croissance de l'interface selon une seule direction).
- *Hypersphères problématiques* Les sites d'addition des simplexes de surface sont remplacés par leur barycentre (addition d'atomes).
- *Lacunes de cœur* Pour chaque atome existant au cœur du feuillet, leur étoile est calculée et les simplexes voisins de cette étoile sont considérés comme les premiers voisins de l'atome considéré (déplacements d'atomes).
- *Filtrage* Tous les sites suffisamment proches pour être considérés comme identiques sont fusionnés. Tout déplacement ou addition aboutissant à la génération de structures très semblables est supprimé.
- *Sélection* Parmi toutes les structures générées, il faut en éliminer un certain nombre pour ne garder que les structures les plus probables.
- *Nouvel ensemble de points* Ces structures les plus probables forment des ensembles de points utilisés dans d'autres procédures (relaxations à 0 K, dynamique moléculaire, etc.). Puis les nouvelles structures obtenues peuvent être réutilisées en entrée de notre procédure.

1.7. Élaboration de structures amorphes par méthode de Monte-Carlo

Jusqu'ici, nous nous sommes servi de références cristallines comme point de départ à la création de structures amorphes. Mais nous n'avons accès qu'à un échantillonnage partiel et non-uniforme des compositions.

La nouvelle méthode de la section 1.5 va nous permettre d'obtenir des structures amorphes sur toute la gamme de composition. Elles nous serviront principalement dans le chapitre 3 pour élaborer des courbes d'étalonnage dont nous nous servirons pour obtenir une partie des spectres-ligne.

1.7.1. Génération de structures amorphes riches en lithium par ajout de lithium

Pour élaborer des structures sur toute la gamme de composition, nous aurions pu, une fois de plus, utiliser la méthode du recuit simulé à partir de précurseurs

Chapitre 1. Génération des modèles structuraux



(i) Nouvel ensemble de points

FIGURE 1.29. – Ajout de nouveaux atomes par utilisation de la triangulation de DE-LAUNAY. Description détaillée dans la section 1.6.5.

1.7. Élaboration de structures amorphes par méthode de MONTE-CARLO

cristallins altérés. Il nous a semblé plus efficace de partir directement des structures de silicium amorphe et d'ajouter des atomes au fur et à mesure.

CHEVRIER et DAHN [98] ont déjà utilisé une approche identique ¹⁴ pour obtenir des structures amorphes. Cependant, ils n'ont pas utilisé d'étape de dynamique moléculaire mais seulement une relaxation à 0 K. Leur façon de procéder est justifiable dans le sens où la sélection d'un grand nombre de structures et d'un grand nombre de lacunes permet d'explorer la surface d'énergie potentielle comme l'aurait permis une méthode exploratoire fondée sur la dynamique moléculaire.

Il ne s'agit pas toutefois de la justification donnée par les auteurs : ils affirment en effet que les structures amorphes sont métastables à température ambiante et qu'une procédure de dynamique moléculaire ne permet pas de rendre compte de cette métastabilité.

Cette procédure de réflexion est sans objet en ce qui concerne les structures massives qui nous intéressent dans cette section : la méthode d'ajout est de type MONTE-CARLO et la notion de chemin réactionnel lui est étrangère. Comment justifier le piégeage dans une conformation métastable quelconque si rien ne garantit que cette conformation soit atteinte expérimentalement?

Même dans le cas de conception d'interfaces, où la notion de chemin réactionnel a un sens, le choix de n'effectuer que des relaxations à 0 K pour maintenir la métastabilité ne tient pas : le but premier de se placer dans des ensembles thermodynamiques comme l'ensemble canonique est précisément de tenir compte de la cinétique de la réaction. Si l'usage de la dynamique moléculaire à 300 K entraîne la désertion du puits d'énergie potentielle courant en 4 fs par exemple, il ne nous semble pas tenable d'affirmer qu'il s'agit du puits dans lequel une structure est restée bloquée depuis 1 h.

En ce qui nous concerne donc, nous relaxerons nos structures par dynamique moléculaire à 780 K justement pour quitter les puits d'énergie potentielle les moins probables tout en gardant une mobilité suffisamment faible pour éviter d'observer une quelconque cristallisation durant les 2 ps de relaxation.

1.7.2. Protocole d'ajout des atomes de lithium

Nous avons choisi les structures 1, 5 et 9 telles que décrites dans la section 1.4.4 comme point de départ : il s'agit de trois structures amorphes diffé-

^{14.} C'est-à-dire l'ajout de lithium dans une structure de silicium amorphe pré-calculée après identification des lacunes par la triangulation de DELAUNAY.

rentes de 64 atomes de silicium. Un atome de lithium est ajouté dans la lacune la plus grande de chacune de ces structures. Dans un premier temps, le volume de la structure est augmenté de 14,8(8) Å³ pour accommoder l'atome supplémentaire (voir [98]) puis une étape de dynamique moléculaire à 780 K (2 ps) et d'une relaxation à 0 K sont effectuées. Un deuxième atome de lithium est ensuite ajouté dans la nouvelle lacune la plus grande, *etc*.

Nous avons choisi de nous intéresser à la toute première structure obtenue (LiSi_{64}) et à toutes celles qui contiennent un multiple de 8 atomes de lithium supplémentaires $(\text{Li}_9\text{Si}_{64}, \text{Li}_{17}\text{Si}_{64}, ...)$ jusqu'à $\text{Li}_{65}\text{Si}_{64}$ (les compositions de concentration supérieure en lithium seront traitées différemment, ce sera l'objet de la section 1.7.3).

Le volume de chacune de ces structures particulières est ensuite corrigé par l'ajustement d'une équation d'état à la courbe énergie–volume en utilisant $2 \times 2 \times 2$ points k et une énergie de coupure de 250 eV.

Après avoir effectué cette estimation grossière du volume de référence, nous l'avons affinée par l'alternance d'une étape de relaxation atomique suivie d'une étape de relaxation du volume jusqu'à ce que le changement de volume et la somme des déplacements soient tout deux inférieurs à $1 \times 10^{-4} \text{ Å}^3$ et $1 \times 10^{-4} \text{ Å}$, respectivement. Pour cette étape, le nombre de points *k* a été augmenté à $5 \times 5 \times 5$ et l'énergie de coupure à 350 eV.

Comme nous l'avons indiqué, cette opération a été répétée 3 fois à partir de trois structures originelles différentes. Cela nous a permis d'obtenir la courbe composition-volume de la figure 1.30. En considérant l'incertitude et en supposant qu'un modèle affine est acceptable, nous obtenons une pente de 14(1) Å³ (confiance à 99 %). Un test *t* de STUDENT a permis de démontrer que cette valeur est en total accord avec celle de CHEVRIER [98]. Cela confirme qu'il est possible d'obtenir des résultats similaires en dynamique moléculaire et avec l'approche Monte-Carlo seule.

Nous avons confirmé les différences entre les structures lithiées de même composition en utilisant les estimateurs décrits plus tôt et le calcul des distributions radiales des paires de distances a permis de démontrer leur caractère amorphes.



1.7. Élaboration de structures amorphes par méthode de Monte-Carlo

FIGURE 1.30. – Volume de la maille en fonction de la composition. De 65 à 129 atomes dont 64 de silicium. L'incertitude (bande colorée) est donnée avec une confiance de 99 %.

1.7.3. Génération de structures amorphes riches en lithium par substitution du silicium

Nous aurions pu continuer à augmenter le nombre d'atomes de lithium dans la structure d'origine. Or, comme nous le verrons dans le chapitre 3, nous obtenons déjà des spectres satisfaisants avec 64 atomes par structure (d'où le choix de structures aussi grosses comme point de départ). Largement dépasser la centaine n'apportera donc rien de plus si ce n'est perdre du temps de calcul.

L'idée est donc de reprendre les structures à 129 atomes de composition $Li_{65}Si_{64}$ que nous venons juste de générer et de substituer un certain nombre d'atomes de silicium par des atomes de lithium. Cette substitution est aléatoire et se fait par groupe de 8 atomes. La procédure d'optimisation de volume était précédée par une étape de dynamique moléculaire de 6 ps à 350 K pour permettre la diffusion des atomes. À cause de ces faibles températures, nous avons utilisé la procédure de diffusion accélérée ¹⁵ que nous avons développée, pour faciliter les déplacements et les réarrangements.

^{15.} À chaque stabilisation de l'énergie totale, nous avons forcé le déplacement de 8 atomes pris aléatoirement vers la lacune voisine la plus grande jusqu'à ce que le temps de simulation soit écoulé. Cela représente de 4 à 7 opérations par structure.

Nous avons donc obtenu des structures amorphes sur toute la gamme de composition dont le volume est relaxé. Puisque nous disposons d'une information sur le volume *a priori* fiable, il nous a semblé judicieux de comparer les densités atomiques des structures amorphes et cristallines. Cette courbe sera d'autant plus intéressante que l'expansion volumique (~ 310 % [103]) de l'électrode de silicium au cours du cyclage électrochimique pose des problèmes de tenue mécanique [104] qui ne sont toujours pas résolus. [4, 30, 41, 105]

1.7.4. Densités atomiques des structures amorphes et cristallines

En plus des structures amorphes, nous avons dû calculer les volumes optimaux des structures cristallines. La procédure, que nous n'allons pas détailler, était itérative et fondée sur le calcul de l'équation d'états suivi d'une relaxation des atomes en maintenant les opérations de symétrie. Nous avons obtenu des volumes connus à 10^{-2} Å près dans le pire des cas, ce qui correspond à une incertitude à 99 % de 10^{-3} atome Å⁻³. À titre indicatif, leurs volumes et densités atomiques ont été reportés dans le tableau 1.3.

Nous avons tracé les densités atomiques obtenues dans la figure 1.31. La différence de densité, par silicium, entre le composé de départ, Si, et le composé observé en fin de lithiation, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ est de 361(1)%. Cette grandeur représente l'augmentation de volume de l'électrode de silicium que nous nous attendons à constater au terme du processus de lithiation.

Les valeurs d'expansions expérimentales ne sont pas faciles à acquérir, néanmoins McDowELL et coll. [57] sont parvenus à observer la lithiation de 26 grains dans le microscope électronique en transmission : le calcul des rapports de diamètres avant et après lithiation complète a donné des expansions volumiques dans la gamme 101 %–332 %. Comme ils le précisent, l'existence de cette gamme est probablement liée à des variations de conditions expérimentales comme l'épaisseur de la couche de surface (*solid–electrolyte interface*, sEI) ou la qualité des contacts électriques. Tous ces éléments vont de le sens de la réduction du changement volumique observé. Par conséquent, le changement volumique intrinsèque provoqué par la lithiation est au minimum de 332 %. Cette valeur est cohérente avec celle que nous avons calculée.

Concernant les compositions amorphes, nous constatons qu'elles sont toutes

Tableau 1.3. – Volumes théoriques par maille (V_{maille} en Å³) densités molaires théoriques (Dens. mol. en atome par Å³), volumes théoriques par atome ($V_{\text{at.}}^{\text{th.}}$ en Å³ par atome) et volumes expérimentaux par atome ($V_{\text{at.}}^{\text{exp.}}$, pour référence) issus de l'optimisation de géométrie des références expérimentales du tableau 1.1 de la page 8 au niveau DFT-PBE. Les références expérimentales sont celles du tableau 1.1.

Phase	n _{at.}	$V_{\rm maille}$	Dens. mol.	$V_{ m at.}^{ m th.}$	$V_{\rm at.}^{\rm exp.}$
Si	2	40,9(4)	0,0488(4)	20,47(2)	20,02
LiSi	16	250,6(3)	0,0638(1)	15,66(1)	15,69
$Li_{12}Si_7$	152	2388,7(4)	0,0636(1)	15,72(1)	15,83
Li ₇ Si ₃	60	941,1(3)	0,0637(1)	15,69(1)	15,13
$Li_{13}Si_4$	34	535,4(3)	0,0635(1)	15,74(1)	15,83
$Li_{15}Si_4$	38	592,6(3)	0,0641(1)	15,59(1)	16,05
$Li_{21}Si_5$	104	1587,2(4)	0,0655(1)	15,26(1)	15,16
$Li_{17}Ii_4$	105	1592,0(4)	0,0659(1)	15,16(1)	15,46
Li	1	20,26(8)	0,0494(1)	20,26(8)	20,32



FIGURE 1.31. – Densité atomique en fonction de la composition des structures amorphes (•) obtenues par la méthode de type MONTE-CARLO et cristalline (•). Le volume d'une structure Li₁₅Si₄ amorphe obtenue par la méthode du recuit simulée a été relaxé pour vérifier que les deux méthodes donnent des densités atomiques comparables (•).
moins denses que les structures cristallines de même composition (voir figure 1.31, •). Cela est attendu comme les structures cristallines représentent des empilements compacts de plans ordonnés.

Au sujet de l'allure de la courbe, la gamme de structures Li_x Si cristallines existe à l'endroit où la densité était déjà la plus haute. Ceci est cohérent avec la possibilité d'une cristallisation : si le changement de volume à opérer pour cristalliser est faible, seule la mobilité atomique compte ; alors que dans le cas de larges changements de volume, la structure entière est contrainte, ce qui inhibe la cristallisation.

Nous souhaitons insister cependant sur l'absence de corrélation nette entre différences de densité et cristallisation : ZEILINGER et coll. sont parvenus à faire cristalliser $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ ($C_{\text{Si}} \approx 19\%$) à haute température à partir de compositions plus riches en lithium (à gauche sur le graphique); [33, 35] EVERS et coll., quant à eux, ont dû travailler à 2 GPa et à des températures similaires pour faire cristalliser LiSi ($C_{\text{Si}} = 50\%$) [31] et pourtant la variation de volume nécessaire pour cristalliser LiSi à partir de la composition amorphe est plus faible.

Un dernier mot sur les structures amorphes obtenues par recuit simulé à partir des structures cristallines. Le recuit simulé avait été effectué à volume constant pour nous permettre d'isoler l'effet de l'amorphisation seul. Nous avons voulu vérifier que la relaxation de volume nous fournissait les mêmes densités atomiques à partir de ces structures. La densité atomique moyenne que nous avons obtenue pour $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ est représentée sur la figure au moyen d'un triangle (\blacktriangle). Le positionnement de ce point dans la continuité des points obtenus pour les structures amorphes permet de confirmer la cohérence des résultats obtenus par les deux méthodes de générations structurales (recuit simulé et triangulation de DELAUNAY). Un détail peut tout de même paraître surprenant : $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ n'apparaît pas dans le diagramme de phase de la page 9 et pourtant ce composé défini semble facilement accessible. Pour expliquer ce paradoxe apparent, nous devons calculer l'énergie de formation de nos matériaux.

1.7.5. Calcul de l'énergie de formation par atome

Une énergie de formation E_f se calcule toujours en fonction de précurseurs de référence, dans notre cas, le lithium et le silicium cristallins :

$$E_f = E(\text{Li}_{1-x}\text{Si}_x) - [(1-x)E(\text{Li}) + xE(\text{Si})]$$

Comme ces calculs demandent une grande précision sur la convergence de

1.7. Élaboration de structures amorphes par méthode de MONTE-CARLO

l'énergie interne nous avons élaboré un algorithme d'ajustement itératif du volume et des positions permettant de garantir une valeur d'énergie interne d'incertitude à 99 % inférieure à 0,1 meV pour le silicium et le lithium et 0,5 meV pour le reste des structures.¹⁶ Ces nouveaux résultats ont été reportés dans la figure 1.32.

Le graphique situé en haut de la figure permet de comparer les énergies de formation par atome en référence au silicium et au lithium cristallins. La courbe des énergies de formation des alliages Li_x Si amorphes est située au dessus de l'enveloppe que forme la courbe d'énergie de formation des alliages cristallins. Cela signifie que les alliages cristallins sont thermodynamiquement plus stables que les alliages amorphes. Ceci explique l'existence des composés définis observés expérimentalement (voir la section 1.1). Toutefois, l'expérience montre aussi qu'il existe de larges régions amorphes durant presque tout le processus de lithiation et de délithiation de l'électrode de silicium. [42, 54]

Le graphique situé en bas de cette même figure 1.32 représente le détail de l'énergie de formation d'une partie des composés cristallins. Les segments représentent l'enveloppe convexe de cette courbe. Nous avons constaté qu'à la fois $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ et $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ sont à l'intérieur de l'enveloppe. Cela signifie que ces composés sont métastables : une analyse des incertitudes nous permet d'assurer avec plus de 99,99 % de confiance que $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, telle qu'elle est définie et à ce niveau de théorie,¹⁷ est bien métastable. Nous confirmons aussi que la nouvelle structure $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ identifiée et proposée par ZEILINGER et coll. [33, 35] est plus stable et supplante $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ comme phase cristalline Li_x Si la plus riche en lithium. De même, bien que nous ne le montrions pas dans la figure, la nouvelle définition de $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ proposée par le même groupe [34] est plus stable que celle proposée précédemment [26].

Enfin, dans le graphique situé en haut de la figure 1.32, nous avons constaté qu'il existait toute une gamme de fractions molaires $(0,2(4) \ a \ 64,0(4) \ \%)$ dans laquelle les composés Li_xSi amorphes étaient plus stables que les précurseurs de référence (le silicium et le lithium cristallins). Ceci est en parfait accord avec les observations expérimentales à basses températures : des composés

^{16.} L'erreur sur le volume a aussi été prise en compte et à titre indicatif, nous avons dû utiliser une énergie de coupure de 700 eV sur certaines structures pour atteindre une telle précision.

^{17.} C'est-à-dire dans le cadre de la DFT, au niveau PBE [106], en utilisant des pseudopotentiels tous-électrons pour le lithium et incluant les états de semi-cœur pour le silicium. NB : l'usage de pseudopotentiels standards donnent le même résultat.



FIGURE 1.32. – Énergie de formation par atome en fonction de la composition pour les alliages amorphes et cristallins (haut). Les deux compositions cristallines en orange ne sont pas sur l'enveloppe convexe et sont, par conséquent, métastables (bas). L'incertitude à 99 % est de 0,001 eV.

amorphes sont formés mais ceux-ci ne sont pas observables à plus haute température, ce qui dénote un caractère métastable. [54]

1.7.6. Implications d'une gamme limitée de métastabilité

Cependant, cette gamme limitée de métastabilité a de grandes conséquences sur le mécanisme de lithiation du silicium à température ambiante puisqu'en première approximation, le lithium ne peut pas entrer dans la structure de silicium cristallin pour former un alliage amorphe : un tel alliage serait moins stable que les précurseurs en présence.¹⁸ La réaction de lithiation ne serait donc *a priori* pas possible. Mais comme le remarquent KIM et coll. qui ont effectué des calculs similaires [44], il pourrait exister un domaine de caractère presque cristallin plus stable que les précurseurs qui permettrait d'atteindre des fractions molaires de silicium suffisantes pour permettre l'amorphisation.

Cette supposition est confirmée expérimentalement : des images de microscopie électronique en transmission *in situ* confirment l'existence d'une interphase cristalline. [42] Cette observation est en accord avec les résultats obtenus par KIM et coll. [46] dans leur simulation de dynamique moléculaire classique.

Au final, l'existence de l'interphase est donc conditionnée par l'instabilité des phases amorphes riches en silicium : l'interphase permet de maintenir un caractère cristallin le temps que le lithium et le silicium se mélangent assez pour que la fraction molaire de silicium passe sous 64,0(4) %. Une fois cette composition atteinte, la structure amorphe Li_xSi peut être formée par interdiffusion. Le diagramme d'énergie permet même de prédire cette composition : il s'agit d'un point le plus bas de la courbe des compositions amorphes ¹⁹ de la figure 1.32 : Li_{2,8(3)}Si ($C_{Si} \approx 26(2)$ %, confiance de 99 %). Cette composition est similaire aux différentes compositions obtenues dans les travaux expérimentaux (Li_{2,17}Si [53], Li_{2,4}Si [10], Li_{2,0(2)}Si [9], Li_{2,1}Si [107], Li_{2,5(2)}Si [54]).

taux ($\text{Li}_{2,17}$ Si [53], $\text{Li}_{2,4}$ Si [10], $\text{Li}_{2,9(3)}$ Si [9], $\text{Li}_{3,1}$ Si [107], $\text{Li}_{3,5(2)}$ Si [54]). La cristallisation de la phase métastable Li_{15} Si₄ s'explique par les particularités de fin de lithiation : quand tout le silicium est consommé et que la phase

^{18.} S'il est indéniable que le silicium cristallin constitue un précurseur lors de la lithiation du *silicium cristallin*, il est moins évident que le second précurseur puisse être considéré comme du lithium cristallin. Mais comme la partie gauche de la figure 1.32 le laisse penser, la différence d'énergie de formation entre le lithium cristallin et le lithium amorphe est très faible, ce qui permet de les confondre en première approximation.

^{19.} La courbe des compositions cristallines reste inaccessible à basses températures.



FIGURE 1.33. – Énergie de formation par atome en fonction de la composition pour les alliages amorphes. Les précurseurs ont changé : il s'agit du silicium et du lithium amorphes. L'incertitude à 99 % est de 0,001 eV.

 $Li_{2,8(3)}Si$ est entièrement formée, l'ajout de lithium permet d'atteindre $Li_{3,75}Si$ qui est la composition à partir de laquelle chaque atome de silicium n'est entouré que de lithium. [108] Cette phase nécessite très peu de réarrangements pour cristalliser en $Li_{15}Si_4$.

Comme nous venons de le voir, le diagramme des énergies de formation permet de comprendre l'origine du mécanisme de lithiation du silicium cristallin. Nous allons maintenant montrer que cette courbe permet aussi d'expliquer l'absence de biphasage durant les cycles électrochimiques ultérieurs.

1.7.7. Description des cycles ultérieurs

Lors de la délithiation à température ambiante, les atomes ne sont pas assez mobiles pour reformer le silicium cristallin. Ainsi, tous les cycles de lithiationdélithiation ultérieurs se font à partir du silicium amorphe. La première opération que nous devons donc faire est de mettre à jour la courbe des énergies de formation pour replacer ce précurseur. Nous l'avons fait dans la figure 1.33. Cette courbe a une nouvelle position minimale : $\text{Li}_{2,0(3)}$ Si (soit $C_{\text{Si}} \approx 33(2) \%$). Or d'après les références de la section 1.2.6, il s'agit de la composition qui est observée en parallèle à la phase plus stable Li_{15} Si₄. Cela semble cohérent avec le mécanisme de délithiation biphasé proposé dans [54] et confirmé par GAUTHIER et coll. [109].

Concernant le mécanisme de lithiation du silicium amorphe dans les cycles ultérieurs, LI et coll. [54] ont reporté une simple diffusion du fait de l'absence de changement notable dans le diffractogramme des rayons X. Cela semble cohérent avec le système considéré : contrairement aux deux autres cas considérés, nous ne sommes pas en présence d'une structure cristalline plus stable que les structures amorphes. Le lithium peut donc diffuser librement « le long » de la courbe d'énergies de formation.

Maintenant que nous avons étudié les structures massives cristallines et amorphes, il nous reste à élaborer des interfaces.

1.8. Élaboration d'interfaces

Maintenant que nous avons testé le code développé dans la section 1.5 sur de multiples systèmes, nous pouvons le mettre en œuvre pour créer des interfaces.

1.8.1. Interfaces de référence obtenues par dynamique moléculaire

À titre de comparaison avec la méthode que nous venons de développer, nous avons calculé trois structures d'interface en utilisant la dynamique moléculaire haute température. La température est choisie suffisamment haute pour activer les réactions mais aussi suffisamment basse pour éviter l'amorphisation.

Nous avons choisi de travailler à 450 K, 650 K et 900 K (KIM et coll. étaient montés à 1400 K [46]). Les structures résultantes sont représentées dans la figure 1.34. Ces images, montrent bien le phénomène évoqué précédemment : les temps simulés étant similaires, il est possible de voir l'effet de la température de dynamique moléculaire sur l'avancement de la réaction : presque aucune diffusion n'a eu lieu à 450 K alors que le lithium vient presque à manquer à 900 K.

Ainsi, il a fallu une semaine entière de calculs par structure pour obtenir une interface contenant une centaine d'atomes. Étant donné la petitesse du système, nous avons observé une perte d'ordre à toutes ces températures. Le seul moyen de l'éviter est de travailler sur un système de base plus gros.



(a) 450 K, 14 275 fs, 185 h, 48 cœurs de calcul



(b) 650 K, 13 140 fs, 172 h, 48 cœurs de calcul



(c) 900 K, 12 894 fs, 165 h, 48 cœurs de calcul

FIGURE 1.34. – Structures obtenues par dynamique moléculaire en température. Énergie de coupure de 240 eV, un seul point k (Γ). Composition : Li₄₄Si₆₄. Silicium en couleur claire et lithium en violet.

1.8.2. Création d'une interface à partir d'une surface comportant des défauts

En plus de ces structures, nous avons cherché à voir si l'existence de défauts à la surface accélérait réellement la lithiation du silicium. Nous avons donc mis au point une surface irrégulière qui est donnée dans la figure 1.35a puis nous avons utilisé les algorithmes de la section 1.5 pour ajouter du lithium en surface au fur et à mesure.

La structure donnée dans la figure 1.35b a été obtenue dans des conditions similaires à celles de la figure 1.34 et pourtant l'avancement de la réaction est bien plus grand : conformément aux travaux publiés, [42] les défauts de surface ont grandement favorisé la diffusion.

Contrairement à KIM et coll. [46], nous n'observons pas de zone comportant de gros amas de silicium dans la partie la plus lithiée : le silicium forme très rapidement des doublets qui s'éloignent du front de lithiation. Nous ne savons pas si ce comportement est caractéristique du phénomène physique sous-jacent d'épluchage ou s'il s'agit d'un artefact provoqué par la faible épaisseur de cette



FIGURE 1.35. – Lithiation d'une structure comportant des défauts. Énergie de coupure de 350 eV, un seul point k (Γ). Silicium (couleur claire) et lithium (violet).

structure (7,68 Å, soit 4 couches atomiques de silicium).

Cet effet de la taille de la boîte de calcul a déjà été observé dans [108] bien que les auteurs n'y fassent aucune référence. Leurs systèmes étaient si petits que le lithium cristallisait à la surface du silicium. Et le silicium qui se détachait de la masse de l'électrode diffusait dans le lithium exclusivement sous forme de doublets.

Ces résultats montrent déjà tout l'intérêt du code que nous avons développé dans la section 1.5 : il permet de garder le système le plus petit possible le plus longtemps possible en permettant l'ajout du lithium au besoin. Cela nous a aussi permis d'éviter de générer de grandes couches de lithium métal en surface qui ne sont pas observées.

1.8.3. Génération d'interfaces avec l'algorithme que nous avons développé

Deux exemples de structures obtenues avec la méthode de la section 1.5 sont données dans la figure 1.36. Plus intéressant encore, le profil des fractions molaires d'une troisième structure est donnée dans la figure 1.37. Il est très similaire à celui obtenu par KIM et coll. [46] pour cette direction de lithiation



(a) 450 K, 4942 fs, 150 h, 64 cœurs de calcul



(b) 600 K, 7541 fs, 323 h, 64 cœurs de calcul

FIGURE 1.36. – Structures obtenues en utilisant les méthodes développées dans la section 1.5 : 10 atomes de lithium sont ajoutés à chaque fois que la couche de lithium en surface fait moins de 5 Å. 10 % des atomes de lithium sont déplacés aléatoirement dans des sites voisins La structure est relaxée par dynamique moléculaire puis des atomes sont de nouveau déplacés, *etc.* Silicium en couleur claire et lithium en violet. Énergie de coupure de 350 eV et un seul point k (Γ).



FIGURE 1.37. – Fraction molaire de lithium et de silicium le long de l'interface. Mêmes conditions que la figure 1.36.

(110). Il existe clairement 4 domaines en accord avec ceux définis dans la section 1.2.1 :

- 1. le silicium cristallin;
- 2. une interphase riche en silicium de ~ 1 nm d'épaisseur;
- 3. des amas de silicium qui se détachent de la structure principale;
- 4. le lithium amorphe contenant quelques atomes isolés de silicium.

Nous avons obtenu une proportion de lithium plus élevée au niveau de l'alliage Li_x Si amorphe : $\text{Li}_{2,9(6)}$ Si (confiance à 99 %). Ce nombre est similaire aux valeurs relevées expérimentalement (voir section 1.2.3) ainsi qu'à la valeur calculée à partir du diagramme d'énergies de formation (voir la section 1.7.5).

Nous n'avons pas pu reproduire le reste des analyses effectuées par KIM et coll. du fait de la petitesse de nos systèmes sauf le calcul des fonctions de distribution radiales des distances au niveau de l'interphase et de la phase lithiée. Les distributions des phases lithiées semblent correctes. Mais celles de l'interphase ne le sont pas car nous avons perdu presque tout l'ordre.

Les explications les plus probables sont l'usage de boîtes de calcul trop petites pour absorber les déformations ou une relaxation incomplète. Cependant, nous avons aussi constaté une perte d'ordre dans les structures obtenues par dynamique moléculaire sur de plus petits systèmes. Il est donc peu vraisemblable que ceci soit un problème lié *uniquement* à notre procédure de lithiation.

Ceci nous amène a un problème plus vaste : celui de l'ergodicité de l'exploration de l'espace des configurations (aussi appelé espace des phases dans les publications). Au fondement des ensembles statistiques se trouve l'hypothèse d'ergodicité, c'est-à-dire que le système peut atteindre tous les points accessibles de l'espace des configurations s'il lui est laissé le temps. Sans cette notion, les garanties de l'ensemble canonique disparaissent. Or il existe plusieurs points dans notre procédure où cette notion est mise à mal : en choisissant d'effectuer certains sauts, nous nous privons de l'exploration d'une partie de l'espace des configurations. C'est une des raisons pour lesquelles nous utilisons une étape de dynamique moléculaire après chaque saut : cela permet de quitter le puits d'énergie potentielle local pour potentiellement rejoindre une trajectoire ergodique dans l'espace des configurations.

Toutefois, il a déjà été reporté que le thermostat de Nosé-Hoover simple ne permet pas d'effectuer une exploration ergodique de l'espace des configurations dans les systèmes trop petits ou trop rigides, ce qui explique que d'autres méthodes aient été développées comme le thermostat de Nosé-Hoover chaîné. [81] Dans notre cas, cela signifie qu'il est possible que notre description ne corresponde pas à celle du système réel. Mais il faut comprendre que cet écart à l'hypothèse ergodique est un des points-clés qui nous permettent justement d'accélérer notre procédure de lithiation. En continuant dans cette voie, un moyen d'obtenir une structure de distribution correcte tout en maintenant l'ordre serait de changer notre algorithme de sorte à forcer l'existence d'une interphase de 1 nm d'épaisseur par ajout automatique d'atomes dans tous les sites tétraédriques correspondants de la structure de silicium cristallin (en plus de l'ajout en surface) : plus nous pouvons faire d'hypothèses de départ, plus nous pouvons restreindre l'exploration de l'espace des configurations et plus nous pourrons générer des structures rapidement. Mais dans le même temps, cela signifie qu'il est possible de passer à côté de phénomènes importants.

Ainsi, nous avons pu générer un grand nombre de structures amorphes et d'interfaces à utiliser pour calculer des spectres de perte d'énergie des électrons.

1.9. Conclusion du chapitre

L'objectif principal de ce chapitre était d'établir des modèles structuraux à partir des données expérimentales et des travaux de modélisation qui les complètent.

Dans un premier temps, nous avons donc fait l'état de l'art des phases de silicium lithié que nous étions susceptibles de rencontrer avant de décrire les mécanismes de lithiation et de délithiation électrochimique du silicium à température ambiante. Cet état de l'art nous a permis d'obtenir une description assez précise de l'état du système lors de la lithiation. La structure cristalline présente en fin de lithiation, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ a déjà été caractérisée expérimentalement. En revanche, le caractère amorphe de la phase de silicium lithiée qui est observée par ailleurs durant le processus de lithiation empêche toute caractérisation structurale précise.

Or comme nous l'avions montré dans l'état de l'art, certains outils de calcul permettent d'aider à interpréter des données expérimentales en cherchant à obtenir une compréhension plus profonde du système. Dans la plupart des cas, ces outils, au premier rang desquels est la DFT, ont permis d'obtenir des informations qui sont encore inaccessibles à l'expérimentateur.

Cependant, la vocation première de la DFT est de trouver la structure élec-

tronique de constructions atomiques fixées. Nous avons donc fait le lien entre cet outil de calcul et la thermodynamique pour expliquer comment la DFT peut permettre de simuler des réactions entières comme la liquéfaction d'un alliage ou l'élaboration d'une interface. Cela nous a permis de créer des structures d'alliages Li_x Si amorphes à partir des composés définis que nous avions identifiés dans notre état de l'art. Les spectres de perte d'énergie des électrons de ces structures pourront ainsi être directement comparés dans le chapitre 3.

Ces simulations, ainsi que d'autres issues de publications nous ont permis de réaliser à quel point le mécanisme de lithiation du silicium est lent à l'échelle du calcul de DFT (quelques picosecondes). L'approche utilisée dans les publications pour atténuer ce problème consistait à activer la réaction en température, c'est-à-dire à simuler le système à une température plus élevée que la température ambiante (typiquement entre 900 et 1400 K).

Malheureusement, cette approche est incompatible avec le caractère métastable de l'alliage Li_x Si amorphe et une des tentatives principales de simulation d'interfaces avec cette méthode n'a pas permis de reproduire le mécanisme expérimental de manière convaincante.

Notre contribution à la résolution de ce problème a consisté d'une part à permettre de faire croître l'interface au fur et à mesure au lieu de travailler avec un nombre fixé d'atomes et d'autre part à permettre de passer de hautes barrières d'énergie potentielle sans augmenter la température. L'intérêt du premier point est d'alléger les calculs en traitant juste le nombre nécessaire d'atomes. L'intérêt du second est d'accélérer le processus de lithiation en maintenant le caractère métastable de la structure. Cela a été rendu possible grâce au développement d'un programme fondé sur la triangulation de DELAUNAY périodique ou partiellement périodique.

Nous avons pu tester cette nouvelle méthode d'abord sur un système test puis sur un système de silicium amorphe massif pour obtenir des structures amorphes sur toute la gamme de composition. Ces structures nous seront extrêmement utiles en fin de chapitre 3 pour obtenir des spectres-lignes sur toute la longueur d'interfaces.

Enfin, cette méthode a été utilisée pour générer des interfaces complètes que nous étudierons dans le chapitre 3.

Mais avant cela, nous allons présenter les méthodes de calcul de spectre de perte d'énergie des électrons dans le cadre de la DFT. Nous verrons aussi en quoi ces méthodes se révèlent problématiques pour des systèmes de taille conséquente comme les nôtres.

Chapitre 2.

Méthodes de calcul de spectres de perte d'énergie des électrons

Nous disposons à présent de près de 150 structures différentes qui se veulent représentatives de tout ou partie des interfaces expérimentales. Ces structures sont, pour la plupart, amorphes et sont déjà considérées de grande taille pour les méthodes de calcul de spectre choisies dans le cadre de la DFT. En fait, la majorité de ces structures contiennent plus de 100 atomes¹ : s'il s'agit, en DFT, d'une taille moyenne pour le calcul des propriétés de l'état fondamental mais il s'agit de très grandes tailles pour le calcul des propriétés des états excités comme celui de spectres de perte d'énergie des électrons.

En effet, ce genre de calculs nous oblige à prendre en compte tous les états de la bande de conduction : la méthode habituelle consiste à calculer explicitement les niveaux d'énergie sur plusieurs dizaines d'électron-volts au-dessus du niveau de FERMI (non requis pour un simple calcul de l'état fondamental), ce qui alourdit déjà énormément la procédure. Mais en plus, comme nous allons le voir, les critères de convergence en points k et en énergie de coupure sont souvent bien plus drastiques pour obtenir un spectre correct. Il est parfois même nécessaire, comme nous le montrerons, de compléter la base de fonctions d'onde ou encore de prendre en compte les états de semi-cœur (pour les codes à pseudopotentiels). Tous ces éléments font exploser l'utilisation de nos ressources de calcul (temps d'exécution, nombre de cœurs de calcul, usage du réseau et de la mémoire). Ceci explique que nous avons dû trouver et tester d'autres méthodes pour calculer les spectres sur les systèmes les plus grands du chapitre 1.

^{1.} Elles sont amorphes et ne présentent aucune opération de symétrie : chaque atome est considéré individuellement et aucune simplification de ces systèmes ne peut être effectuée.

Nous commencerons donc par montrer ce que sont les spectres de perte d'énergie des électrons en lien avec les phénomènes physiques sous-jacents. Nous verrons aussi comment ces spectres sont obtenus expérimentalement.

Ensuite, au regard de la description des phénomènes expérimentaux, nous présenterons les deux méthodes usuelles de calcul de spectres de perte d'énergie des électrons dans le cadre de la DFT : l'approche diélectrique et la théorie de BETHE. Cela sera l'occasion d'évoquer quelles approximations nous ferons pour garder notre usage des ressources sous contrôle.

Puis nous montrerons l'intérêt de l'application d'un cas limite de la théorie de BETHE (l'approche XAS) au code à pseudopotentiels VASP [110-113] à travers une approche hybride que nous avons développée avec le code tous-électrons WIEN2k [114, 115].

Enfin, nous présenterons une méthode de calcul de spectres tout à fait alternative au calcul explicite des niveaux d'énergie de la bande de conduction à travers une implémentation récursive de l'approche XAS [116] dans un autre code à pseudopotentiels : Quantum ESPRESSO [117].

Une référence de tout premier ordre dans le domaine est un livre écrit par Ray EGERTON [118]. Le lecteur intéressé pourra s'y référer pour approfondir ses connaissances de cette technique de spectroscopie.

2.1. Description des phénomènes physiques

Une présentation des phénomènes physiques donnant lieu à la perte d'énergie des électrons est nécessaire pour nous permettre d'interpréter des résultats et pour justifier l'usage des méthodes de calcul que nous allons utiliser.

Mais avant cela, il semble important de décrire la nature de ce que nous mesurons réellement : la perte d'énergie cinétique d'un faisceau d'électrons. Ce faisceau traverse un échantillon ainsi que le dispositif qui nous permet de mesurer cette information : un spectromètre relié à un microscope électronique en transmission.

2.1.1. Dispositif expérimental

Les mesures en spectroscopie de perte d'énergie des électrons sont généralement réalisées dans un microscope électronique en transmission. [118] Un faisceau d'électrons d'énergie cinétique de faible dispersion est généré dans le microscope. Il est focalisé sur l'échantillon avec un demi-angle de convergence α et est collecté par le spectromètre (un prisme magnétique) avec un demi-angle de collection β . [118] Le rôle de ce prisme est de séparer spatialement les électrons selon leur énergie cinétique. Une fois dispersés, ces électrons sont projetés sur un scintillateur pour être converti en photons et permettre l'acquisition par une caméra. L'image obtenue est convertie en spectre par somme orthogonale à l'axe de dispersion en énergie.

Un schéma simplifié du dispositif expérimental est reporté dans la figure 2.1.

2.1.2. Nature de la spectroscopie par perte d'énergie des électrons

Quand des électrons suffisamment rapides² entrent dans un solide, ils interagissent avec lui par le biais des forces électrostatiques (ou de COULOMB). Ces forces ont en partie pour effet de dévier les électrons du faisceau incident. Cette déviation est accompagnée d'une transmission de moment de l'électron incident vers le matériau. L'électron perd alors une partie de son *énergie cinétique*. Cette perte d'énergie est la grandeur mesurée, d'où le nom de spectroscopie par perte d'énergie des électrons (*electron energy-loss spectroscopy* ou EELS).

Il existe deux types principaux de transferts de moment :

- 1. le transfert par interaction électron-noyau
- 2. et le transfert par interaction électrons-électrons

que nous allons présenter plus en détail.

2.1.3. Détail des interactions électron-noyau

Quand un électron incident passe à proximité d'un noyau, il est dévié. Cette déviation est d'autant plus grande que la distance électron–noyau est faible. Elle suit la loi de diffusion de RUTHERFORD mais son effet est peu visible sur le spectre final du fait des faibles transferts d'énergie qu'elle entraîne généralement, du fait du faible nombre d'électrons incidents notablement affectés et du fait du centrage du spectromètre sur l'axe du microscope avec un angle de collection limité.

^{2.} La notion de vitesse s'entend ici de façon relative : est « suffisamment rapide » tout électron incident subissant une perte d'énergie cinétique négligeable par rapport à son énergie cinétique initiale.



FIGURE 2.1. – Schéma simplifié du dispositif expérimental : dans un microscope électronique en transmission, une source d'électrons génère un faisceau d'énergie. En traversant l'échantillon, les électrons incidents perdent plus ou moins d'énergie cinétique par rapport à la valeur de référence. Cette perte d'énergie est quantifiée dans un spectromètre : la dispersion d'énergie du faisceau est transformée en une dispersion spatiale qui est enregistrée, sous forme d'image, par une caméra. Les pixels sont sommés orthogonalement à l'axe de l'énergie, ce qui produit un spectre de perte d'énergie des électrons. Une fois dans le matériau, l'influence directe des noyaux est écrantée par la présence du nuage d'électrons du matériau. La plupart des électrons du faisceau incident passent en fait à distance des noyaux et interagissent peu avec eux; à tel point qu'il est d'usage de négliger ces transferts de moment et de considérer ces interactions comme élastiques. Dans les faits, les faibles transferts de moment contribuent à élargir le spectre de quelques dizaines de milliélectron-volts.

Les électrons récoltés dans ce cas forment un pic qui est utilisé comme référence de perte d'énergie nulle : le pic sans perte ou *zero-loss peak*. Ce pic est d'ailleurs la caractéristique prédominante du graphique de la figure 2.1. Il est fin et intense : les autres contributions sont faibles en comparaison.

2.1.4. Détail des interactions électrons-électrons

Il existe deux familles d'interactions inter-électroniques :

- les interactions de l'électron incident avec un seul électron du matériau;
- les interactions de l'électron incident avec un ensemble d'électrons du matériau.

Dans le premier cas, le transfert de moment se produit entre un électron incident et un électron de cœur ou de valence du matériau : l'électron du matériau transite de son état fondamental vers la bande de conduction. Une illustration de ce phénomène pour un électron de cœur est fournie dans la figure 2.2. Nous y voyons un des effets possibles de l'interaction d'un électron incident (non représenté) avec la structure électronique d'un atome de silicium. Dans le cas où l'électron incident ne subit plus d'autre interaction notable avec le matériau, nous mesurerons exactement sa perte d'énergie cinétique $E = \hbar\omega$ en sortie de système.

Cela laisse supposer, dans la mesure où l'état de départ est peu dispersé, que ce type d'interaction donne accès à des caractéristiques proches de la densité d'états électronique du matériau. En fait, comme nous le verrons dans la section 2.2.5, cette vision est acceptable si nous tenons compte des probabilités de transitions qui varient lentement avec l'énergie et que les effets multiélectroniques et de trou de cœur peuvent être négligés. [119]

Comme ces pertes d'énergies sont liées à l'interaction des électrons incidents avec les électrons de cœur, les pertes correspondantes sont appelées pertes de cœur ou *core-loss*.





FIGURE 2.2. – Densité d'états (gauche) et diagramme de bandes (droite) du silicium. Les cercles jaunes du diagramme de bandes représentent les 6 électrons de cœur 2p. Quand un électron incident rapide (non représenté sur la figure), passe à proximité d'un atome, il peut transférer une partie de son moment cinétique à un électron, comme ici un électron de cœur. L'amplitude de la transition $E = \hbar \omega$ correspond exactement à l'énergie cinétique perdue par l'électron incident à cause de cette interaction.

Dans le second cas, l'électron rapide peut transmettre une partie de son moment cinétique aux électrons de valence du matériau. Comme ces derniers lui sont moins liés, ils peuvent osciller collectivement. Ce phénomène, parfois appelé *résonance plasma*, s'exprime sous la forme d'une onde longitudinale progressive de densité des électrons libres. Contrairement au premier type d'interaction qui était très lié à l'atome, celle-ci sonde des portions bien plus larges du matériau.

Tout comme les phonons et photons, cette excitation peut-être quantifiée sous forme d'une pseudo-particule, le *plasmon*, d'énergie $E_p = \hbar \omega_p$ avec \hbar , la constante de PLANCK et ω_p , la fréquence angulaire du plasmon (rad s⁻¹). Ce mode de perte d'énergie est bien plus fréquent que le précédent dans la mesure où la probabilité d'entrer en interaction avec un nuage délocalisé d'électrons est plus élevée qu'avec des centres très localisés comme les noyaux atomiques.

À ces excitations collectives peuvent se rajouter des excitations plus localisées liées à des transitions interbandes entre certains niveaux dispersés ou non de la bande de valence et des niveaux dans la bande de conduction.

Du fait de la faible profondeur d'énergie des niveaux de valence, cette catégorie de perte d'énergie est souvent appelée pertes faibles ou *low-loss*.

2.1.5. Description d'un spectre type

Nous venons de distinguer les trois parties principales du spectre de perte d'énergie des électrons liées à trois catégories de phénomènes :

- 1. le pic sans perte, intense et faiblement dispersé autour d'une valeur centrale qui est provoqué par les interactions considérées comme élastiques;
- 2. la zone de pertes faibles, généralement positionnée à moins de 50 eV du pic sans perte;
- 3. les seuils issus des pertes de cœur, habituellement situés au delà de 50 eV du pic sans perte.

Nous avons repris, dans la figure 2.3, le spectre de la figure 2.1 afin de précisément établir la correspondance entre les types d'interaction et le spectre expérimental.

L'ordre de grandeur, dans notre cas, de la largeur à mi-hauteur du pic sans perte est de 1 eV. Il est utile de remarquer que ce pic correspond à la fonction d'étalement du point (ou *point spread function*, PSF) du matériel utilisé. En

Chapitre 2. Méthodes de calcul de spectres de perte d'énergie des électrons



FIGURE 2.3. – Résumé des principales régions du spectre de perte d'énergie des électrons. Le pic sans perte (partiellement visible) correspond aux interactions induisant des transferts de moments négligeables. Le pic dans la région des pertes faibles correspond à une excitation plasmonique. Les seuils,³ que nous avons dû agrandir, correspondent aux seuils $L_{2,3}$ du silicium, représentatif des transitions du niveau de cœur 2p vers les niveaux à caractère *s* et *d* de la bande de conduction.

d'autres termes, le spectre réel correspond à la convolution entre le spectre idéal et ce pic.

Le pic plasmonique ou pic du plasmon est unique dans le cas du silicium. En fait, le pic supplémentaire à 34 eV est causé par la diffusion multiple qui a lieu dans les échantillons d'épaisseurs non négligeables : plus un échantillon est épais plus la probabilité que le même électron génère plusieurs plasmons est grande.

Enfin, les seuils $L_{2,3}$ du silicium, qui correspond aux pertes de cœur que nous avons mesurées ici, n'a pas l'allure d'un pic : comme nous l'avions dit dans la section 2.1.4, ces seuils devraient ressembler à une densité d'état.

Avec toutes ces données en main, il est maintenant possible d'expliquer comment calculer ces spectres.

2.2. Présentation des méthodes de calcul de spectres en DFT

Comme nous disposons d'une vue assez complète des principaux phénomènes mis en jeu dans le microscope électronique en transmission nous allons déjà décrire l'idée générale commune à ces méthodes avant de présenter chacune d'entre elles en détail.

2.2.1. Idée générale

La description que nous avons donnée des phénomènes mis en jeu n'est valide que pour l'électron rapide, c'est-à-dire que la perte d'énergie cinétique des électrons du faisceau incident doit être négligeable par rapport à l'énergie cinétique caractéristique de ce faisceau : ceci garantit notamment que la plupart des angles de diffusion reste faible. Et comme la probabilité d'interaction entre un électron incident et le matériau à un instant donné est très faible, ces interactions peuvent être considérées comme une série d'impulsions indépendantes. [120]

Ces approximations ont pour effet de beaucoup simplifier l'expression du *pouvoir d'arrêt* des matériaux, c'est-à-dire la grandeur mesurée habituellement en microscopie en transmission. [121] Par extension cela simplifie aussi l'expression de la *section efficace* mesurée en spectroscopie de perte d'énergie des électrons qui sous forme différentielle, ou locale (dépendante de l'énergie Chapitre 2. Méthodes de calcul de spectres de perte d'énergie des électrons

transférée par l'électron incident $E = \hbar \omega$ et l'angle solide Ω d'intégration du signal) donne :

$$\frac{\mathrm{d}^2 \sigma}{\mathrm{d}\Omega \mathrm{d}E}(E) \approx -\Im\left(\frac{1}{\varepsilon_1(\mathbf{q}, E) + \imath \varepsilon_2(\mathbf{q}, E)}\right) \frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} \frac{1}{\pi a_0 m_0 v^2 n_\mathrm{a}} \qquad (2.1)$$

où $\varepsilon(\mathbf{q}, E) = \varepsilon_1(\mathbf{q}, E) + \iota \varepsilon_2(\mathbf{q}, E)$ est la fonction diélectrique (aussi appelée *permittivité*) du matériau, a_0 est le rayon de BOHR, m_0 est la masse effective de l'électron dans le vide, n_a est la densité atomique, q est le vecteur de diffusion, θ est l'angle de mesure et $\theta_E = E/\gamma m_0 v^2$ est l'angle caractéristique dépendant de l'énergie E, du coefficient de LORENTZ γ et de la vitesse de l'électron incident v.

Au final, pour des conditions expérimentales identiques, cette expression peut être un peu plus simplifiée :

$$\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E}(E) \propto -\Im\left(\frac{1}{\varepsilon_1(E) + \imath\varepsilon_2(E)}\right). \tag{2.2}$$

Au niveau de la *théorie de la fonctionnelle de la densité* électronique (DFT), il existe deux démarches de calcul des spectres : l'approche diélectrique [122] et la théorie de BETHE [123]. Le choix de ce cadre théorique impose d'ignorer l'interaction électron-trou, les effets multiélectroniques et l'évolution temporelle de l'interaction. Cela revient à faire l'approximation que le système ne change pas d'état et qu'il est possible d'obtenir des informations sur l'état excité à partir des niveaux d'énergie calculés dans l'état fondamental (approximation soudaine).

La théorie de BETHE laisse cependant la possibilité de tenir compte de l'effet de trou de cœur [119] en transférant tout ou partie d'un électron de cœur dans la bande de valence afin de simuler l'effet de cette transition électronique qui donne naissance aux seuils en spectroscopie de perte d'énergie des électrons. Toutefois, cette approche nécessite de faire un calcul complet de seuil par atome, c'est-à-dire, un calcul de la densité électronique, puis le calcul des fonctions d'ondes pour couvrir les états jusqu'à 60 eV au dessus du niveau de FERMI et enfin le calcul de seuil à proprement parler.

Les structures que nous avons générées dans le chapitre 1 et dont nous voulons calculer les spectres sont généralement bien trop grosses pour pouvoir prendre en compte l'effet de trou de cœur ou pour leur appliquer les méthodes issues de niveaux de théorie plus avancés que la DFT comme la théorie GW

[124, 125] OU BETHE-SALPETER [126]. Nous discuterons de ce problème dans la section 2.2.8.

2.2.2. L'approche diélectrique

Le but de cette première méthode est, *in fine*, de calculer la fonction diélectrique complexe du matériau que nous retrouvons directement dans l'équation 2.2. [121] Cette grandeur n'est cependant pas directement accessible et il est plus commode de travailler avec une grandeur proche : la susceptibilité électrique du matériau χ . En effet, quand un matériau subit le passage d'un électron rapide, il répond à cette impulsion par la déformation de son nuage électronique. Le détail de cette déformation est quantifié par sa polarisation

$$\mathbf{P} = \boldsymbol{\varepsilon}_0 \boldsymbol{\chi} \mathbf{E}$$

avec ε_0 , la permittivité du vide et **E** le champ électrique subi par le matériau. Il semble donc plus naturel de calculer directement cette grandeur et comme nous allons le voir, d'en déduire ε dans un second temps.

Au niveau de la DFT, χ dépend seulement de trois variables : la position de l'impulsion d'excitation **r**, la position de la sonde de mesure **r**' et l'énergie $E = \hbar \omega$ à laquelle la susceptibilité est calculée. Le calcul direct de χ nécessite un calcul du champ autocohérent par vecteur **r**, soit un calcul complet par colonne du tenseur.

Pour éviter cette lourdeur, une approche perturbative [127] a été développée : elle consiste d'abord à exprimer χ dans une forme sans interaction χ^0 :

$$\chi^{0}(\mathbf{r},\mathbf{r}',E) = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{\mathrm{BZ}} \sum_{n,n'} \frac{f_{n\mathbf{k}} - f_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{E + \epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} + i\eta} \psi^{*}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\psi_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}}(\mathbf{r})\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}')\psi^{*}_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}}(\mathbf{r}')$$

où $f_{n\mathbf{k}}$ est l'occupation de la bande *n* pour le point *k* **k**, $\epsilon_{n\mathbf{k}}$ est l'énergie de la bande correspondante, $\psi_{n\mathbf{k}}$ est la fonction d'onde correspondante et η est un facteur d'élargissement.

Les interactions sont prises en compte dans un second temps par la résolution d'une équation de Dyson [127] :

$$\chi(\mathbf{r},\mathbf{r}',E) = \chi^{0}(\mathbf{r},\mathbf{r}',E) \iint_{\Omega} d\mathbf{r}_{1} d\mathbf{r}_{2} \ \chi^{0}(\mathbf{r},\mathbf{r}_{1},E) K(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2}) \chi(\mathbf{r}_{2},\mathbf{r}',E)$$

avec K, le noyau de sommation prenant en compte les interactions de COULOMB (locales) et celle d'échange-corrélation (délocalisées) :

$$K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{\partial V_{xc}[n]}{\partial n}.$$

Les principaux défauts de cette approche perturbative sont de ne considérer que la partie linéaire de la réponse du matériau (faibles champs électriques) et surtout de nécessiter le calcul de nombreux états vides de la bande de conduction : le préfacteur $f_{n\mathbf{k}} - f_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ dans le calcul de χ^0 correspond à la différence des occupations entre l'état initial *n* et l'état final *n'*. Il est nul si *n* et *n'* ont la même occupation.

2.2.3. Exploitation de la périodicité et lien avec ε

Pour exploiter la périodicité des systèmes étudiés, ces grandeurs sont en fait calculées dans l'espace réciproque, dans notre cas en les projetant sur une base d'ondes planes :

$$\chi^{0}(\mathbf{r},\mathbf{r}',E) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{q}}^{\mathrm{BZ}} \sum_{\mathbf{GG}'} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \chi^{0}_{\mathbf{GG}'}(\mathbf{q},E) e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}'}$$

où **q** est le vecteur de BLOCH de l'onde incidente et **G** ainsi que **G**' sont des vecteurs de la maille réciproque. Ainsi χ^0 devient

$$\chi^{0}_{\mathbf{GG}'}(\mathbf{q}, E) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}}^{\mathrm{BZ}} \sum_{n,n'} \frac{f_{n\mathbf{k}} - f_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{E + \epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} + i\eta} \times \langle \psi_{n\mathbf{k}} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} | \psi_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} \rangle_{\Omega_{\mathrm{cell}}} \langle \psi_{n\mathbf{k}} | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}'} | \psi_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} \rangle_{\Omega_{\mathrm{cell}}}$$
(2.3)

projeté sur une base d'ondes planes dans l'espace réciproque.

Cette représentation est commode car elle permet de simplifier la plupart des calculs et de tenir en compte de la périodicité sans coût supplémentaire. Le calcul de la fonction diélectrique *microscopique* ε peut ensuite avoir lieu :

$$\varepsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}, E) = \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + \frac{4\pi}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} \chi_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, E).$$

Nous insistons : il s'agit bien d'une fonction diélectrique microscopique, c'est-à-dire spatialement localisée dans la maille, alors que nous souhaitons

généralement obtenir la fonction diélectrique globale, *macroscopique*, du matériau. La fonction diélectrique macroscopique ε_{M} est liée à la fonction diélectrique microscopique par :

$$\varepsilon_{\rm M}(\mathbf{q}, E) = \frac{1}{\varepsilon_{00}^{-1}(\mathbf{q}, E)}$$

où ε^{-1} dénote l'inverse, au sens matriciel, de ε .

Tout au long de cette procédure, il existe de nombreuses façons permettant de réduire le coût de calcul, [128, 129] par exemple :

- 1. utiliser les ondes planes comme fonctions de base (pour représenter $\psi_{n\mathbf{k}}$) [128];
- utiliser un code à pseudopotentiels (par rapport au code tous-électrons) [129];
- 3. ne calculer que $\Im(\chi^0)$ et reconstituer la fonction totale par la règle de somme de KRAMERS-KRONIG [129];
- 4. négliger le noyau d'échange-corrélation afin d'éviter le calcul explicite de χ (*random phase approximation* [130]) :

$$\varepsilon_{\mathbf{GG}'}^{\text{RPA}}(\mathbf{q}, E) = \delta_{\mathbf{GG}'} - \frac{4\pi}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} \chi_{\mathbf{GG}'}^0(\mathbf{q}, E);$$

5. négliger les termes hors diagonale de $\varepsilon_{GG'}$, souvent faibles, et représentatifs de perturbations locales (champs locaux [131]) de sorte que

$$\varepsilon_{\mathrm{M}}(\mathbf{q}, E) = \varepsilon_{00}(\mathbf{q}, E).$$

Nous mettrons en œuvre tous ces éléments afin de réduire au maximum les temps d'exécution.

2.2.4. Exemple du lien entre permittivité et pic du plasmon

Un exemple de spectre obtenu sur du silicium par cette technique est représenté dans la figure 2.4. Il montre le rapport entre les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique avec le spectre de perte d'énergie des électrons correspondant. Cela permet de montrer l'origine du plasmon : à proximité du mode du pic, la fonction diélectrique devient imaginaire pur.

Chapitre 2. Méthodes de calcul de spectres de perte d'énergie des électrons



FIGURE 2.4. – Lien entre la fonction diélectrique $\varepsilon = \varepsilon_1 + \iota \varepsilon_2$ et le pic du plasmon. Ce pic est généré par une instabilité locale de la fonction diélectrique : ε_1 est croissant et passe l'axe des abscisses alors que ε_2 s'annule.

En dépit des méthodes précédemment évoquées pour alléger les calculs, l'obtention d'un grand nombre d'états inoccupés en plus de l'échantillonnage très dense de l'espace réciproque en points k rend cette technique très lourde.

Nous avons la chance d'étudier des systèmes pour lesquels les seuils d'intérêt sont contenus dans les 150 premiers électron-volts du spectre, ce qui rend l'approche diélectrique praticable non seulement pour obtenir le plasmon mais aussi pour obtenir directement les seuils $K(L_{2,3})$ du lithium (silicium).

Malheureusement, dans l'expression actuelle de ε , les spectres obtenus ne sont pas spatialement localisés : l'usage de cette approche est donc *a priori* compromise pour calculer des spectres-lignes le long d'une interface comme nous avons prévu de le faire. Elle demeurera utile malgré cela pour toute structure périodique dont nous voulons connaître le spectre complet en un seul calcul.

Nous allons maintenant passer à la seconde approche : la théorie de BETHE.

2.2.5. La théorie de Ветне

Cette autre approche consiste à calculer directement l'absorption du matériau. [123]

L'une des grandeurs centrales de cette théorie est le facteur de forme dy-

namique, défini comme le carré de la matrice de transition d'un état occupé prédéfini ψ_0 , supposé invariant lors de la transition et peu dispersé en énergie, vers un état final inoccupé ψ_n

$$\epsilon_n(\mathbf{q}) = \langle \psi_n | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \psi_0 \rangle$$

pour *n*, l'ensemble d'états d'énergie E_n en référence à l'énergie de ψ_0 et $\hbar \mathbf{q} = \hbar \mathbf{k} - \hbar \mathbf{k}'$, le moment transféré du faisceau d'électrons rapides incident vers le matériau. Ce facteur est similaire aux derniers éléments de l'équation 2.3.

Le facteur de forme apparaît dans une autre grandeur appelée par BETHE *generalized oscillator strength* :

$$f_n(\mathbf{q}) = \frac{E_n}{R} \frac{|\epsilon_n(\mathbf{q})|^2}{(\mathbf{q}a_0)^2}$$

avec R = 13,6 eV et a_0 , le rayon de BOHR. Il s'agit de la quantité sans dimension qui représente directement la probabilité d'absorption du matériau avec E_n l'énergie de la transition de ψ_0 à ψ_n .

Dans les faits, les propriétés d'invariance et de faible dispersion de l'état de départ ψ_0 sont considérées comme généralement valides pour les états de cœur seulement. Ceci rend cette approche inapplicable aux états occupés de valence. En contre partie, la forte localisation de ces états permet de localiser spatia-lement et de manière triviale ces seuils ce qui rend cette méthode applicable telle qu'elle au calcul de spectres-lignes le long d'une interface.

À partir de là, il est possible de définir une nouvelle grandeur explicitement dépendante de l'énergie absorbée :

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}E}(\mathbf{q}, E) = f_n(\mathbf{q}) \quad \delta(E - E_n)$$

et la théorie de Bethe prédit alors un spectre

$$\frac{\mathrm{d}^2 \sigma}{\mathrm{d}\Omega \mathrm{d}E}(\mathbf{q}, E) \propto \frac{1}{E} \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}E}(\mathbf{q}, E)$$

pour l'électron suffisamment rapide, **q** faible et à une pulsation $\omega = E/\hbar$ (voir [118] pour le développement complet).

2.2.6. L'approche xAs

Un autre point important de l'équation de BETHE est son comportement dans le cas où $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}$, souvent appelé *limite optique* : il est possible d'effectuer le développement limité au premier ordre des éléments de matrice de transition qui deviennent alors

$$\epsilon_n(\mathbf{q}) = \langle \psi_n | \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} | \psi_0 \rangle.$$

Cette nouvelle expression est un analogue à celle d'absorption des photons (le transfert de moment est simplement remplacé par le vecteur de polarisation). [132, 133] Il s'agit de la raison pour laquelle les calculs d'absorption des rayons X (xAs) permettent d'obtenir des seuils similaires à ceux de perte d'énergie des électrons dans ce cas particulier. D'ailleurs, le terme *approche* xAs sera parfois employé par la suite pour nommer ce type de calculs.

La formulation de BETHE peut encore s'exprimer en une forme analogue à la règle d'or de FERMI qui a été adaptée pour respecter les règles de sélection (approximation dipolaire) :

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}E}\Big|_{i} (\mathbf{q}, E) \propto \sum_{l_{i}} |M_{l_{i} \to l_{i} \pm 1}(E)|^{2} \quad \mathrm{PDOS}_{l_{i} \pm 1}(E)$$

où $|M_{l_i \to l_f}(E)|^2$ est l'élément de matrice de transition réexprimé par souscouche *l* et où $\text{PDOS}_{l_f}(E)$ est la densité d'états projetée sur la sous-couche $l_f = l_i \pm 1$. Cette écriture a pour avantage de simplifier les calculs et de faciliter l'interprétation des spectres en faisant explicitement le lien avec la structure électronique.

 $|M_{l_i \to l_f}(E)|^2$ varie lentement avec l'énergie : il constitue la forme générale du seuil alors que $PDOS_{l_f}(E)$ varie généralement de façon bien plus abrupte et constitue la structure fine du spectre. La figure 2.5 représente les densités d'états partielles pour le silicium cristallin.

2.2.7. Conditions de validité de la théorie de Ветне

Le dernier point qu'il semble utile d'évoquer est la gamme de validité de cette méthode. Comme nous l'avons dit, la théorie de BETHE permet d'obtenir l'absorption du matériau qui est proportionnelle à ε_2 . [118] Cependant elle n'est pas applicable aux états de valence, ce qui rend impossible la reconstruction de



FIGURE 2.5. – Densités d'états partielles du silicium cristallin calculées avec WIEN2k. Niveau de FERMI à 0 eV. — : densité d'états totale ramenée à un atome. Densités d'états partielles : === : états s; === : états p; === : états d.

la fonction diélectrique complète pourtant nécessaire pour un calcul de spectre valide.

Toutefois, il faut remarquer qu'à mesure que *E* devient grand, $\varepsilon_1(E)$ tend vers 1. Il vient alors que le spectre de perte d'énergie des électrons pour un grand *E* est proportionnel à

$$\varepsilon_2(E) - \varepsilon_2^3(E) + \varepsilon_2^5(E) + O(\varepsilon_2^7).$$

Comme $\varepsilon_2(E)$ tend lui-même vers 0, les termes d'ordre supérieur peuvent être négligés et il vient que :

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E}(E) \propto \varepsilon_2(E) + O(\varepsilon_2^3) \tag{2.4}$$

Ainsi la théorie de BETHE permet d'obtenir une représentation correcte des seuils quand la perte d'énergie considérée est assez haute (>50 eV environ). Ce point pourrait poser problème dans le cas du lithium dont l'énergie du seuil K est justement sur cette limite de validité de ~50 eV.

Comme pour l'approche diélectrique, le calcul d'un certain nombre d'états inoccupés doit être effectué. En revanche le nombre de ces états n'est pas guidé, cette fois-ci, par des critères de convergence : si seulement les 10 premiers

électron-volts d'un seuil doivent être calculés, il suffit de calculer tous les états jusqu'à 10 eV au dessus du niveau de FERMI. En outre, aucune densification supplémentaire de la grille de points k par rapport à un calcul classique de densité d'états n'est nécessaire : les niveaux de départ présentent une faible dispersion en énergie et il ne faut pas plus de points pour mieux les décrire.

Nous pourrions appliquer directement ces méthodes puisqu'elles sont déjà implémentées dans un des programmes que nous avons déjà utilisés : WIEN2k. Mais comme nous allons le voir, la taille des structures que nous considérons est trop grande pour permettre d'appliquer ces méthodes sans réflexion préalable. Nous allons préciser ce dont il s'agit exactement avant de présenter les méthodes que nous avons utilisées.

2.2.8. Problèmes de l'application de ces méthodes à nos structures

Pour les gros systèmes, le temps d'exécution est majoritairement passé dans la procédure de diagonalisation de l'hamiltonien. Cette procédure est techniquement de complexité $O(n^3)$, où *n* est le nombre de fonctions de base. Dans le même temps, les besoins de mémoire vive sont dominés par le stockage des fonctions d'onde.

Pour montrer l'étendue du problème que posent certaines structures du chapitre 1, nous avons analysé les temps d'exécution et l'utilisation mémoire des procédures que nous avons utilisées dans la section 1.4.1 pour élaborer 13 structures de silicium amorphe avec VASP.

Pour chacune de ces structures de 64 atomes de silicium, nous avons fait deux calculs en tous points identiques sauf en ce qui concerne le nombre de bandes : nous avons obtenu une densité électronique convergée avec 164 bandes. Puis nous sommes repartis de ce calcul et avons calculé les fonctions d'ondes de 1700 bandes à densité électronique fixée. Pour effectuer cette dernière procédure, nous avons tenté d'utiliser deux algorithmes de diagonalisation de l'hamiltonien. Le premier est l'algorithme itératif standard de VASP, le second est une diagonalisation directe.

Nous avons mesuré les temps d'exécutions de ces calculs répartis sur 64 cœurs :

– entre 23 et 28 secondes par itération pour 164 bandes, soit entre 437 et 532 secondes en tout (intervalles de confiance à 99%);

- entre 730 et 890 secondes par itération pour 1700 bandes, soit entre 5840 et 7120 secondes en tout en diagonalisation itérative (mêmes intervalles);
- entre 82 800 et 100 800 secondes pour 1700 bandes en diagonalisation directe.

Et dans le même temps, la consommation mémoire totale est passée de 2,3(1) à 18,1(1) Go.

Ces résultats permettent de montrer que l'augmentation du nombre de bandes, même pour un système aussi petit, ralentit déjà le calcul d'un ordre de grandeur.

Si ces temps d'exécution ou d'usage de la mémoire ne semblent pas très impressionnants, ce n'est plus du tout le cas pour des systèmes plus gros : la prise en compte de 5000 bandes dans une structure de 200 atomes du chapitre 1 n'a permis d'atteindre que 30 eV au dessus du niveau de FERMI. Pour comparaison, il fallait seulement 1700 bandes dans le cas des structures de silicium amorphe pour atteindre les 60 eV nécessaires à la convergence du spectre.

Le temps d'exécution par itération du cycle autocohérent pour l'interface était de plus de 12 000 s alors que nous n'avions même pas densifié la grille de points k en préparation d'un calcul par l'approche optique. Précisons que l'énergie de coupure ainsi que le nombre de points k étaient identiques à ceux utilisés dans les tests précédents. L'empreinte mémoire, quant à elle, est passée à un peu moins de 128 Go en tout.

Ces temps d'exécution semblent effectivement démontrer une croissance cubique avec la taille de la base. À défaut de pouvoir changer la complexité algorithmique de la DFT, nous pouvons faire en sorte de nous situer dans des conditions optimales de calcul en utilisant les outils les plus appropriés.

Nous allons donc passer le reste de ce chapitre à présenter les méthodes qui nous permettront de calculer des spectres sur les systèmes les plus gros.

2.3. Optimisation de l'approche diélectrique

Nous souhaitons nous servir de cette technique pour obtenir le spectre complet sur la gamme 0 eV–140 eV. De cette façon, nous aurions accès au pic du plasmon et aux seuils qui nous intéressent. Comme nous l'avons dit dans la section 2.2.2, cette méthode est la seule qui puisse nous permettre d'obtenir le spectre de pertes faibles. Elle permet aussi de fournir une référence de seuil à comparer aux seuils calculés par l'approche xAs afin d'en vérifier la validité. En fait, il serait judicieux de différencier deux usages de l'approche diélectrique : le calcul de seuils (impliquant le calcul du pic plasmonique) et le calcul du pic du plasmon seul. Cette distinction est utile dans la mesure où les états de cœur ne sont pas censés intervenir dans la réponse plasmonique du matériau : il est donc possible de les négliger si le calcul des seuils ⁴ n'est pas nécessaire.

VASP est un code à pseudopotentiel qui fait l'approximation des cœurs gelés (*frozen core*) et comme nous allons le voir, cela va nous permettre d'aisément choisir un calcul avec ou sans seuil.

2.3.1. Prise en compte des états de cœur dans un code à pseudopotentiels

Comme la figure 2.2 de la page 80 nous le rappelle, les états de cœur sont enfouis si profondément en énergie qu'ils ne devraient pas contribuer à la liaison chimique.

Le fait de négliger, par principe, toute altération de ces états constitue l'approximation dite des cœurs gelés (*frozen core*) et la plupart des codes à pseudopotentiels, dont VASP, font cette approximation. [113] Le choix d'inclure ou non des états de cœur explicites dans le calcul dépend du pseudopotentiel utilisé.

Nous évoquerons les pseudopotentiels en détail plus tard, dans l'annexe B. Mais ce qu'il faut savoir pour l'instant est que ce type de code sépare traditionnellement les états occupés en deux parties : les états de cœur qui sont gelés et les états de valence qui sont explicitement calculés.

Cette séparation signifie qu'avec les pseudopotentiels standard, il n'est pas possible de calculer des seuils par l'approche diélectrique. Cependant, certains états de cœurs peu profonds (*shallow core states*) peuvent être explicitement considérés comme des états de valence par certains pseudopotentiels (ces états sont alors appelés états de semi-cœur⁵). Un tel pseudopotentiel permettra donc de calculer des seuils par l'approche diélectrique. Cependant l'inclusion de ces états dans le pseudopotentiel a un prix : il est nécessaire d'augmenter l'énergie de coupure de sorte à augmenter le nombre d'ondes planes pour accommoder ces états supplémentaires. Typiquement, s'il est souvent possible de travailler

^{4.} Nous quantifierons l'effet de cette approximation dans le chapitre 3.

^{5.} Dans le cas du lithium, il faut explicitement considérer ses états 1*s*, ce qui revient en fait à adopter une approche tous-électrons pour cet atome par le biais d'un pseudopotentiel tous-électrons.

avec des énergies de coupure de 250 eV avec un pseudopotentiel standard, il n'est pas rare de devoir monter à une énergie de coupure de 550 eV quand les états de semi-cœur 3s et 2p sont inclus. Le temps de diagonalisation s'en trouve directement affecté.

Le principal désavantage de cette méthode est la sensibilité à la qualité du pseudopotentiel. Cela implique qu'il faut toujours valider chaque pseudopotentiel pour l'usage souhaité. Cela se fait généralement vis-à-vis de la densité d'états issue d'un code tous-électrons.

Nous allons donc commencer par valider les pseudopotentiels que nous avons utilisés. Puis nous montrerons comment l'inclusion d'états de semi-cœur dans le pseudopotentiel permet bien de reconstruire les seuils $L_{2,3}$ du silicium. Enfin, nous comparerons les temps d'exécution dans WIEN2k et VASP d'une part pour le calcul de seuil et d'autre part pour le calcul de pics du plasmon.

2.3.2. Validation d'un pseudopotentiel

Il est difficile de connaître la qualité d'un pseudopotentiel pour le calcul de spectres de perte d'énergie des électrons *a priori* : peu de personnes s'intéressent aux états de la bande de conduction et la plupart des pseudopotentiels n'ont pas été testés pour cet usage. C'est d'ailleurs l'une des raisons pour laquelle une partie du travail de thèse de Vincent MAUCHAMP [134] a consisté à générer un nouveau pseudopotentiel pour le lithium pour le programme ABINIT.

Nous avons choisi de comparer les densités d'états totales de VASP avec celles du code tous-électrons WIEN2k : cela permet généralement d'identifier les configurations électroniques erronées du fait de l'usage d'un pseudopotentiel de piètre qualité.

Les densités d'états totales du silicium amorphe dans WIEN2k et VASP sont représentées dans la figure 2.6. L'accord est presque parfait jusqu'à 20 eV, puis les deux densités d'états s'écartent progressivement l'une de l'autre.

2.3.3. Identification de la source des différences

L'une des raisons permettant d'expliquer cet écart (visible aussi pour chacune des 12 autres structures amorphes) pourrait être l'existence de bandes fantômes dans VASP. En réalité, d'autres pseudopotentiels incluant plus de projecteurs donnent les mêmes résultats.

Après comparaison des densités d'états projetées, il s'est avéré qu'il manquait

Chapitre 2. Méthodes de calcul de spectres de perte d'énergie des électrons



FIGURE 2.6. – Densités d'états totales du silicium amorphe dans le code tous-électrons
WIEN2k et le code à pseudopotentiels VASP dans les mêmes conditions (même grille de points k, convergence du nombre d'ondes planes, même méthode d'intégration).

des états dans la sous-couche d de WIEN2k. L'ajout d'une fonction de base locale supplémentaire de haute énergie et de symétrie d dans WIEN2k a suffi à réduire l'écart comme cela peut se voir dans la figure 2.7.

Ainsi, si les codes tous-électrons sont souvent utilisés comme référence, il ne faut pas oublier que la complétude de la base doit être vérifiée dans tout le domaine d'énergie qui nous intéresse. La méthode de description des fonctions d'ondes qui est mise en œuvre dans WIEN2k demande parfois l'ajout de plusieurs énergies de linéarisation pour obtenir une description correcte sur toute la gamme d'énergie.

Nous pouvons maintenant utiliser l'approche diélectrique pour calculer des seuils avec VASP puisque les pseudopotentiels utilisés semblent corrects sur toute la gamme d'énergie qui nous intéresse.

2.3.4. Application au calcul de seuils des structures de silicium amorphe

Nous avions prouvé que parmi les 13 structures de silicium amorphe générées dans la section 1.4.1, il existait en réalité 7 groupes de structures notablement différentes (voir section 1.4.4, page 32). Mais comme les seuils de la figure 2.8



FIGURE 2.7. – Densités d'états totales du silicium amorphe dans le code tous-électrons WIEN2k (avec inclusion d'une fonction de base locale de type d supplémentaire à 28 eV) et le code à pseudopotentiels VASP dans les mêmes conditions.



FIGURE 2.8. – Seuils $L_{2,3}$ des 13 structures de silicium amorphes obtenues dans la section 1.4.1.
le laisse supposer, en dépit des différences structurales indubitables entre 7 des structures, les seuils obtenus sont quasiment identiques (l'origine de cette grande similarité sera expliquée en détail dans la section 2.4 par l'usage de la théorie de BETHE).

Ceci prouve sans ambigüité que les structures utilisées sont assez grandes, du point de vue de la spectroscopie par perte d'énergie des électrons, pour représenter des structures amorphes convenables : il existe une invariance de cette partie du spectre en dépit de positions atomiques différentes. Cette invariance se retrouve aussi selon les autres directions de calcul de la fonction diélectrique et confirme notre analyse.

2.3.5. Enjeux de l'estimation des temps d'exécution

Jusqu'ici l'avantage du code à pseudopotentiels en terme de rapidité n'est que théorique. Il est donc important d'estimer les temps d'exécution de WIEN2k et de VASP, sur les mêmes structures et avec les mêmes paramètres.

Nous avons choisi, une fois de plus, les 13 structures de silicium amorphe de la section 1.4.1 pour faire nos tests. Étant donné la taille de ces systèmes (64 atomes de silicium), il est peu probable que nous obtenions des temps réellement rédhibitoires dans ce cas précis mais rappelons que nos systèmes cibles sont bien plus gros (voir section 2.2.8).

Contrairement aux apparences, définir une telle estimation n'a rien de trivial : certains paramètres ne sont pas identiques, les modalités d'écriture sur le disque changent d'un code à l'autre, les deux programmes ne calculent pas exactement les mêmes quantités par défaut, le mode de parallélisation par défaut de WIEN2k est par point k alors qu'il est par bandes dans VASP, l'initialisation des états inoccupés est aléatoire, la congestion des entrées/sorties de la grappe de calcul et l'état du système d'exploitation à l'instant donné ne sont pas connus. Toutes ces variables sont autant de paramètres influant largement sur le temps d'exécution.

Nous avons donc fait des choix : nous avons pris en compte le *temps processeur*, c'est-à-dire le temps d'exécution brut, sans prendre en compte les entrées/sorties disque ou réseau ; nous avons laissé les programmes calculer les grandeurs par défaut, par exemple VASP calcule systématiquement la densité d'états totale après le calcul du champ autocohérent alors qu'il s'agit d'une opération supplémentaire dans WIEN2k ; le mode de parallélisation n'a pas été changé dans VASP bien que la parallélisation sur les points k soit plus efficace ;



FIGURE 2.9. – Distribution des temps d'exécution processeur avec VASP, pour obtenir un des seuils de la figure 2.8 sur 32 cœurs de notre grappe de calcul. Estimation de distribution par noyau gaussien, règle de SILVERMAN.

tout ce qui n'a pas été pris en compte explicitement l'a été implicitement dans une étude statistique (répétition du même calcul une centaine de fois avec démarrage aléatoire sur 2 semaines).

2.3.6. Estimation des incertitudes

À la vue de tous les facteurs que nous ne contrôlons pas, il est important d'estimer les incertitudes : cela nous aidera, d'une part à conclure rigoureusement sur les similitudes et les différences entre les logiciels et d'autre part, cela permet d'être honnête vis-à-vis des résultats qui seront donnés.

La figure 2.9 représente la probabilité du temps d'exécution d'un calcul complet de seuil avec VASP sur l'une des structures de silicium amorphe de la section 1.4.1. La distribution obtenue n'a pas d'allure connue. Néanmoins, il est possible d'estimer des incertitudes par intégration directe de cette courbe.

La distribution gaussienne, en pointillés, est celle correspondant à la moyenne et à l'écart-type de la distribution expérimentale : il apparaît clairement que ces deux distributions sont complètement différentes. Cela prouve que le calcul de la moyenne n'est pas adapté et que l'estimation de l'incertitude à partir de l'écart-type est inappropriée : il s'agit d'un cas où la moyenne (ou l'écart-type) « ment » sur les données. Il est important de toujours vérifier au préalable si





FIGURE 2.10. – Comparaison des temps d'exécution pour obtenir le pic du plasmon du silicium amorphe par l'approche diélectrique dans un code tousélectrons (WIEN2k) et un code à pseudopotentiels (VASP) avec ou sans inclusion des états de semi-cœurs dans le pseudopotentiel. SCF : calcul du champ autocohérent avec 164 bandes; NSCF : diagonalisation de l'hamiltonien à densité fixée avec 1800 bandes; Diélec : calcul de la fonction diélectrique.

un calcul de moyenne et d'écart-type est possible au risque de discuter d'un phénomène inexistant ou de passer à côté d'une découverte intéressante.

Pour notre part, nous avons déterminé l'intervalle de confiance à 99 % ainsi que l'intervalle de confiance pour 10 répétitions (obtenue par convolution) : cela va nous permettre d'attribuer une incertitude aux calculs effectués avec WIEN2k sans avoir à effectuer des centaines de répétitions.

2.3.7. Temps d'exécution

Nous avons effectué 3 types de calculs, tous dans l'approximation diélectrique :

- le calcul de la fonction diélectrique complète dans WIEN2k (seuils + pic du plasmon);
- le même calcul dans VASP (en incluant les états de semi-cœur dans le pseudopotentiel);
- un calcul dans VASP sans inclusion des états de semi-cœur (pic du plasmon uniquement).

Nous avons obtenu les temps d'exécution processeur reportés dans la figure 2.10. Rappelons que nous n'avons pas utilisé la parallélisation en points k de VASP⁶ (fonctionnalité expérimentale) et pourtant VASP est déjà ~10 % plus rapide que WIEN2k pour le même résultat pour une maille de seulement 64 atomes. Nous nous attendons à ce que cet écart se creuse à mesure que le nombre d'atomes augmente : l'algorithme de diagonalisation de l'hamiltonien dans WIEN2k est très efficace. Cependant, il s'agit d'une diagonalisation directe (étape NSCF dans la figure) : ce type d'algorithme a un comportement asymptotique moins bon que celui des algorithmes itératifs.

Pour le calcul de plasmons seuls, avec le pseudopotentiel n'incluant pas d'états de semi-cœur, le temps d'exécution est deux fois inférieur aux deux autres cas : ces pseudopotentiels sont plus doux, c'est-à-dire que les pseudopotentiels sans semi-cœur permettent d'obtenir une description correcte du système avec moins d'ondes planes. L'usage de VASP pour ces applications semble donc parfaitement recommandable.

2.4. Implémentation de l'approche xas dans un code à pseudopotentiel (VASP)

Comme nous venons d'obtenir d'excellents résultats en utilisant VASP pour le calcul optique, nous nous demandions s'il n'était pas possible d'obtenir le même genre d'avantages pour l'approche xAS.

Cette méthode est particulièrement intéressante quand il s'agit d'obtenir des seuils localisés spatialement. Elle est donc particulièrement bien adaptée à l'étude d'interfaces complètes comme celles que nous avons développées dans le chapitre 1.

Mais l'étude des interfaces n'est pas le seul intérêt de cette méthode : un peu plus tôt, dans la section 2.3.4, nous avions démontré que des structures de silicium amorphe indubitablement différentes les unes des autres généraient les mêmes seuils $L_{2,3}$. La théorie de BETHE va nous permettre d'expliquer ce résultat.

2.4.1. Développement d'une approche hybride

Comme nous n'avions pas la moindre idée du gain de vitesse et de la précision que nous pouvions attendre d'une telle implémentation par rapport à celle du

^{6.} Ce type de parallélisation permet d'atteindre de meilleures performances mais doubler le nombre de groupes de parallélisation sur les points k double la demande mémoire.

code tous-électrons WIEN2k, nous avons décidé d'utiliser une approche hybride ne nécessitant pas de développement logiciel lourd. En reprenant l'expression de la double dérivée de la section efficace dans l'approche xAs

$$\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E}\bigg|_i (\mathbf{q}, E) \propto \sum_{l_i} |M_{l_i \to l_i \pm 1}(E)|^2 \times \mathrm{PDOS}_{l_i \pm 1}(E)$$

il vient que seuls les éléments de la matrice de transition $|M_{l_i \to l_i \pm 1}(E)|^2$ ne peuvent être calculés avec VASP actuellement. En revanche, les densités d'états partielles $PDOS_{l_i \pm 1}(E)$, localisées sur chaque atome, sont facilement accessibles.

Il convient de préciser que nous avons négligé, dans cette approche, les termes croisés issus du développement de $|M_{l_i \rightarrow l_i \pm 1}(E)|^2$. [135–137]

2.4.2. Calcul des éléments de matrice de transition

Il faut se rappeler que $|M_{l_i \to l_i \pm 1}(E)|^2$ est une fonction de l'énergie variant lentement représentant les variations les plus importantes du seuil, sans structure fine. Cette fonction dépend d'un unique état initial de cœur et de sous-couches très délocalisées de la bande de conduction.

Nous pouvons supposer d'une part que l'état initial ne varie pas d'un atome à l'autre ⁷ (les états de cœur sont supposés ne pas contribuer à la liaison). D'autre part, les états de la bande de conduction étant délocalisés, ils doivent être presque identiques dans tout le cristal pour une maille suffisamment petite. En d'autres termes, il n'est certainement pas nécessaire de calculer $|M_{l_i \rightarrow l_i \pm 1}(E)|^2$ pour chaque atome de chaque structure considérée.

En poussant un peu plus loin encore, il est possible de supposer que ces éléments de matrice de transition sont très proches de ceux du silicium cristallin : les états de cœurs restent inchangés et les atomes mis en jeu dans les liaisons sont identiques. Il suffirait alors de les calculer une fois pour toute dans WIEN2k pour ce système simple et d'effectuer les calculs sur les systèmes plus gros dans le code à pseudopotentiels VASP.

^{7.} Les décalages en énergie des niveaux de cœur initiaux des transitions électroniques ont été négligés pour économiser le temps de calcul bien qu'il soit possible de les estimer par exemple par la méthode Δ SCF [138], même dans des codes à pseudopotentiels. De même, la séparation en énergie des états $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$, qui est de l'ordre de 0,4 eV dans l'état fondamental, a été négligé. En dépit de ces approximations les seuils reconstruits demeurent tout à fait acceptables comme nous le montrerons dans la figure 2.16.



FIGURE 2.11. – Éléments de matrice de transition (approximation dipolaire) pour les seuils $L_{2,3}$ du silicium. Références cristallines (tirets) et structure amorphe.

Nous avons vérifié ces suppositions sur l'une de nos structures et les éléments de matrice de transition correspondants ont été reportés dans la figure 2.11. Notre supposition concernant la grande similarité entre les éléments d'une même structure amorphe s'avère parfaitement juste. Quelques différences avec les éléments obtenus sur la structure de silicium cristallin existent, mais du fait de la lenteur des variations, ces changements n'ont que peu d'effet sur l'allure générale du spectre.

Ainsi, pour gagner encore plus de temps sur les calculs, les éléments de matrice de transition dipolaire peuvent être précalculés sur des structures cristallines de référence.

2.4.3. Validité des densités d'états

Nous avions déjà vérifié la validité des densités d'états totales du silicium amorphe. Mais comme les structures fines dans ce cas sont presque inexistantes, il ne s'agit pas d'un bon système pour vérifier la validité de pseudopotentiels pour le calcul de seuils.

Pour y remédier, nous avons tracé les densités d'états totales du silicium cristallin calculées avec WIEN2k et VASP dans la figure 2.12. L'accord est presque parfait. Cependant, la grandeur qui nous intéresse est la densité d'états

Chapitre 2. Méthodes de calcul de spectres de perte d'énergie des électrons



FIGURE 2.12. – Densités d'états totales du silicium cristallin calculées avec un code tous-électrons (WIEN2k, ajout d'une fonction de base de caractère d à 28 eV) et un code à pseudopotentiels (VASP).

partielle locale à chaque atome. Un exemple est donné dans la figure 2.13. Si la structure fine semble identique entre les densités d'états partielles de même caractère, il semble exister un rapport non constant entre elles dont il faut maintenant déterminer l'origine.

2.4.4. Prise en compte de la sphère de projection

Il s'avère que ce rapport non constant est dû au choix de différentes sphères de projection des densités d'états. Les sphères utilisées dans VASP sont fixées dans le pseudopotentiel alors que celles de WIEN2k correspondent au rayon de *muffin-tin*. Ce dernier rayon peut-être modifié, souvent au prix d'une grande augmentation du temps de calcul. Les rapports entre les densités d'états partielles de WIEN2k et de VASP pour 3 atomes choisis aléatoirement dans une structure de silicium amorphe sont donnés dans la figure 2.14. Ils semblent identiques dans chaque sous-couche considérée, ce qui laisse à penser qu'il est possible de corriger ce rapport *a posteriori* par une simple régression polynomiale d'ordre 2 ou 3.

Une fois les densités d'états corrigées, les éléments de matrice de transition dipolaire peuvent directement être utilisés pour reconstituer les seuils de nos éléments.



FIGURE 2.13. – Comparaison des densités d'états partielles d'un atome d'une des 13 structures de silicium amorphe VASP (WIEN2k) en trait normal (pointillés). Niveau de FERMI à 0 eV.



FIGURE 2.14. – Rapport des densités d'états partielles de WIEN2k sur celles de VASP. Niveau de FERMI à 0 eV.

Chapitre 2. Méthodes de calcul de spectres de perte d'énergie des électrons



FIGURE 2.15. – Seuils $L_{2,3}$ des 64 atomes de silicium d'une des 13 structures amorphes. Les états occupés n'ont pas été éliminés (avant 99 eV, hachurés).

2.4.5. Application de l'approche xAs dans VASP au silicium amorphe

Il est maintenant possible, avec VASP, de chercher l'origine de la similarité entre les seuils calculés sur les 13 différentes structures amorphes de la section 1.4.1.

Nous avons calculé les seuils $L_{2,3}$ des 64 atomes de silicium d'une des structures amorphes. Ces seuils ont été tracés dans la figure 2.15. Il s'avère que les spectres individuels sont tous différents, surtout sur les premiers électron-volts au dessus du seuil : il semble qu'il existe un pic au début de chaque seuil mais que sa position varie de sorte à ce qu'en somme, ne subsiste qu'un plateau. Ainsi les similarités entre les seuils sont provoquées par un effet collectif plutôt qu'un ordre à petite échelle. Cela confirme qu'il est nécessaire d'inclure un nombre minimal d'atomes pour obtenir un seuil convaincant et que 64 atomes sont suffisants dans ce cas.

Il est aussi possible de vérifier que le calcul et le décalage des spectres a été correctement effectué en sommant toutes les contributions atomiques au seuil. Le résultat est reporté dans la figure 2.16. L'accord est bon mais pas optimal : le recalage des seuils dépend normalement de faibles variations de l'état de départ qui n'ont pas été pris en compte ici (VASP fait l'approximation des niveaux de cœurs gelés). En outre, la sphère de projection de VASP était



FIGURE 2.16. – Comparaison des seuils $L_{2,3}$ du silicium amorphe obtenu par l'approche diélectrique et la somme des seuils obtenus par la théorie de BETHE.

systématiquement plus petite que celle de WIEN2k : l'état de départ étant un état de semi-cœur, il n'y est pas complètement confiné comme l'a montré Vincent MAUCHAMP [139] pour le lithium notamment. Cela a pour effet d'affecter la matrice des éléments de transition dipolaire puisque la partie hors de la sphère est négligée. Néanmoins nous avons la confirmation que notre procédure a bien fonctionné.

2.4.6. Décomposition par sous-couche

Pour aller plus loin et explorer un autre intérêt de cette approche, il est possible de décomposer le spectre par sous-couche, comme cela a été fait dans la figure 2.17, pour lier des parties du seuil au concept d'orbitales et de géométrie.

Ainsi, il s'avère que les transitions vers les états d sont assez peu sensibles aux détails de la structure : il n'existe que peu de variations pour cette partie du spectre. En revanche, les transitions vers les états s sont très variables dans les premiers électron-volts au dessus du seuil.

En dépit d'un grand nombre d'analyses nous n'avons pas pu associer des spectres ou des familles de spectres proches à des propriétés géométriques particulières.

Chapitre 2. Méthodes de calcul de spectres de perte d'énergie des électrons



FIGURE 2.17. – Projection des seuils $L_{2,3}$ du silicium de la figure 2.16 en fonction de leur caractère d ou s.

2.4.7. Estimation du temps d'exécution

Les temps d'exécution ont, une fois de plus, été estimés. Nous avons décidé de garder l'approche diélectrique (semi-cœur inclus) avec VASP comme référence. Ces temps sont reportés dans la figure 2.18. Cette fois, comme la susceptibilité χ ne doit pas être explicitement calculée, nous avons pu utiliser une grille moins dense de points k (il suffit de converger la densité d'états). En outre, il n'y a plus besoin d'inclure les états de semi-cœur dans le pseudopotentiel. Cela a pour effet d'économiser quelques projecteurs et surtout d'assouplir énormément le pseudopotentiel (énergie de coupure de 200 eV contre 550 eV auparavant).

En conséquence, l'approche avec le code à pseudopotentiel est trois fois plus rapide que dans le code tous-électrons ! Cependant, il y a au moins deux éléments à prendre en compte qui mitigent ce succès : d'une part, nous avons fait des suppositions sur les éléments de matrice de transition qu'il n'est pas possible de faire dans le cas général ; d'autre part, l'usage de pseudopotentiels rend difficile (mais généralement pas impossible) la prise en compte de l'effet de trou de cœur [140] (que nous avons complètement négligé jusqu'ici à cause de l'accord correct avec l'expérience dans le chapitre 3). Ceci dit, nous nous attendons à obtenir de grandes accélérations si le calculs des éléments de la matrice de transition étaient calculés dans VASP.



FIGURE 2.18. – Temps d'exécution processeur du calcul du seuil $L_{2,3}$ d'une structure amorphe de 64 atomes de silicium. L'approche diélectrique est utilisée comme référence, XANES représente l'usage de l'approche xAs dans le code tous-électrons, TELNES représente le traitement complet de la théorie de BETHE et *Notre procédure* est l'approche hybride que nous venons d'exposer. \ddagger : nous avons effectué une parallélisation sur les atomes de sorte à exploiter les 24 cœurs de calcul mis à disposition.

Remarquons enfin que si la localisation des spectres est peu importante, il semble tout juste aussi efficace d'utiliser l'approche diélectrique avec les états de semi-cœur inclus que de faire un calcul de type xAs suivi d'un calcul par l'approche diélectrique sans état de semi-cœur. Cependant, pour des plus grands systèmes, il deviendra plus rentable de n'effectuer qu'une seule diagonalisation.

Mais dans ce dernier cas, il n'est pas toujours possible d'isoler les différentes parties du spectre.

2.4.8. Filtrage par bande de la fonction diélectrique

Pour le cas où les composantes du spectre de perte d'énergie des électrons ne sont pas facilement isolables après avoir fait un calcul de fonction diélectrique, il est tout de même possible d'extraire les seuils de manière simple.

La méthode que nous avons employée pour extraire les composantes individuelles a consisté à décaler en énergie les niveaux de départ localisés donnant naissance à un seuil d'intérêt de sorte à ce qu'il apparaisse plus haut en énergie libre de toute contribution parasite. La figure 2.19 illustre un exemple de

Chapitre 2. Méthodes de calcul de spectres de perte d'énergie des électrons



FIGURE 2.19. – Spectre de perte d'énergie des électrons de $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ avec décalage du seuil *K* du lithium de 50 eV à 160 eV. Sans décalage du seuil *K* du lithium, le seuil obtenu contiendrait les contributions du pic du plasmon et des seuils $L_{2,3}$ du silicium, ce qui empêche toute analyse précise.

décalage du seuil K du lithium sur le spectre de $Li_{15}Si_4$.

Cette approche sera utilisée dans le chapitre 3. Elle permet donc d'utiliser le calcul de la fonction diélectrique en incluant les états de semi-cœur pour calculer la totalité du spectre en une fois.

2.5. Validation de l'approche xAs dans Quantum ESPRESSO

Un autre type de code pourrait nous permettre d'obtenir des gains de temps importants : les algorithmes itératifs appliqués au calcul de seuils xAs. En effet, ces algorithmes permettent d'accéder aux seuils en faisant disparaître la dépendance explicite en ψ_n (de la bande de conduction). Le système qu'il reste alors à résoudre est une relation de récursion.

La promesse de ces algorithmes est d'obtenir un seuil à partir d'un calcul de densité électronique de base, sans augmenter le nombre de bandes incluses dans le calcul.

Jusqu'ici, nous n'avions utilisé que deux logiciels : le code tous-électrons



FIGURE 2.20. – Comparaison des densités d'états totales du code tous-électron WIEN2k au code à pseudopotentiels Quantum ESPRESSO.

WIEN2k et le code à pseudopotentiels VASP. Pour profiter d'une implémentation itérative de la théorie de BETHE, nous avons dû utiliser un nouveau code, Quantum ESPRESSO et le module XSPECTRA faisant usage de l'algorithme itératif de LANCZOS. [116, 141]

2.5.1. Test des pseudopotentiels

Mais avant toute chose, Quantum ESPRESSO est un code à pseudopotentiels et ces derniers doivent être validés par rapport à l'approche tous-électrons pour un usage donné.

Nous avons adopté la même démarche que pour la figure 2.6 de la page 96 : nous allons commencer par comparer la densité d'états totale de Quantum ES-PRESSO avec la référence tous-électrons calculée avec WIEN2k. Comme une densité d'états est la projection du diagramme de bandes, lui-même représentatif de la configuration électronique du système, toute différence avec le code tous-électrons serait symptomatique d'un problème de qualité.

Nous avons effectué cette comparaison dans la figure 2.20 Il en ressort qu'il existe un massif au dessus de 35 eV qui n'existe pas dans les deux autres codes. Ce massif est symptomatique d'un problème du pseudopotentiel en question. Rappelons que pour la plupart des usages, une description correcte des états de valence est suffisante : en ce sens, ce pseudopotentiel semble parfaitement

Chapitre 2. Méthodes de calcul de spectres de perte d'énergie des électrons



FIGURE 2.21. – Comparaison des densités d'états projetées des seuils $L_{2,3}$ du silicium calculées avec Quantum ESPRESSO et WIEN2k pris comme référence.

valide pour ces usages. Mais afin de calculer des spectres de perte d'énergie des électrons, nous devons étendre cette vérification aux états de conduction qui sont mis en jeu pour le calcul des spectres de perte d'énergie des électrons.

Bien que nous reconnaissons que les états de la bande de conduction sont des états virtuels dont la justesse de la description n'a pas été formellement démontrée au niveau de la DFT, la comparaison des données expérimentales avec les données calculées dans une base d'ondes planes dans le code tous-électrons WIEN1k a permis de montrer que l'accord avec l'expérience est très souvent acceptable. [14, 118, 139, 142–146] Ceci explique que nous nous servions de la densité d'états calculée avec ce code tous-électrons comme référence et comme premier test de validité (le second test consistera à comparer directement les spectres dans le chapitre 3).

Comme pour VASP dans la figure 2.13 de la page 105, il est possible de calculer les densités d'états projetées localisées sur chacun des atomes. Un exemple est donné dans la figure 2.21. Il est maintenant clair qu'il existe au moins un problème de représentation des états de caractère d au dessus de 20 eV du niveau de FERMI.

Comme il n'existe pas, à notre connaissance, de pseudopotentiel public de qualité suffisante pour traiter les états excités, nous avons dû construire le nôtre.

Pour comprendre les principes de fabrication d'un pseudopotentiel, nous

avons décrit une méthode d'élaboration de pseudopotentiel à norme conservée dans l'annexe B. Il s'agit d'une simple approche didactique : nous nous servirons en fait du programme ld1.x de Quantum ESPRESSO pour générer des pseudopotentiels ultradoux selon la méthode de TROULLIER-MARTINS.

2.5.2. Estimation de qualité d'un pseudopotentiel en cours de construction

Nous avons généré 3 pseudopotentiels selon une approche semi-automatique : les fichiers d'entrée et de sortie correspondant sont situés dans l'annexe C. Mais pour que notre procédure fonctionne, nous devions disposer de moyens rapides d'estimer la qualité des pseudopotentiels générés.

La procédure habituelle pour valider une approximation dans un système consiste à calculer la propriété d'intérêt et à la comparer au calcul sans approximation. Ici, il peut s'agir de calculer l'énergie totale d'une maille de silicium cristallin ou bien sa densité d'états totale ou encore son spectre xAs puisqu'il s'agit de la propriété que nous souhaitons étudier. Cependant ces calculs peuvent être longs à mener à terme. Il serait donc souhaitable de trouver d'autres critères, rapides à obtenir, permettant d'effectuer une première validation des pseudopotentiels générés.

De plus, l'élaboration de critères de qualité des pseudopotentiels peut aider à l'optimisation fine et poussée des paramètres de génération : la nature et le nombre des projecteurs considérés, leur énergie associée, le rayon de pseudisation pour la procédure en norme conservée et le rayon de pseudisation pour la procédure de génération du pseudopotentiel ultradoux.

D'une manière générale, le rayon de pseudisation en norme conservée est fixé au maximum du dernier nœud de la fonction d'onde. De même les énergies de linéarisation pour un état x sont souvent placées au milieu d'une zone à fort caractère x, dont la description est obtenue par le calcul des densités d'états partielles. Mais un petit ajustement permet parfois d'obtenir de grandes améliorations du pseudopotentiel. Voilà à quoi serviront ces critères.

Un premier critère consiste à calculer l'accord des énergies de Kohn-Sham avec la référence tous-électrons. L'équation B.4 résume ce dont il s'agit : les énergies, valeurs propres de l'équation de Kohn-Sham doivent être identiques avec ou sans pseudopotentiel. Une différence

$$c_{\text{ene}} = max \left| E_{nl}^{\text{AE}} - E_{nl}^{\text{PP}} \right| < 0,001 \text{ Ry}$$
 (2.5)

Chapitre 2. Méthodes de calcul de spectres de perte d'énergie des électrons



FIGURE 2.22. – Comparaison des fonctions d'onde avec les pseudofonctions d'onde des états 3s et 3p. On peut observer la suppression des nœuds et l'accord des paires de fonctions associées au dessus d'un certain rayon.

est souvent considérée comme négligeable. Dans les faits, il est impératif de vérifier que ce critère est respecté. Il s'agit d'un critère de première importance qui permet de fixer facilement rayons de pseudisation et énergie de linéarisation sur une plage de valeurs correctes.

Un autre critère intéressant est l'estimation de l'accord des fonctions d'onde avec celles d'une référence tous-électrons. Comme cela est spécifié dans l'équation B.2, à partir d'une certaine distance de l'ion, les fonctions d'onde tousélectrons et pseudisées doivent être égales. Ceci est illustré pour les états *s* et *d* dans la figure 2.22. Ceci peut être réduit au sens des moindres carrés à un critère chiffré c_{wfc} sensible au rayon $r_{c,nl}$ choisi :

$$c_{\rm wfc} = \int_{r_{\rm c, nl}}^{+\infty} \left| R_{nl}^{\rm AE}(r) - R_{nl}^{\rm PP}(r) \right|^2 \, \mathrm{d}r. \tag{2.6}$$

Ce critère est souvent directement corrélé à celui sur les énergies. D'une manière générale, celui-ci doit être minimisé autant que possible.

L'un des critères le plus informatif est le calcul des dérivées logarithmiques

$$d_{\log}(r_0, E) = \frac{d}{dr} \ln[R_{nl}(r, E)] \bigg|_{r=r_0} = \frac{1}{R_{nl}(r, E)} \frac{dR_{nl}(r, E)}{dr} \bigg|_{r=r_0}$$
(2.7)

2.5. Validation de l'approche XAS dans Quantum ESPRESSO



FIGURE 2.23. – Dérivée logarithmique des fonctions d'onde pseudisées par rapport à la référence tous-électrons avec $1 E_h \approx 27,211 \text{ eV}$.

des fonctions d'onde $R_{nl}(r, E)$ tous-électrons et pseudisées peuvent être comparées pour tout $r_0 \ge r_{c, nl}$:

$$c_{\rm dlog} = \int_{E} \left(d_{\rm log}^{\rm AE}(r_0, E) - d_{\rm log}^{\rm PP}(r_0, E) \right)^2 \, \mathrm{d}E.$$
(2.8)

La figure 2.23 illustre cette notion.

Cette approche permet d'effectuer des optimisations de paramètres. Il faut toutefois garder à l'esprit qu'un seul rayon r_0 n'est pas forcément représentatif de l'environnement de l'atome dans les systèmes étudiés ultérieurement. En outre, ce calcul suppose que l'écrantage électronique est uniforme, ce qui n'est pas vrai de manière générale. Ainsi, la dérivée logarithmique de la fonction d'onde ne peut être vue comme un critère absolu de qualité, mais comme une aide supplémentaire d'optimisation. De manière générale, il convient de calculer la dérivée logarithmique pour plusieurs r_0 .

Un autre critère chiffré peut être obtenu à partir des dérivées logarithmiques : la fonction de corrélation entre la dérivée logarithmique vraie et pseudisée peut être calculée. La position du plus grand pic est alors déterminée. Si celle-ci est nulle, il y a une superposition parfaite des deux dérivées. Cette approche est bien plus sensible que le calcul de moindres carrés effectué plus haut. Cependant, elle n'est précise que pour les petits r_0 .

Enfin, il est possible d'estimer le nombre d'ondes planes nécessaires pour

décrire une (pseudo)fonction d'onde. L'énergie de coupure ainsi exprimée peut donc être utilisée comme critère de paramétrisation. En réalité, lorsque les autres critères sont sensiblement constants par ailleurs, il peut être judicieux d'optimiser les paramètres pour obtenir l'énergie de coupure la plus petite possible afin de réduire la taille de la base nécessaire à la description du système.

2.5.3. Première tentative sur c-Si

Nous avons d'abord cherché à créer un pseudopotentiel utilisable avec une énergie de coupure inférieure à 16 Ry (220 eV). Comme il s'agit de pseudopotentiels ultradoux, il est possible d'augmenter leur flexibilité en incluant plusieurs projecteurs pour le même état (contrairement aux pseudopotentiels à norme conservée qui se construisent avec un seul projecteur par état). Ainsi nous avons d'abord cherché à utiliser les projecteurs suivants : 3s, 4s, [3p + 1] projecteur] et 3d pour décrire la configuration excitée : $[Ne]3s^23p^13d^14s^04p^04f^0$. Si nous utilisions la configuration de l'état fondamental, il était impossible de créer un pseudopotentiel avec un projecteur 3d et donc d'en obtenir le signal dans nos spectres.

La figure 2.24 illustre la qualité du pseudopotentiel d'origine sur le silicium cristallin. En fait, cette densité d'états de qualité correcte donne un indice sur ce qui a pu se passer dans le cas du silicium amorphe : ce pseudopotentiel est peu transférable, il a certainement été optimisé pour le silicium cristallin. Les distances plus dispersées dans la structure amorphe a exacerbé ce défaut.

La densité d'états correspondant au pseudopotentiel que nous venons de générer est reportée dans la figure 2.25. Ce pseudopotentiel est de bien meilleure qualité et la différence de charge reste proche de zéro, ce qui démontre une dispersion correcte des bandes.

Il est donc possible de calculer directement le seuil K du silicium, et non du lithium, par la méthode itérative et de le tracer dans la figure 2.26. Globalement, la structure fine est là, parfois de façon un peu plus lisse ou oscillante. Nous avions pensé qu'il s'agissait d'un problème d'interpolation des bandes : nous avons donc énormément densifié la grille de points k, sans résultat probant. D'autres possibilités n'ont pas été explorées, comme l'algorithme d'interpolation de la densité d'états ou l'influence des termes croisés de la matrice de transition dipolaire qui sont pris en compte dans Quantum ESPRESSO et non dans l'approche xAs de WIEN2k. À ce jour, nous n'avons pas identifié la source

2.5. Validation de l'approche XAS dans Quantum ESPRESSO



FIGURE 2.24. – Densité d'états totale de Quantum ESPRESSO avec le pseudopotentiel originel (PP1) comprenant des états fantômes au dessus de 35 eV. Droite : nombre d'électrons excédentaires (différence de l'intégration des densités d'états) de Quantum ESPRESSO par rapport à WIEN2k. Énergie de FERMI ramenée à 0 eV.



FIGURE 2.25. – Densité d'états : usage d'un nouveau pseudopotentiel (PP2). Droite : nombre d'électrons excédentaires (différence de l'intégration des densités d'états) de Quantum ESPRESSO par rapport à WIEN2k. Énergie de FERMI ramenée à 0 eV.

Chapitre 2. Méthodes de calcul de spectres de perte d'énergie des électrons



FIGURE 2.26. – Seuil K du silicium calculé sur le silicium cristallin avec le nouveau pseudopotentiel (PP2).

des différences entre les seuils.

La même chose peut être faite avec les seuils $L_{2,3}$ du silicium. Or comme cela est montré dans la figure 2.27, il manque très clairement du signal. Il est possible, dans Quantum ESPRESSO comme dans WIEN2k, de reprojeter les spectres sur le type d'orbitale désiré comme nous l'avons fait dans la figure 2.28.

Il semblerait qu'il manque des transitions des états 2p vers les états d. Il pourrait s'agir d'une mauvaise représentation des états 3d mais comme nous allons le voir, il faut prendre en compte les états 4d.

2.5.4. Seconde tentative

La seconde tentative consiste justement à prendre en compte les états 4d. Nous avons donc généré un nouveau pseudopotentiel. Comme illustré dans la figure 2.29, la densité d'états lui correspondant est encore meilleure. Concernant les seuils des figures 2.30 et 2.31, tous les deux sont des spectres convaincants mais encore une fois avec une structure fine un peu moins prononcée dans le cas de Quantum ESPRESSO.

Nous avons fait d'autres tentatives de création de pseudopotentiels : aucun n'a permis d'obtenir de structure plus marquée.

2.5. Validation de l'approche XAS dans Quantum ESPRESSO



FIGURE 2.27. – Seuils $L_{2,3}$ du silicium calculé sur le silicium cristallin avec le pseudopotentiel PP2.



FIGURE 2.28. – Projection de la courbe de la figure 2.27 selon la nature des transitions (PP2).

Chapitre 2. Méthodes de calcul de spectres de perte d'énergie des électrons



FIGURE 2.29. – Densité d'états : usage d'un second pseudopotentiel incluant les états 4*d* : PP3. Droite : nombre d'électrons excédentaires (différence de l'intégration des densités d'états) de Quantum ESPRESSO par rapport à WIEN2k. Énergie de FERMI ramenée à 0 eV.



FIGURE 2.30. – Seuil K du silicium calculé sur le silicium cristallin avec le nouveau pseudopotentiel (PP3).



FIGURE 2.31. – Seuils $L_{2,3}$ du silicium calculé sur le silicium cristallin avec le pseudopotentiel PP3.

2.5.5. Estimation du temps d'exécution

Alors que le calcul d'un seuil complet dans VASP est de l'ordre de 400 s, le simple calcul du champ autocohérent dans Quantum ESPRESSO prend systématiquement plus de 1500 s en utilisant les mêmes bibliothèques informatiques et, surtout, les mêmes paramètres exactement.

Nous avons fait d'autres tests, avec des paramètres différents (nombre de bandes, énergies de coupure et points k), avec d'autres pseudopotentiels, d'autres structures et une autre version du logiciel : Quantum ESPRESSO a toujours été au moins deux fois plus long à effectuer son cycle autocohérent que VASP n'a mis pour le calcul du cycle autocohérent puis pour calculer les densités d'états partielles de tous les atomes.

Cependant, nous avons remarqué que Quantum ESPRESSO échangeait beaucoup d'informations entre les nœuds, au point de saturer le réseau *Infiniband*, chose que nous n'avions pas observée avec VASP quand nous avions effectué les mêmes tests. Ces éléments nous poussent à croire que Quantum ESPRESSO pourrait atteindre des vitesses similaires à celles de VASP sur de plus gros systèmes où la communication serait négligeable devant le calcul.

Rappelons aussi que le programme XSPECTRA était assez récent au moment où nous l'avons utilisé : l'un de nos objectifs principaux était d'ailleurs de valider le programme pour le calcul de seuils $L_{2,3}$ dont le support venait tout juste d'être inclus [137].

De ce point de vue, cette méthode fonctionne et elle donne des résultats comparables aux codes tous-électrons avec les pseudopotentiels que nous avons développés. Cette approche récursive reste donc très prometteuse et laisse présager d'importantes avancées sur le plan des calculs de spectroscopie dans les années à venir.

2.6. Conclusion du chapitre

Au sortir du chapitre 1, nous avions obtenu de nombreuses structures-modèles permettant de décrire tout ou partie des interfaces expérimentales. Ce chapitre nous a permis de comprendre ce qu'était la spectroscopie par perte d'énergie des électrons. Ce faisant, nous avons pu mettre en lien les processus physiques donnant naissance à ces spectres et les deux approches principales permettant de les modéliser : l'approche diélectrique et la théorie de BETHE.

Nous avons ensuite fait le point sur le problème que pose la taille de nos structures vis-à-vis du calcul de spectres, ce qui nous a poussé à trouver les méthodes permettant d'obtenir un maximum d'informations en un minimum de temps et de mémoire.

Ainsi nous avons pu démontrer que le calcul des spectres par l'approche diélectrique était déjà 10% plus rapide dans VASP que dans WIEN2k. Nous avons aussi montré que dans le cas où nous ne voulions que le pic du plasmon, l'usage un pseudopotentiel sans états de semi-cœur permettait de diviser par plus de deux le temps d'exécution par rapport à WIEN2k.

Nous avons aussi développé une méthode hybride de calcul de seuils entre WIEN2k et VASP pour évaluer l'intérêt d'implémenter une approche xAs directement dans VASP. Cela nous a permis de réduire les temps de calcul par trois par rapport à l'approche xAs dans WIEN2k.

Enfin, nous avons pu tester une approche de type itérative au calcul de seuils. Cette approche à l'avantage de ne pas nécessiter de calcul explicite des niveaux inoccupés de la bande de conduction : par exemple, sitôt la procédure de dynamique moléculaire terminée, il serait possible de calculer directement les seuils sans calcul préparatoire. Notre objectif premier était de valider l'implémentation du calcul des seuils $L_{2,3}$ récemment incluse dans XSPECTRA (module de Quantum ESPRESSO). Nous avons réussi à atteindre des résultats comparables aux codes tous électrons après la mise au point de nouveaux pseudopotentiels

adaptés à cet usage.

Nous disposons donc de structures et de méthodes de calcul de spectres. Il est temps maintenant de calculer les spectres de ces structures.

Chapitre 3.

EELS des structures cristallines et amorphes

À ce stade, grâce aux travaux du chapitre 1, nous disposons de nombreux modèles structuraux avec des compositions similaires à celles que nous retrouvons dans les interfaces expérimentales. Leurs grandes tailles (150 à 300 atomes irréductibles) vis-à-vis de la grandeur que nous voulons calculer leurs spectres de perte d'énergie des électrons — nous ont poussé à développer dans le chapitre 2 de nouvelles approches de calcul.

L'objectif de ce chapitre est désormais de calculer les spectres de perte d'énergie des électrons de toutes ces structures et d'en tirer les principales tendances comportementales, transposables à l'expérience. Nous ferons, bien entendu, des comparaisons ponctuelles avec l'expérience mais à cause de la grande taille de ces systèmes, nous ne serons pas en mesure d'éliminer certaines approximations pour obtenir de meilleurs accords. Nous parviendrons néanmoins à obtenir des spectres-lignes le long d'interfaces comme nous l'avions initialement prévu.

Nous procéderons à la comparaison entre les spectres des structures cristallines et ceux des structures amorphes générées dans la section 1.4.5 selon la procédure de recuit simulé à volume constant développée dans la section 1.4. Nos multiples calculs pour différentes compositions vont nous permettre de traiter correctement les incertitudes sur le calcul en fonction des principaux paramètres et facteurs expérimentaux. Bien que cette partie puisse paraître un peu éloignée des préoccupations des spectroscopistes, elle nous a permis de quantifier l'effet sur les spectres de perte d'énergie des électrons de facteurs comme par exemple l'amorphisation structurale ou la variation de volume pour le même nombre d'atomes (compression ou dilatation de la structure). Nous laisserons ensuite de côté les calculs de seuils pour focaliser sur les pics du plasmon des structures massives élaborées dans la section 1.7 par des méthodes de type MONTE-CARLO dérivées de celle développée dans la section 1.5. L'exploitation de ces résultats nous permettra d'établir des lois phénoménologiques liant composition et volume ou densité électronique moyenne et énergie du plasmon. Nous verrons aussi comment l'estimation des incertitudes nous a permis de trouver le modèle mathématique le plus adapté pour décrire ces lois.

Enfin, nous présenterons l'intérêt d'un programme développé pendant cette thèse pour explorer les interfaces générées dans la section 1.8.3. Il permet le calcul à la volée des seuils K du lithium et $L_{2,3}$ du silicium dans les zones sélectionnées par l'utilisateur. Il exploite pour cela la méthode hybride de calcul de seuils développée dans la section 2.4. Pour compléter ces spectres, nous avons obtenu les énergies du plasmon tout le long de ces interfaces. Le problème de délocalisation a été contourné en utilisant des lois phénoménologiques établies plus tôt.

L'estimation de ces spectres-lignes constitue le point final de cette thèse.

3.1. Modélisation des structures cristallines

Le but de cette section est d'obtenir des spectres des alliages cristallins massifs dont nous avons parlé dans le chapitre 1 afin d'étudier leur évolution avec la composition. La comparaison avec les spectres des structures amorphes sera effectuée dans la section 3.2.

Seules les compositions LiSi, $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ et $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ ont été étudiées dans cette section : les autres composés cristallins identifiés ont été jugés de compositions trop semblables aux structures que nous avons déjà choisies.

La qualité de la « convergence ¹ » des spectres sera évaluée dans l'annexe D en même temps que l'estimation des erreurs sur nos résultats. [144, 147–149]

^{1.} Il existe un certain nombre de paramètres comme la densité de points k ou l'énergie de coupure qui servent à décrire une approximation du système théorique idéal : ici, la complétude de la base de fonctions servant à décrire les fonctions d'onde du système. Cette complétude serait atteinte en utilisant une grille de points k infiniment dense et une énergie de coupure infinie. Dans la pratique, donner des valeurs finies à ces paramètres permet de rendre le calcul possible au prix de la précision de la propriété calculée. Une propriété est dite *convergée* quand les paramètres choisis permettent d'atteindre une précision acceptable.



FIGURE 3.1. – Pic du plasmon de Li_7Si_3 selon les 3 directions principales de la maille conventionnelle. Il existe une anisotropie : l'énergie du plasmon dépend de l'orientation du faisceau par rapport au cristal.

3.1.1. Plasmons

La partie correspondant aux pertes faibles du spectre est calculée avec l'approche diélectrique. Comme ce spectre de perte d'énergie des électrons dépend de l'orientation de l'excitation, il doit être calculé suivant les différentes orientations possibles afin d'obtenir l'intégralité du tenseur diélectrique. Nous avons illustré cette dépendance dans la figure 3.1.

En fait, il est possible de reconstruire l'intégralité du spectre en calculant la trace normée du tenseur diélectrique. Ainsi il suffit de calculer les pics du plasmon selon les trois directions principales pour obtenir un pic moyen représentatif du matériau. Un tel spectre pourrait être obtenu expérimentalement par la mesure de spectres obtenus sur une large zone constituée de grains d'orientation aléatoire. [118, 150]

Nous avons calculé ces spectres moyens pour toutes les compositions qui nous intéressent puis nous les avons reportés dans la figure 3.2.

Bien qu'ils aient été calculés dans le code à pseudopotentiels VASP, ils sont très semblables à ceux obtenus par Julien DANET dans sa thèse avec le code tous-électrons WIEN2k. [9] Cela confirme la qualité des pseudopotentiels de VASP pour cet usage.

Chapitre 3. EELS des structures cristallines et amorphes



FIGURE 3.2. – Partie des pertes faibles (plasmons) des alliages Li_xSi . Plus la fraction molaire de lithium est élevée, plus l'énergie du plasmon décroît.

3.1.2. Seuils K du lithium dans l'approche diélectrique

Le calcul d'un seuil par l'approche diélectrique n'est pas toujours trivial : il faut trouver un moyen d'extraire le seuil du spectre complet, libre de toute contribution extérieure (autres seuils, pic du plasmon). L'une des solutions les plus simples est le filtrage de bandes tel qu'il est décrit dans la section 2.4.8.

Cette méthode a le désavantage d'invalider la transformation de KRAMERS-KRONIG [151–153] qui permet de calculer la fonction diélectrique complète à partir de la grandeur que nous pouvons calculer à ce niveau de théorie : sa partie imaginaire, ε_2 .

Nous avions émis des doutes sur la validité de l'approche XAS dans la section 2.2.7 du fait de la faible énergie du début du seuil K (55 eV expérimentalement). Il est donc primordial de calculer des références rigoureuses par l'approche diélectrique qui permettent de prendre en compte le couplage (effet de polarisation) entre ε_1 et ε_2 tel qu'il existe en perte d'énergie des électrons.

Nous avons considéré deux autres méthodes de correction :

dans la première, notée *avec soustraction*, deux spectres ont été calculés avec des pseudopotentiels différents : dans l'un, ils incluaient les états de semi-cœur 1s du lithium de sorte à faire apparaître le seuil K dans la fonction diélectrique alors que dans l'autre, ces états de semi-cœur n'étaient pas inclus de manière que la soustraction de ces deux spectres



FIGURE 3.3. – Prise en compte de la polarisation dans le calcul du seuil K du lithium pour la composition LiSi cristallin. Voir le texte pour une description des méthodes utilisées.

permette d'obtenir un seuil K libre de toute contribution externe.

dans la seconde, notée *avec terme correctif*, nous avons utilisé un terme correctif pour la fonction diélectrique

$$\frac{\varepsilon_{2,K}}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}$$

qui permet d'introduire l'effet de la polarisation dans les calculs de $\varepsilon_{2,K}$ de seuils *K* du lithium obtenus après filtrage de bandes ; cette méthode a été trivialement dérivée dans [154] par analogie avec l'expression de la section efficace :

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E}(E) \propto -\Im\frac{1}{\varepsilon_1 + \iota\varepsilon_2} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}$$

et a notamment été utilisée précédemment par Vincent MAUCHAMP [139]. Nous avons illustré l'effet de ces corrections dans le cas de LiSi dans la figure 3.3. Il ressort qu'il existe un effet de polarisation sur ce seuil. Comme les deux méthodes qui nous ont permis de prendre en compte cet effet donnent des résultats équivalents, nous avons pu employer la plus commode : le calcul du terme correctif à partir de la fonction diélectrique complète.

Chapitre 3. EELS des structures cristallines et amorphes



FIGURE 3.4. – Prise en compte de la polarisation dans le calcul du seuil K du lithium pour la composition LiSi cristallin. Voir le texte pour une description des méthodes utilisées.

Une courbe plus étendue est donnée dans la figure 3.4 avec le ratio entre le seuil corrigé et le seuil sans correction. Ce ratio varie peu localement : ainsi, s'il existe un effet non négligeable de polarisation sur ce seuil (~ 10 %), il semble relativement constant sur cette gamme d'énergie pour cette composition.

En revanche, ce n'est pas le cas pour toutes les structures : le même type de courbes a été représenté dans la figure 3.5 Cette fois-ci, la prise en compte de la polarisation engendre des modifications hétérogènes : il existe clairement deux zones avec un pivot aux alentours de 58 eV.

L'amplitude de cette correction peut sembler faible par rapport à celles obtenues dans d'autres références comme MAUCHAMP et coll. qui ont reporté par exemple des valeurs corrigées 400 % plus grandes que les valeurs sans correction. [139] Cependant l'effet de la polarisation dans cette référence a été exacerbé par la présence du seuil $M_{2,3}$ du manganèse juste avant le début du seuil *K* du lithium. Dans notre cas, le seuil du lithium n'est pas à proximité d'un tel seuil et l'effet de la correction devrait être négligeable. Nous comparerons nos seuils calculés à l'expérience dans la section 3.1.5.



FIGURE 3.5. – Prise en compte de la polarisation dans le calcul du seuil K du lithium pour la composition $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ cristallin : l'effet du couplage avec ε_1 est significatif et non constant.

3.1.3. Seuil K du lithium avec l'approche xAs

La théorie de BETHE est censée fournir des résultats proportionnels à ε_2 dans la limite de l'approximation dipolaire (voir section 2.2.6). Notre but est d'une part de valider les pseudopotentiels de VASP pour le calcul de spectre (nous n'avons fait cette validation, dans la section 2.3.2, que sur les densités d'état); et d'autre part, cela permet de valider les autres approximations de la section 2.2.7 (états de départ peu dispersés qui n'interviennent pas dans la liaison). Si les spectres sont identiques dans les deux méthodes et dans les deux codes, alors toutes ces approximations se tiennent.

Mais avant toute chose, il est important de rappeler ce que nous calculons réellement dans l'un et l'autre des cas : dans l'approche diélectrique, nous calculons la fonction diélectrique; en xAs, nous ne calculons, en réalité, que la dérivée selon l'énergie du facteur de forme. En d'autres termes, nous ne calculons jamais directement, ni dans l'un ni l'autre des cas, la section efficace

correspondant au spectre de perte d'énergie :

$$\frac{\mathrm{d}^2 \sigma}{\mathrm{d}\Omega \mathrm{d}E}\Big|_i (\mathbf{q}, E) \propto -\Im \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{q}, E)} \simeq \frac{\pi E_a^2}{2E} \left. \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}E} \right|_i (\mathbf{q}, E)$$

où E_a a la dimension d'une énergie de plasmon. [118] Cela permet, non seulement d'obtenir le facteur de proportionnalité, mais aussi de constater que l'énergie entre dans le préfacteur.

Les seuils *K* du lithium obtenus par l'approche diélectrique dans VASP et l'approche XAS dans WIEN2k sont tracés dans la figure 3.6. L'accord entre les approches tous-électrons (noir) et par pseudopotentiels (couleur) est très bon sauf pour $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ pour lequel l'usage de quatre itérations de diagonalisation de l'hamiltonien n'a pas été suffisant pour obtenir une parfaite convergence des états de la bande de conduction. Nous n'avons pas jugé nécessaire de recommencer ce calcul : l'accord est déjà clair.

Contrairement à ce qu'a observé Vincent MAUCHAMP dans sa thèse, nous n'observons aucun manque particulier de signal dans l'approche xAs avec WIEN2k. Nous l'expliquons par l'utilisation de rayons *muffin-tin* $R_{\rm MT}$ plus grands pour nos systèmes (de l'ordre de 2,1 bohr contre 1,7 bohr dans cette autre thèse) : ces rayons² sont assez grands pour prendre correctement en compte toutes les transitions nécessaires de sorte que la perte de signal est négligeable.

Le décalage d'énergie entre les énergies des seuils modélisés (environ 46 eV sur la figure) et les seuils expérimentaux (environ \sim 55 eV) s'explique par l'incapacité de la DFT à correctement représenter la différence d'énergie entre les niveaux de cœur et les états de la bande de conduction (gap et énergie d'ionisation sous-estimés).

Concernant les seuils eux-mêmes, il existe des différences notables entre eux qui pourraient être utilisées pour une identification par empreintes comme nous le montrerons dans la section 3.1.5. En plus de cela, la méthode classique de quantification fondée sur le ratio des aires des seuils de différents éléments peut être utilisée pour compléter ces résultats comme nous le verrons dans la section 3.2.4.

^{2.} Nous rappelons que dans l'approche xAs du code WIEN2k, le calcul du spectre s'effectue à partir des fonctions de base sphériques incluses dans la sphère.



FIGURE 3.6. – Seuil K du lithium des alliages Li_x Si calculés avec l'approche diélectrique dans VASP (couleur) et l'approche xAs dans le code tous-électrons WIEN2k (noir). Les spectres ont été recalés en énergie par rapport à ceux obtenus par l'approche diélectrique. Pour obtenir des intensités semblables, nous avons sommé les contributions de tous les atomes dans l'approche xAs.
3.1.4. Seuils $L_{2.3}$ du silicium

De la même manière, les seuils $L_{2,3}$ du silicium ont été obtenus puis tracés dans la figure 3.7. L'accord entre le code à pseudopotentiels et à tous-électrons est encore meilleur que dans le cas précédent : l'approche xAs est donc ici encore pleinement valide et nous pouvons confirmer que les pseudopotentiels utilisés sont de qualité suffisante pour le calcul de spectres de perte d'énergie des électrons.

Le ratio entre l'intensité du plateau au début du seuil (transitions $2p \rightarrow s$) puis entre 105 et 110 eV (transitions $2p \rightarrow d$ principalement) pourrait permettre une identification directe de la composition grâce à ce seul seuil. L'identification pourrait également se faire comme l'avait déjà noté Julien DANET dans sa thèse, grâce à l'estimation très précise de l'énergie de début de seuil qui dépend de la composition. Ce qui semble être confirmé par nos calculs et laisse présager une identification par empreintes des compositions le long des interfaces que nous étudierons dans ce chapitre.

3.1.5. Comparaison des seuils à l'expérience

Nous avions pour objectif supplémentaire d'effectuer une comparaison directe des seuils expérimentaux que Julien DANET avait obtenus dans sa thèse. [9]

Une faible oxydation de surface a cependant grandement limité l'utilité de cette comparaison pour les seuils K du lithium dont la forme est très sensible à la moindre contamination en oxygène : un pic apparaît à 58 eV. Il affecte la structure fine du début du seuil et sa forme générale [155] ce qui rend la comparaison directe délicate. ³

En outre, les faibles temps d'acquisitions nécessaires pour éviter les dégradations de l'échantillon sous le faisceau d'électrons incidents n'ont pas permis d'obtenir de seuil $L_{2,3}$ du silicium suffisamment bien défini pour effectuer une étude par empreinte.

Nous avons traité à nouveau ces données pour essayer d'obtenir des résultats un peu mieux définis. Nous avons d'abord tenté une méthode alternative de traitement du gain permettant de prendre en compte une éventuelle non uniformité de l'illumination dans la phase de calibration : cette démarche n'a pas été

^{3.} Il existe d'autres sources de données expérimentales, comme les travaux de GRAETZ et coll. [156] : elles posent le même problème.



FIGURE 3.7. – Seuil $L_{2,3}$ du silicium des alliages Li_x Si calculés avec l'approche diélectrique dans VASP (couleur) et l'approche xAs dans le code tous-électrons WIEN2k. Les spectres ont été recalés par rapport à ceux obtenus par l'approche diélectrique. Nous avons sommé les contributions de tous les atomes dans l'approche xAs avec WIEN2k pour obtenir des spectres comparables à l'approche diélectrique avec VASP.

concluante, les spectres finaux étaient très similaires.

Nous avons ensuite essayé de traiter directement les images acquises en sortie de spectromètre avec les méthodes de déconvolution habituelles [118] (FOURIER-log et FOURIER-ratio). Et finalement nous avons tenté une déconvolution de RICHARDSON-LUCY directement sur l'image à la manière de GLOTER et coll. [157] En dépit d'une légère amélioration de l'allure du seuil par rapport à ceux que Julien DANET avait calculés, nous ne sommes pas parvenus à obtenir la résolution nécessaire pour effectuer une analyse par empreinte.

Les énergies du plasmon ainsi que les données cristallographiques expérimentales ont néanmoins pu être exploitées. Les résultats correspondants ont été placés là où la comparaison avec l'expérience semblait judicieuse dans la suite de ce document.

3.2. Simulation de structures amorphes obtenues par recuit simulé

Nous avions obtenu des structures amorphes par la méthode du recuit simulé dans la section 1.4.5 à partir des structures cristallines dont nous nous sommes servis dans la section 3.1. Aucune relaxation des paramètres de maille (ou, plus généralement, de la *boîte de calcul*) n'a été effectuée de sorte que le volume reste inchangé pour le même nombre d'atomes. Cela nous permet d'isoler précisément l'effet de l'amorphisation sur les spectres complets sans voir intervenir les changements dans la densité électronique moyenne.

Comme il s'agit encore de structures massives (et non d'interfaces) contenant un nombre raisonnable d'atomes (de 8 à 184) dont nous ne souhaitons pas obtenir d'information localisée *a priori*, nous avons principalement utilisé l'approche diélectrique couplée au filtrage des bandes pour dissocier les différentes parties des spectres dans chacune des structures (voir section 2.3).

3.2.1. Plasmons

Les pics du plasmon des phases Li_x Si cristallines et amorphes ont été tracés dans la figure 3.8. Les structures cristallines sont définies de manière univoque, ce qui explique qu'il n'y a qu'un seul spectre par composition. En revanche, il existe une multitude de façons de générer des structures amorphes pour une composition donnée. Dans le cas général, comme les boîtes que nous utilisons



FIGURE 3.8. – Partie des pertes faibles (plasmons) des alliages Li_x Si. Plus la fraction molaire de lithium est élevée, plus l'énergie du plasmon décroît. Les flèches correspondent à la moyenne des modes des plasmons amorphes (bas de la figure).

pour décrire ces structures sont de taille finie, chaque structure amorphe peut conduire à un spectre différent, même sans varier la composition. Nous avons donc généré 4 structures amorphes différentes par composition et calculé le spectre moyenné sur les orientations pour ces différentes structures. Ceci explique la présence de multiples spectres pour une même composition dans le cas des structures amorphes Li_xSi .

Il apparaît que les spectres issus des structures d'une même composition sont similaires, tant en intensité qu'en position ou en étalement. Mais une analyse plus approfondie fait ressortir des écarts notables entre les modes de plasmons calculés pour les structures cristallines et ceux obtenus pour les structures amorphes partageant la même composition. Les flèches entre cristallin et amorphe permettent de magnifier les différences entre ces modes.

L'estimation de ces différences ainsi que l'identification de leur origine seront effectuées rigoureusement dans la section 3.3 : elles sont significatives (au sens statistique) et issues de la réponse de la fonction diélectrique à l'amorphisation des structures.

Qualitativement, les pics issus des structures amorphes sont tous plus réguliers et lisses que ceux obtenus dans le cas cristallin. Les irrégularités des pics plasmoniques des structures cristallines sont principalement dues à une éventuelle anisotropie. En présence d'anisotropie, il existe un pic plasmonique, avec un mode spécifique à chaque direction et la somme de ces contributions n'est pas régulière. Dans le cas amorphe, toutes les directions doivent générer, par définition, un pic du plasmon identique, ce qui explique l'allure générale plus régulière du spectre. À l'inverse, il semble intéressant de remarquer que le calcul des spectres suivant les directions principales de la boîte de calcul constitue un bon moyen de quantifier le caractère réellement amorphe de la structure simulée.

3.2.2. Seuils K du lithium

Nous avons représenté les seuils K du lithium de chacune des compositions dans la figure 3.9. Il n'a pas été nécessaire de représenter plusieurs spectres par composition contrairement aux pics du plasmon pour les structures amorphes car les seuils obtenus sont extrêmement similaires. Nous l'avions déjà montré pour le silicium amorphe dans la figure 2.8 de la page 97.

Les seuils obtenus sont lisses. Comme nous l'avions vu dans le chapitre 2, les densités d'états des structures de silicium amorphe sont très lisses par rapport



FIGURE 3.9. – Seuils *K* du lithium calculés par l'approche diélectrique (couleur) avec VASP sur les structures amorphes. Les références cristallines sont données en noir.

Chapitre 3. EELS des structures cristallines et amorphes



FIGURE 3.10. – Superposition des seuils *K* du lithium calculée avec VASP sur les structures amorphes par l'approche diélectrique. Aire normalisée à 1 lithium. Énergie de seuil au niveau de la ligne en pointillés — LiSi : 47,14(1) eV; $\text{Li}_{12}\text{Si}_7 : 46,94(1) \text{ eV}$; $\text{Li}_7\text{Si}_3 : 46,83(1) \text{ eV}$; $\text{Li}_{15}\text{Si}_4 :$ 46,63(1) eV; $\text{Li}_{21}\text{Si}_5 : 46,49(1) \text{ eV}$.

à celles obtenues sur le silicium cristallin. Et comme la structure fine de ces seuils est majoritairement définie par les densités d'états projetées, ce caractère très lissé des seuils était attendu.

Les énergies des seuils sont sensiblement identiques d'une composition à l'autre. Cependant, il semble exister une tendance dans la forme du seuil : les compositions les plus riches en lithium produisent des énergies de seuils légèrement plus faibles comme cela est illustré dans la figure 3.10. Toutes les répétitions que nous avons faites, mais non présentées ici, donnent systématiquement ce même résultat. Ceci est en accord avec l'idée que le lithium se rapproche de plus en plus d'un caractère métallique en fonction de sa teneur dans l'alliage.

3.2.3. Seuils $L_{2.3}$ du silicium

De la même manière, nous avons obtenu les seuils $L_{2,3}$ du silicium sur ces structures amorphes. Ils sont reportés dans la figure 3.11. Une identification directe de la composition à partir de ce seuil pourrait être possible en se servant, soit de l'énergie de seuil soit des intensités relatives du plateau au début du



FIGURE 3.11. – Superposition des seuils $L_{2,3}$ du silicium calculés avec VASP sur les structures amorphes par l'approche diélectrique. Aire normalisée.

seuil par rapport au pic à 108 eV. Cette fois-ci cependant, l'énergie du seuil ne semble pas si bien distribuée que dans le cas des structures cristallines.

La relative invariance de la structure fine de ces seuils à l'échelle de la boîte de calcul n'enlève cependant rien à l'intérêt de leur étude au sein d'une interface comme nous le verrons dans la section 3.5. L'interface est en effet un système hétérogène contenant des gradients de fraction molaire et de concentration suffisamment intenses pour ne plus pouvoir considérer ses sous-parties comme des systèmes amorphes. L'effet collectif de lissage ne devrait donc plus avoir lieu.

3.2.4. Calcul du rapport des aires des seuils

Nous avons parlé à de multiples reprises du calcul des compositions en effectuant le rapport des aires sous les seuils. EGERTON en explique le principe avec une grande clarté dans [118]. Ce qu'il faut retenir, après quelques approximations, c'est que le ratio du nombre d'atomes N d'élément a et b peut être calculé à partir du ratio des aires A des seuils i et j de ces éléments ainsi que de la section efficace partielles de ces éléments σ_p :

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{A_{ia}(\beta, \Delta E)}{A_{ib}(\beta, \Delta E)} \frac{\sigma_{p,jb}(\beta, \Delta E)}{\sigma_{p,ia}(\beta, \Delta E)}$$

Chapitre 3. EELS des structures cristallines et amorphes



FIGURE 3.12. – Ratio d'aires du seuil K du lithium sur le seuil $L_{2,3}$ du silicium calculé pour les structures cristallines avec l'approche diélectrique et corrigé de l'énergie pour correspondre à un calcul xAs pour des fenêtres d'intégration différentes. L'incertitude à 99 % de confiance est de 15 % pour le plus petit choix de fenêtre puis 2 % pour le reste.

pour une fenêtre d'intégration ΔE au dessus du seuil et un angle de collection β .

La section efficace partielle σ_p correspond en fait précisément à la grandeur calculée par l'approche xAS (dans le cas où l'approximation dipolaire est expérimentalement valide). Mieux encore : nous disposons des spectres dans l'approche diélectrique. Ils constituent d'encore meilleurs estimateurs de section efficace.

Comme dans nos calculs, nous n'intégrons pas sur l'angle, la seule dépendance qui doit être prise en compte est celle de la fenêtre d'énergie utilisée. La figure 3.12 représente l'évolution des ratios de nos seuils en fonction de la fenêtre d'intégration utilisée. L'évolution est presque linéaire dans tous les cas.

Un coefficient directeur différent de 1 montre tout l'intérêt de connaître dans tous les cas les sections efficaces partielles. Nous avons donc décidé de calculer ce rapport pour les structures cristallines et amorphes. Le résultat est donné dans la figure 3.13. Les différences entres ces courbes sont statistiquement significatives. La forme générale de ces courbes s'explique par l'allure des seuils.

- Entre les 5 et 15 premiers électron-volts du seuil, le seuil K croît de



FIGURE 3.13. – Ratio des sections efficaces partielles en fonction de la fenêtre d'intégration choisie. L'incertitude à 99 % de confiance est de 15 % en dessous de 20 eV et de 4 % au dessus.

manière presque linéaire alors que le seuil $L_{2,3}$ reste constant (plateau). En conséquence, le ratio des deux croît à peu près linéairement dans cette gamme de fenêtres d'intégration.

- À partir de 15 eV, le seuil K atteint un maximum alors que le seuil $L_{2,3}$ commence à croître : le ratio des aires entame alors sa descente.
- Au delà de 20 eV, les deux seuils décroissent de manière quasi-linéaire : leur rapport converge vers une valeur constante.

Nous montrons cet effet pour le $Li_{21}Si_5$ amorphe dans la figure 3.14

Ces résultats sont cohérents avec l'estimation d'erreur de STEPHENS [158] qui estimait de 3 à 10 % l'erreur sur N avec une fenêtre $\Delta E \approx 5E_p$ où E_p est l'énergie du plasmon.

Nous n'avons pas fait d'étude complète de variance de ces rapports en fonction des différents paramètres d'entrée, mais de rapides tests ont permis de mettre en exergue une assez grande sensibilité liée au choix de l'énergie de démarrage du seuil.

Chapitre 3. EELS des structures cristallines et amorphes



FIGURE 3.14. – Illustration de l'effet de la forme des seuils sur le rapport des aires en fonction de la fenêtre d'intégration en énergie.

3.3. Estimation de l'énergie du plasmon

Comme nous venons de le voir, à l'inverse des seuils, la position du pic du plasmon (c'est-à-dire l'énergie du plasmon) est très dépendante de la composition. Ce pic est, en outre, facilement et rapidement accessible expérimentalement : son intensité est suffisamment grande pour en permettre l'acquisition, même pour les matériaux qui se dégradent rapidement sous le faisceau d'électrons. [9, 10]

Il semble donc judicieux d'approfondir cette étude afin de *quantifier l'effet* de l'amorphisation sur l'énergie du plasmon. Le modèle que nous avons retenu est très simple : celui de DRUDE. [118] Il s'agit d'un modèle de mécanique classique décrivant la réponse d'un gaz homogène d'électrons à une perturbation d'impulsion $\omega = E/\hbar$:

$$f(E) = \frac{E(\Lambda E_p)E_p^2}{(E^2 - E_p^2)^2 + (E\Lambda E_p)^2}$$
(3.1)

où ΛE_p est la largeur à mi-hauteur du plasmon et E_p , l'énergie du plasmon. Comme la DFT ne permet généralement pas de correctement décrire la durée de vie de l'exciton dont dépend ΛE_p , nous avons choisi ici de nous focaliser uniquement sur E_p , l'énergie du plasmon.

Dans cette partie, nous n'avons pas cherché à obtenir un accord direct avec l'expérience. Il ne s'agit donc pas principalement de comparer des valeurs d'énergie du plasmon calculées aux valeurs expérimentales. Nous voulons plutôt étudier et rigoureusement quantifier l'effet de différents facteurs sur le pic du plasmon comme l'amorphisation structurale ou le changement de densité atomique observé dans un matériau sous contraintes. Cette quantification nécessite quelques connaissances de statistique élémentaire.

Nous avons donc jugé opportun de proposer une brève introduction aux principaux concepts de statistiques qui seront utiles ici dans l'annexe D. Nous avons évité de l'inclure directement au sein de cette section pour ne pas nuire à la dynamique de lecture. Malgré cela, la lecture de cette introduction est vivement recommandée.

Mais avant de s'intéresser aux facteurs expérimentaux, il est nécessaire de quantifier la convergence de nos calculs : certains paramètres, comme l'énergie de coupure ou le nombre de points k ne sont pas liés à un processus physique. Il s'agit d'outils nous permettant de représenter numériquement certains concepts.

Idéalement, le nombre de points k et l'énergie de coupure devraient être infinis. [159, 160] En réalité ce n'est pas possible. Heureusement, toutes les grandeurs calculées au niveau de la DFT convergent en principe vers leur valeur idéale à mesure que ces paramètres se font plus drastiques.

L'incertitude sur l'énergie du plasmon par exemple est directement dépendante du choix de ces paramètres. Il est donc primordial d'estimer l'effet de ces paramètres sur le calcul du pic du plasmon en premier lieu.

3.3.1. Convergence du critère d'arrêt du cycle scr

Rappelons que dans le cas général, un nombre réel ne peut être représenté avec infiniment de précision dans un ordinateur. Dans notre cas, les nombres manipulés sont des flottants de 64 bits tels que définis par l'IEEE, ce qui garantit une précision de l'ordre de 10^{-14} dans la gamme de valeurs considérées. Cette valeur est importante car elle représente la plus petite différence qu'il nous est possible d'évaluer. Il s'agit de notre précision de mesure.

Lors d'un calcul de DFT, les fonctions d'onde sont déterminées dans un processus itératif appelé *calcul du champ autocohérent* (scF en anglais). Chaque itération de ce calcul est généralement appelée un cycle scF. Pour savoir quand arrêter le processus itératif, il est nécessaire de définir des critères d'arrêt. Ces critères portent classiquement sur la différence d'énergie d'une itération à l'autre ou parfois sur la différence de densité électronique.

Nous avons choisi un critère de convergence de 1×10^{-7} eV de manière arbitraire et nous avons répété le même calcul par l'approche diélectrique 20 fois sur Li₁₅Si₄ et LiSi cristallins : ces structures sont simples et donnent des plasmons de part et d'autre de la gamme qui nous intéresse.

Une fois ces 20 répétitions effectuées, un test de normalité d'Agostino et PEARSON a été utilisé. [161] Ce test, effectué pour les deux jeux de données, n'a pas permis de rejeter l'hypothèse de normalité (*p*-value de 0,3 et 0,4). Un test de BARLETT [162, 163] a permis de confirmer l'égalité des variances de ces deux jeux de données. Cela nous a permis de conclure que la répétition d'un même calcul engendrait des données dispersées de la même façon quelle que soit la structure. Et l'intervalle de confiance à 99 % de cette dispersion est $2,4 \times 10^{-8}$ eV. [164, 165]

En d'autres termes, 99 fois sur 100, un critère de convergence de l'énergie de 1×10^{-7} eV permet de garantir une précision sur E_p de 2,4 × 10⁻⁸ eV. En allant plus loin, nous nous sommes rendus compte que l'initialisation aléatoire des

fonctions d'ondes des états de la bande de conduction expliquaient l'existence d'une précision si faible par rapport à celle de la machine : en partant des mêmes fonctions d'onde exactement, les même énergies du plasmon sont obtenues avec une précision de l'ordre de 10^{-14} eV.

La réduction d'un critère de convergence de 1×10^{-7} eV à 1×10^{-9} eV n'a pas permis d'augmenter significativement la précision du calcul. Cela signifie qu'en dépit d'une précision machine de 10^{-14} , la plus petite différence que nous pouvons mesurer entre deux énergies du plasmon est de l'ordre de 1×10^{-7} eV. Cette résolution est de plusieurs ordres de grandeur plus petite que la résolution expérimentale : le critère choisi de convergence sur l'énergie est donc bien adapté.

3.3.2. Convergence de l'énergie de coupure

Maintenant que nous connaissons la précision qu'il est possible d'atteindre, il faut estimer l'incertitude due au choix d'une énergie de coupure finie de notre base. La figure 3.15 représente la convergence de l'énergie du plasmon en fonction de l'énergie de coupure choisie.⁴ La courbe représentée décroît de manière monotone. En considérant que l'énergie du plasmon obtenue à 500 eV correspond à sa valeur vraie, il est possible d'estimer l'erreur par rapport à cette référence : celle-ci est représentée en fonction de l'énergie de coupure dans la figure 3.16

Aucun intervalle de confiance n'est visible sur ces courbes. En fait, il est trop petit pour être visualisé. En réalité, ces courbes représentent déjà l'*erreur* sur l'énergie du plasmon par rapport à la valeur vraie.⁵ Or l'incertitude sur l'erreur correspond à la précision de la mesure : ici, 1×10^{-7} eV. Cette incertitude de mesure est négligeable devant les valeurs considérées, ce qui explique que l'intervalle de confiance soit trop petit pour être vu.

^{4.} Un pseudopotentiel sans état de semi-cœur a été choisi pour réaliser ce test.

^{5.} Attention, cette valeur vraie n'est pas réellement la valeur vraie pour la structure de $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ cristallin au niveau DFT-PBE (celle que nous cherchons à estimer par ailleurs) car nous ne pouvons pas calculer toutes les bandes inoccupées ni utiliser une grille infiniment dense de points k. La convergence obtenue l'a été avec le calcul des bandes contenues dans les 60 premiers électron-volts au dessus du niveau de FERMI et 26 points k dans la zone irréductible. Il existe donc une erreur systématique par rapport à la valeur vraie pour « $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ cristallin au niveau DFT-PBE » mais elle est supposée affecter E_p de la même façon quelle que soit l'énergie de coupure.

Chapitre 3. EELS des structures cristallines et amorphes



FIGURE 3.15. – Évolution de l'énergie du plasmon en fonction de l'énergie de coupure pour la structure cristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ (pseudopotentiel sans états de semi-cœur). La précision sur ces calculs est de 10^{-7} eV : l'intervalle de confiance correspondant est invisible.



FIGURE 3.16. – Évolution de l'erreur sur l'énergie du plasmon en fonction de l'énergie de coupure pour la structure cristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ (référence : E_p à 500 eV). Une fois de plus, l'intervalle de confiance est trop petit pour être visible.

La précision expérimentale sur l'énergie du plasmon étant de l'ordre de 0,1 eV, nous avons décidé de choisir une énergie de coupure de 250 eV : cela correspond à une erreur sur E_p d'un ordre de grandeur plus petit que la précision expérimentale.

Cette approche comporte deux défauts : la référence choisie n'est pas la valeur vraie et le calcul de multiples pics du plasmon à haute énergie de coupure est très lourd (calcul de nombreux niveaux inoccupés). Or l'usage de la même approche sur une autre structure, LiSi, a permis de montrer que l'évolution que nous avons observée ici est propre à chaque structure.

Concernant le premier point, la dérivée de l'erreur étant décroissante absolument, il est possible de supposer que l'erreur, par rapport à la valeur vraie, pour une énergie de coupure de 500 eV est négligeable devant l'erreur de 0,01 eV que nous obtenons à 250 eV. Ainsi, une énergie de coupure de 500 eV, voire même déjà de 350 eV génère une erreur négligeable sur E_p devant 0,01 eV.

Concernant le second point, nous avons choisi une autre approche couplée avec la convergence de la densité de points k dont nous allons parler dans le paragraphe suivant.

3.3.3. Convergence de la densité en points k

Il est possible de procéder aux mêmes tests de convergence en fonction de la densité de points k. Mais cette fois, la convergence n'est pas monotone comme cela est montré dans la figure 3.17. Cela est dû au fait que la qualité de la grille de point k n'augmente pas de manière monotone avec le nombre de points. Néanmoins, quel que soit le détail de la grille utilisée, une convergence vers la valeur vraie est obtenue à moyen terme.

Comme dans le cas de la convergence de E_p avec l'énergie de coupure, ces calculs ne peuvent être reproduits pour l'intégralité des structures. Nous avons donc opté pour la démarche suivante : l'énergie de coupure est fixée à 230 eV. Le nombre de points k est choisi de sorte à ce que l'énergie libre du système soit convergée à 100 meV près. Toutes les bandes jusqu'à 40 eV au dessus du niveau de FERMI ont été calculées. Un premier calcul de pic du plasmon est effectué.

La valeur de l'énergie de coupure est alors fixée à 350 eV, le nombre de points k est triplé et les états sont convergés jusqu'à 60 eV au dessus du niveau de FERMI. Un second calcul de pic du plasmon est effectué.

Ainsi, pour chaque structure, nous disposons de deux valeurs d'énergie du

Chapitre 3. EELS des structures cristallines et amorphes



FIGURE 3.17. – Évolution de l'erreur sur l'énergie du plasmon en fonction du nombre de points k de la zone irréductible de BRILLOUIN (IBZ) pour la structure cristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ (reférence : à 250 points k dans la zone irréductible). L'intervalle de confiance est trop petit pour être visible (10^{-7} eV).

plasmon disposées autour de l'énergie de coupure que nous visions et un nombre de points k déterminé de manière simple et rapide. Il est maintenant possible de considérer que l'erreur sur E_p avec les critères les plus drastiques par rapport à la valeur vraie est négligeable par rapport à l'erreur calculée entre chaque couple de points. Cela nous permet donc d'estimer l'incertitude sur l'énergie du plasmon obtenue avec cette méthode de convergence.

Chacune de ces différences calculées est considérée comme la répétition de la même mesure sur des systèmes similaires. Nous avons vérifié que la distribution des différences était vraisemblablement normale. L'espérance de cette distribution est négligeable devant l'incertitude sur l'espérance : il ne semble donc pas exister d'erreur systématique sur ces facteurs. Et l'intervalle de confiance de cette distribution est de 0,09 eV avec une confiance de 99 %.

En d'autres termes, pour 99 « systèmes similaires » sur 100, l'écart à la complétude de base et à un échantillonnage infiniment fin de l'espace réciproque engendre une erreur inférieure à 0,09 eV sur E_p .

3.3.4. Effet du choix du modèle d'ajustement

Jusqu'ici, nous avons utilisé le modèle du plasmon de DRUDE pour effectuer l'ajustement des pics expérimentaux du plasmon et obtenir des valeurs de l'énergie du plasmon E_p ayant une signification physique. Or E_p est très proche de l'abscisse du point maximum de ce pic, au point où cette valeur est souvent confondue avec le mode du pic du plasmon.

Dans certains cas, l'ajustement obtenu peut paraître non optimal : le mode de la courbe ajustée ne correspond pas parfaitement au mode du pic expérimental. Nous avons cherché à savoir quelles valeurs de E_p nous obtiendrions en utilisant un autre modèle que le modèle de DRUDE qui permettrait d'obtenir un meilleur accord entre ces modes et par conséquent, entre ces énergies du plasmon.

Nous avons utilisé une fonction de VOIGT, la convolution d'une contribution gaussienne avec une contribution lorentzienne. La fonction de VOIGT surestime systématiquement E_p de 0,022(3) eV (confiance de 99 %). Ce résultat est très encourageant : il signifie que l'ajustement du modèle de DRUDE est très bien corrélé au mode du pic du plasmon et que par conséquent, les faibles décalages parfois observés entre le mode du pic simulé par la DFT et celui du pic ajusté ont une influence négligeable sur l'énergie du plasmon effectivement extraite.

Ceci dit, il s'agit des résultats que nous obtenons sur des plasmons simulés, dont l'intensité et la largeur sont connues et indépendantes d'élargissements expérimentaux divers. Nous avons calculé les pics théoriques obtenus dans le modèle de DRUDE en utilisant l'équation 3.1 (page 145) dont nous nous servons pour obtenir E_p à partir des courbes théoriques. Nous avons choisi de calculer des pics à E_p fixé pour deux largeurs de pic différentes et nous les avons représentés dans la figure 3.18. Il ressort que les modes apparents de ces pics sont différents. Ceci était prévisible : le mode du pic ne correspond pas à E_p dans l'équation 3.1 et d'après la description de DRUDE, un tel décalage doit être observé.

Le problème est que les spectres expérimentaux sont toujours élargis par rapport au spectre idéal. En conséquence, l'énergie du plasmon obtenue par ajustement de l'équation 3.1 est toujours surestimée et suivant la qualité de la mesure, cette surestimation peut beaucoup varier. En conséquence, il semblerait bien plus judicieux de choisir une *autre* fonction, de préférence symétrique, qu'il faudrait ajuster sur une partie prédéterminée du spectre (tous les points au dessus de 70 % de sa hauteur par exemple) pour trouver une nouvelle valeur d'énergie du plasmon réellement reproductible d'une expérience à l'autre.

Chapitre 3. EELS des structures cristallines et amorphes



FIGURE 3.18. – Pics du plasmon prédits dans la théorie de DRUDE pour une énergie de plasmon $E_p = 8 \text{ eV}$ et des largeurs de pics (ΛE_p) différentes. Le segment en pointillés est à E = 8 eV.

3.3.5. Effet de l'inclusion d'états de cœur

Les états de cœur ne sont pas censés intervenir dans la liaison chimique. Jusqu'ici, nous avons utilisé des pseudopotentiels n'incluant pas ces états de cœur afin d'alléger considérablement nos calculs des pertes faibles. Comme nous l'avions vu dans le chapitre 2, il existe des états de cœur peu profonds dans le lithium et le silicium : nous avons démontré que leur contribution à la liaison chimique était négligeable.

En dépit de cette inactivité chimique, l'inclusion de ces états peu profonds (alors qualifiés de semi-cœur) dans le pseudopotentiel peut quand-même changer le pic du plasmon : cette inclusion permettrait à des seuils d'absorption d'apparaître dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique (c'est d'ailleurs l'une des approches que nous avons employée avec succès pour calculer les seuils de ce chapitre). Ces changements vont nécessairement induire d'autres changements dans la partie réelle de la fonction diélectrique (en vertu de la règle de somme de KRAMERS-KRONIG), cela affectant plus ou moins l'énergie du plasmon.

La figure 3.19 illustre l'effet de cette inclusion pour le LiSi cristallin : le seuil K du lithium, correspondant aux transitions à partir des états de semicœur nouvellement inclus, apparaît clairement dans ε_2 . Ceci a eu pour effet



FIGURE 3.19. – Parties réelles (ε_1) et imaginaires (ε_2) des fonctions diélectriques de LiSi avec ou sans les états de semi-cœur du lithium inclus dans le pseudopotentiel. Insert : pics du plasmon correspondant.

d'augmenter légèrement l'intensité de ε_1 et de décaler l'emplacement exact du pôle de la fonction vers une énergie plus basse. Ce décalage a eu, à son tour, pour conséquence de décaler l'énergie du plasmon vers de plus basses énergies.

Nous avons effectué ce calcul pour chacune des structures et avons calculé la différence entre les paires d'énergie de plasmon obtenues : de manière étonnante, la distribution des valeurs obtenues suit une loi normale d'espérance -0,16(3) eV (confiance de 99%). Cela signifie qu'il existe une erreur systématique due à la non prise en compte des états de semi-cœur : cela va nous permettre d'effectuer les calculs sur les structures amorphes avec les pseudopotentiels moins complets et d'inclure cet effet des semi-cœur *a posteriori*. Concrètement, cela va nous permettre d'obtenir des pics acceptables pour des énergies de coupure de l'ordre de 250 eV contre 550 eV pour des pseudopotentiels incluant les états de semi-cœur. En terme d'ondes planes, cela en fait 4 fois moins pour le pseudopotentiel sans états de semi-cœur.

L'inclusion de plus d'états de la bande de conduction (80 eV au dessus du niveau de FERMI) a été effectuée pour la structure LiSi. Les changements engendrés sur E_p étaient de l'ordre de 0,005 eV, ce qui nous a convaincu de ne pas refaire de test de convergence avec ces nouveaux pseudopotentiels.

Chapitre 3. EELS des structures cristallines et amorphes



FIGURE 3.20. – Énergie du plasmon de LiSi et $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ en fonction du ratio du volume de la boîte de calcul. Les segments en pointillés sont parallèles. Le critère d'arrêt sur la relaxation atomique était de $10^{-3} \text{ eV } \text{\AA}^{-1}$. V_{ref} est le volume d'équilibre obtenu au niveau PBE.

3.3.6. Effet des variations de la densité atomique

Les volumes des boîtes de calcul considérées pour un nombre d'atomes donné ou, plus précisément, la densité atomique moyenne, est fixée de manière précise dans le calcul. Expérimentalement, la lithiation du silicium provoque de grandes contraintes locales (voir la section 1.2.1). L'approche diélectrique est lourde à mettre en œuvre, même s'il est possible d'utiliser des codes à pseudopotentiels : s'il était possible d'effectuer un seul calcul par structure au lieu d'un calcul par volume et par structure, cela permettrait d'effectuer d'importantes économies.

Nous avons tracé l'énergie du plasmon en fonction du ratio du volume courant sur le volume de référence, prédit par le calcul, dans la figure 3.20. La gamme de volumes considérée a été déterminée à partir d'un jeu de données expérimentales. Comme ces traitements présentent peu d'intérêt, ils ne seront pas détaillés ici. Il faut retenir que cette gamme très prudente est représentative des différences de densité atomiques entre les calculs et les mesures sur ces systèmes.

Dans ce domaine, l'énergie du plasmon semble *a priori* suivre une évolution affine (traits en pointillés pour LiSi). En réalité, E_p est plutôt proportionnelle à

3.3. Estimation de l'énergie du plasmon

 $\sqrt{1/V}$ d'après le modèle de Drude :

$$E_p = \hbar \sqrt{\frac{\bar{\rho}}{\varepsilon_0 m}}$$
 (en eV) (3.2)

où $\bar{\rho} = n/V$ est la densité électronique moyenne avec le volume V, la masse effective de l'électron m et le nombre d'électrons effectifs (*i.e.* libres) n.

Habituellement, la masse effective de l'électron m est prise égale à la masse de l'électron libre m_e et le nombre d'électrons effectifs n est pris égal au nombre d'électrons de valence. Mais le modèle de DRUDE, couplé à ces approximations, sous-estime systématiquement les résultats obtenus au niveau de la DFT de parfois plus de 1 eV (voir le tableau 3.1 de la page 162).

En dépit de ce problème autant lié aux approximations faites qu'aux limites du modèle lui-même, il est possible de considérer l'équation 3.2 comme un modèle d'ajustement en considérant *m* et *n* comme des quantités fixes inconnues qu'il est possible de quantifier par calcul de DFT :

$$\frac{nm_e}{m} = V\varepsilon_0 m_e \left(\frac{E_p}{\hbar}\right)^2. \tag{3.3}$$

Cette nouvelle quantité a été tracée en fonction de la densité électronique moyenne $\bar{\rho}$ pour LiSi dans la figure 3.21. L'usage de $\bar{\rho} = n/V$ a l'avantage de rendre le calcul indépendant de la boîte de calcul choisie. Cette quantité n'est pas constante (évolution déterministe au delà des incertitudes) : il faudrait chercher un moyen d'obtenir cette grandeur. Cependant, dans notre cas, ces variations sont de deux ordres de grandeur plus petites que les valeurs considérées (0,4 électrons contre 40 ou 62 électrons par boîte de calcul sur la gamme d'intérêt). Nous pouvons donc prendre une seule de ces valeurs et l'utiliser comme constante dans le modèle de DRUDE. La figure 3.22 illustre la relative constance de cette grandeur sur le domaine de variation de volume choisi.

Nous pouvons tester cette approximation en recalculant E_p (de la figure 3.20) à partir de chaque nm_e/m supposé constant pour chaque structure : elles ont été reportées sous forme de lignes pleines dans la figure 3.23.

Notre approximation semble valide sur cette gamme de changements de volume (plus de 20 % en volume !). Nous avons cherché à estimer l'incertitude sur cette estimation par l'étude des différences entre le modèle de DRUDE paramétré et les calculs de DFT. Après avoir constaté la normalité des distributions

Chapitre 3. EELS des structures cristallines et amorphes



FIGURE 3.21. – Nouvelle grandeur telle que définie dans l'équation 3.3 à partir du modèle de DRUDE. Ce système contient 40 électrons de valence. L'évolution est bien supérieure aux intervalles de confiance à 99 % : elle est significative et prouve que le modèle de DRUDE, qui prédit une valeur constante, ne permet pas de prendre toute la physique en compte.



FIGURE 3.22. – Nouvelle grandeur telle que définie dans l'équation 3.3 à partir du modèle de DRUDE. Courbe pour les systèmes $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ et LiSi (les intervalles de confiance à 99 % sont trop petits pour être visibles).



Ratio des volumes de maille V/V^{ref}

FIGURE 3.23. – Énergie du plasmon de LiSi et $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ en fonction du ratio du volume des boîtes de calcul à composition constante. Les traits pleins (en vert) correspondent aux énergies du plasmon calculées avec notre méthode à partir d'un seul calcul de DFT. Le critère d'arrêt sur la relaxation atomique était de $10^{-3} \text{ eV Å}^{-1}$. V_{ref} est le volume d'équilibre obtenu au niveau PBE.

et l'égalité des variances, nous avons pu calculer que l'intervalle de confiance à 99 % associé à cette méthode d'estimation de E_p par modulation du volume dans cette gamme de valeurs, est de 0,11 eV.

De manière plus pratique, un changement de seulement 5 % en volume engendre un décalage de plus de 0,3 eV : une déformation de seulement quelques pourcents des paramètres de maille pour une composition fixée engendre donc un décalage de E_p de l'ordre de l'électron-volt.

Le même type de calcul nous a permis de conclure que l'intervalle de confiance à 99 % du changement d'énergie du plasmon provoquée par la troncature des paramètres de la boîte de calcul à la quatrième décimale était de l'ordre de 3×10^{-4} eV.

Chapitre 3. EELS des structures cristallines et amorphes



FIGURE 3.24. – Plasmons moyens de différentes structures amorphes de composition LiSi pour trois tailles de boîte différentes.

3.3.7. Effet du choix du nombre d'unités formulaires

Le concept d'unité formulaire ou de maille servant de motif élémentaire de répétition n'a de sens que pour les structures ordonnées.⁶ Par définition, une structure amorphe est infinie et désordonnée quelle que soit l'échelle considérée. Toutefois, la spectroscopie par perte d'énergie des électrons est une technique de mesure relativement localisée : peu importe s'il existe de l'ordre à grande distance tant que l'échelle caractéristique du phénomène étudié reste négligeable par rapport à l'échelle caractéristique de l'ordre dans nos structures.

Ainsi, l'approche d'un code à pseudopotentiel dans une boîte périodique est adaptable à ce genre de calculs : il suffit de choisir une boîte assez grande. Nous avons vu dans le chapitre 2 qu'une boîte de $10 \times 10 \times 10 \text{ Å}^3$ contenant 64 atomes de silicium était suffisamment grande pour représenter les seuils. Mais qu'en est-il des pics du plasmon?

Des plasmons moyens obtenus pour différentes tailles de boîtes ont été tracés dans la figure 3.24. Bien que les énergies du plasmon obtenues soient issues de 4 structures amorphes distinctes pour une même taille de boîte, il existe une dispersion bien visible qui ne semble pas être ordonnée. Cette disposition nous

^{6.} D'où l'usage du terme *boîte de calcul* pour généraliser cette notion aux calculs sur des structures amorphes.



FIGURE 3.25. – Dispersion des différences d'énergies du plasmon pour LiSi en fonction de la taille de la boîte (référence cristalline).

rappelle qu'avant de conclure que trois points sont ordonnés, il est toujours nécessaire d'estimer la dispersion de ces valeurs afin de déterminer si l'ordre a un sens.

Comme il existe 4 structures par taille de boîte et que nous avons fait 3 spectres par structures (selon les 3 directions principales), il existe 12 pics du plasmon par taille de boîte. Nous avons choisi de soustraire l'énergie du plasmon de la structure cristalline à ces valeurs et nous avons tracé les points en question dans la figure 3.25. Il apparaît que plus la boîte de calcul utilisée est petite, pour une composition donnée, plus E_p est dispersé. En fait, les intervalles de confiance pour 32 et 64 atomes sont si grands que l'absence d'ordre que nous avions observée dans la figure 3.24 n'a rien de surprenant.

Un dernier point intéressant serait de connaître l'effet de la taille de la boîte de calcul sur les pics du plasmon projetés selon les trois directions principales de la boîte de calcul. Nous avons illustré cet effet dans la figure 3.26. Ces courbes démontrent (après analyse statistique) l'isotropie des structures amorphes vis-à-vis des pics du plasmon calculés : ce type de calcul peut être utilisé pour quantifier le caractère réellement amorphe de structures originellement anisotropes dans leur état cristallin; plus les énergies des plasmons projetés sont proches, plus l'amorphisation est de qualité (en terme de taille de la boîte de calcul et de désordre).

Chapitre 3. EELS des structures cristallines et amorphes



FIGURE 3.26. – Plasmons de LiSi de la figure 3.24 projetés selon les 3 directions principales.

160



FIGURE 3.27. – Énergies du plasmon extraites pour chaque composition par ajustement de l'équation 3.1 sur les spectres obtenus. Les références cristallines sont les références expérimentales tirées des données de Julien DANET. [9]

3.3.8. Effet de l'amorphisation

L'effet de l'amorphisation (toujours à volume constant) des structures sur l'énergie du plasmon est représenté dans la figure 3.27 et le tableau 3.1. L'effet de tous les facteurs auxquels nous avons pensé a été pris en compte pour estimer les intervalles de confiance sur ces calculs. L'inclusion de tous les points des énergies du plasmon des structures cristallines ne suffit pas à démontrer l'égalité de ces valeurs. En effet, l'intervalle de confiance donne une estimation de la localisation probable de la valeur vraie. Elle n'assure en rien l'égalité surtout quand cet intervalle peut être augmenté à loisir en augmentant le degré de confiance.

L'égalité de deux ensembles de mesures n'est assurée que dans le cas où leurs distributions respectives ont la même dispersion et la même espérance (pondérée par la dispersion). Dans notre cas, nous ne connaissons pas de distribution de valeurs pour les structures cristallines. Nous ne pourrons donc que comparer les espérances en connaissant la distribution des valeurs pour les structures amorphes. Cette comparaison a été faite avec le test t de STUDENT.

Ce problème d'égalité est illustré dans la figure 3.28 : les massifs de points ne sont pas centrés sur la référence (cristal) pour la majorité des structures.

Chapitre 3. EELS des structures cristallines et amorphes

Tableau 3.1. – Paramètres de la figure 3.27. Toutes les grandeurs sont en eV sauf $\bar{\rho}$: $nm_e/m = \bar{\rho}V$ qui est exprimé en nombre d'électrons de valence par Å³. Les intervalles de confiance sont donnés avec un degré de confiance de 99% et ne prennent pas en compte l'inexactitude de la structure par rapport à l'expérience. Dans le cas du modèle de DRUDE, tous les paramètres d'entrée sont connus avec une précision supérieure à 10^{-8} . Les résultats expérimentaux sont tirés des données de Julien DANET. [9] Le modèle de DRUDE sous-estime systématiquement les valeurs calculées en DFT et les valeurs expérimentales. [166]

Phase	$\bar{ ho}$	Cristallin			Amorphe		E_p (Drude)
		E_p	E_p (exp.)	ΛE_p	E_p	ΛE_p	
Si	0,1998	16,7(1)	16,9(2)	2,1(1)	16,7(3)	2,0(1)	16,60
LiSi	0,1605	15,0(1)		1,9(1)	14,8(3)	2,1(1)	14,88
$Li_{12}Si_7$	0,1330	13,8(1)	14,2(2)	2,2(1)	13,8(3)	2,3(1)	13,54
Li_7Si_3	0,1256	13,3(1)	13,8(2)	2,4(1)	13,5(3)	2,6(1)	13,16
$Li_{15}Si_4$	0,1025	12,3(1)		3,3(1)	12,2(3)	3,0(1)	11,89
$Li_{21}Si_5$	0,1012	12,2(1)	12,9(2)	3,2(1)	12,2(3)	3,1(1)	11,81

Quantitativement, le test *t* de STUDENT nous indique qu'il y a une chance sur quatre que les énergies du plasmon de $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ amorphe et cristallin soient identiques; une chance sur mille pour $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$; 1/10⁹ chances pour $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$; 1/10¹¹ pour LiSi et 1/10¹⁷ pour Li_7Si_3 .

Ainsi, nous avons déterminé que l'amorphisation a un effet quantifiable sur l'énergie du plasmon. Cependant, à la vue des différences d'énergies observées, il est peu probable que cette différence soit visible expérimentalement : l'effet des déformations de la maille sur E_p par exemple sera visible bien avant l'effet de l'amorphisation.

3.3.9. Bilan

Un résumé des différents facteurs évoqués et de leur influence sur l'incertitude sur E_p est donné dans le tableau 3.2. Il ressort que l'incertitude de nos simulations de pics du plasmon par rapport à la valeur vraie en DFT, avec la fonctionnelle PBE est de l'ordre de 0,1 eV pour les structures cristallines de référence (confiance de 99 %).



FIGURE 3.28. – Dispersion de E_p des structures amorphes par rapport à E_p du cristal à une composition donnée (soustraction).

Tableau 3.2. – Bilan des sources d'incertitudes sur l'énergie du plasmon E_p : contribution de chaque facteurs sur l'incertitude de E_p dans nos calculs. Au final, l'incertitude sur E_p des structures cristallines (amorphes) est de 0,1 eV (0,3 eV). L'usage de pseudopotentiels n'incluant pas les états de semi-cœur engendre une surestimation (erreur systématique) de 0,16(3) eV par rapport à la référence tous-électrons.

	Contributions à l'incertitude sur E_p
Erreur machine	$\sim 10^{-14}$
Calcul scf	$10^{-7} {\rm eV}$
Choix d'une autre fonction d'ajustement	0,003 eV
Pseudopotentiel	$(+0,16) \pm 0,03 \mathrm{eV}$
N_k et $E_{\rm cut}$	0,09 eV
Changement de volume (compo. const.)	0,11 eV
Nombre d'unités formulaires (amorphe)	0,2 eV

Concernant les structures amorphes, le choix de boîtes de calcul contenant un nombre limité d'atomes (nombre d'unités formulaires) font passer l'incertitude sur le calcul à 0,3 eV (confiance de 99 %) par rapport à la valeur vraie.

L'utilisation d'un code à pseudopotentiels sans états de semi-cœur change l'énergie du plasmon. Mais ce changement constitue en fait une erreur systématique de 0,16(3) eV (confiance de 99 %) qu'il est parfaitement possible de corriger *a posteriori* ce qui nous permet de continuer à utiliser des pseudopotentiels sans états de semi-cœur et donc de faibles énergies de coupure (280 eV).

En plus de cela, nous avons prouvé que de faibles changements de densité atomique provoqués par exemple par des contraintes locales non nulles, avaient un grand effet sur l'énergie du plasmon : un changement de densité de l'ordre de 10 % provoque un décalage de E_p de l'ordre de 1 eV. Pour éviter de refaire le même calcul sur toute une gamme de volume, nous avons mis en évidence une expression directement dérivée du modèle de DRUDE nous permettant de corriger E_p des variations de densité dans une gamme de 20 % autour de la densité utilisée dans le calcul de référence. L'incertitude sur les valeurs en bout de gamme est de l'ordre de 0,11 eV (confiance de 99 %).

3.4. Structures massives obtenues par méthode de type Monte-Carlo

Nous avons appliqué nos algorithmes de triangulation de manière à générer des structures dans toute la gamme de composition dans la section 1.7. Comme nous l'avons vu dans la section 3.2, les seuils de pertes de cœur ne permettent pas de réellement identifier l'environnement chimique avec précision. Nous nous sommes donc, une fois de plus, intéressés aux pics du plasmon.

3.4.1. Énergies du plasmon sur toute la gamme de composition

Nous avons déterminé l'énergie du plasmon sur toute la gamme de composition en utilisant encore une fois l'approche diélectrique dans VASP. Ces énergies ont été reportées dans la figure 3.29. Nous avons appliqué la même méthode d'estimation de l'erreur que dans la section 3.3 et nous avons visé un intervalle de confiance à 99 % un peu plus faible que dans le cas des structures



FIGURE 3.29. – Énergie du plasmon en fonction de la fraction molaire de silicium. Les structures sont amorphes et ont été obtenues dans la section 3.3. La zone orange représente l'intervalle de confiance à 99 % calculé à partir des répétitions des simulations pour chaque fraction molaire. Les intervalles de confiance des mesures individuelles correspondent à la précision sur le calcul. Les références expérimentales sont cristallines et tirées des données de la thèse de Julien DANET. [9]

amorphes précédentes : 0,1 eV sur E_p . Cet intervalle a été obtenu grâce au choix des paramètres de calculs et par l'usage de trois structures amorphes distinctes par composition.

Une fois les volumes corrigés par rapport au volume moyen de chaque composition en utilisant la méthode de la section 3.3.6, les énergies de chaque plasmon, obtenues selon les trois directions principales et pour les trois répétitions pour chaque composition étaient distribuées presque normalement. La moyenne de ces valeurs a pu être calculée.

3.4.2. Courbe d'étalonnage

Nous connaissons dorénavant la relation empirique entre la fraction molaire de silicium et l'énergie du plasmon. Le désavantage de cette courbe est de ne prendre que des valeurs discrètes. En effet, se pose déjà le problème de l'interpolation des valeurs mais en plus, l'absence de fonction-modèle nous empêche de pleinement exploiter ces mesures pour en réduire encore plus l'erreur.

Nous avons donc naturellement pensé à ajuster une équation dérivée du modèle de DRUDE pour obtenir une telle description :

$$E_p = \hbar \sqrt{\frac{n_{\rm Li}(3C_{\rm Si}+1)}{\varepsilon_0 m V(1-C_{\rm Si})}}.$$

où n_{Li} est le nombre d'atomes de lithium dans la boîte de calcul et C_{Si} est la fraction molaire de silicium (inférieure strictement à 1 dans ce modèle).

En fait, nous montrons dans la figure 3.30 que le modèle de DRUDE ne fonctionne pas bien pour décrire les changements d'énergie du plasmon associés à un changement de composition... Le modèle de DRUDE est un modèle de physique classique développé sur le concept de nuage homogène d'électrons; il n'inclut aucune notion de liaison chimique. Ceci explique qu'il puisse raisonnablement décrire l'effet de faibles changements de volume, qui ont peu d'effet sur les liaisons, mais pas les changements de composition qui entraînent une redistribution bien plus importante de la densité électronique locale.

Ainsi le modèle de DRUDE ne peut pas être utilisé pour décrire précisément l'évolution de l'énergie du plasmon en fonction de la composition.



FIGURE 3.30. – Ajustement du modèle de DRUDE de l'équation 3.2, page 155 sur les énergies du plasmon des structures amorphes.

3.4.3. Établissement d'une loi phénoménologique

Les avantages de disposer d'une fonction pour décrire cette courbe d'étalonnage restent présents. Nous avons donc décidé d'ajuster une quinzaine de fonctions à la courbe d'étalonnage $Ep = f(C_{Si})$ afin de nous permettre de réduire artificiellement le nombre de degrés de liberté et obtenir une description simple. Parmi toutes les fonctions testées seulement trois types ont donné des résultats visuellement acceptables. Une fonction exponentielle

$$f(C_{\rm Si}) = a - b \times e^{-cC_{\rm Si}},$$

une fonction inverse

$$g(C_{\rm Si}) = \alpha - \frac{\beta}{1 + \gamma C_{\rm Si}},$$

et une sigmoïde dont le paramétrage revient à utiliser la première fonction $f(C_{Si})$.

Les résultats de ces ajustements sont tracés et décrits dans la figure 3.31. Les deux courbes semblent acceptables : l'estimation des erreurs par rapport aux points mesurés va nous permettre de choisir quelle est la fonction la plus adéquate.

Chapitre 3. EELS des structures cristallines et amorphes



FIGURE 3.31. – Ajustement des modèles exponentiel et inverse sur l'énergie du plasmon en fonction de la fraction molaire de silicium (C_{Si}). La précision, de deux chiffres décimaux sur les paramètres, permet de maintenir une précision d'au moins 10^{-2} eV sur E_p , soit un ordre de grandeur plus bas que son erreur.

3.4.4. Erreur sur les ajustements empiriques

Le meilleur modèle doit pouvoir renfermer tout le signal et ne laisser que du bruit blanc en guise d'erreur, c'est-à-dire des variations aléatoires normalement distribuées et centrées en zéro. Ces erreurs ont été représentées dans la figure 3.32. Nous avons tracé les distributions de ces erreurs dans la figure 3.33 Il paraît clair que la variance de l'erreur sur le modèle exponentiel est plus grand que pour le modèle inverse. En outre, la large oscillation de l'erreur du modèle exponentiel (minima vers 0,2 et 0,8) nous indique qu'il existe un problème au niveau fréquentiel.

3.4.5. Caractère prédictif du modèle choisi

Un dernier test complémentaire est celui de l'extrapolation, ou prédiction des valeurs. Nous avons comparé le caractère prédictif de la fonction choisie et de la fonction exponentielle (pour référence) dans la figure 3.34.

Il ressort simplement que ne connaissant que la première moitié des points, la modèle inverse permet de prédire avec une très grande précision le reste des points. Le modèle exponentiel donne une extrapolation bien plus éloignée.



FIGURE 3.32. – Erreur (différence) entre les valeurs de E_p de référence (obtenues par DFT) et les valeurs obtenues dans les modèles de la figure 3.31.



FIGURE 3.33. – Distribution des erreurs tracées dans la figure 3.32.
Chapitre 3. EELS des structures cristallines et amorphes



FIGURE 3.34. – Ajustement des modèles exponentiel et inverse sur l'énergie du plasmon en n'utilisant que les points $C_{Si} < 0.5$ (points pleins).

Ainsi, nous avons établi la relation suivante

$$E_p(C_{\rm Si}) = 20,000 - \frac{12,627}{1+2,885C_{\rm Si}}$$
(3.4)

pour les composés binaires amorphes Li-Si.

3.4.6. Comparaison aux travaux précédents

À notre connaissance, deux autres modèles phénoménologiques ont été développés pour décrire la relation entre la composition et l'énergie du plasmon : celui de Magali GAUTHIER [61] et de Donatien ROBERT [10]. Comme ils ont été utilisés pour estimer des compositions de matériaux d'électrode *a priori* amorphes à partir des énergies du plasmon expérimentales, il semble judicieux de les comparer à notre modèle en gardant à l'esprit que les leurs ont été ajustés sur les données cristallines.

Le résultat de cette comparaison est tracé dans la figure 3.35. Le modèle de Magali GAUTHIER [61], permet d'obtenir une meilleure description des données expérimentale que le modèle plus simple de Donatien ROBERT [10]. Mais sur la base de ces données, même si les valeurs expérimentales d'énergie du plasmon différaient légèrement des valeurs simulées, nous confirmons que le modèle inverse offre une meilleure description de l'allure des points expérimentaux.



0.5

Fraction molaire de silicium C_{Si}

0.6

0.7

Notre modèle

[61] [10]

0.8

0.9

1

FIGURE 3.35. – Comparaison des modèles phénoménologiques utilisés pour établir des compositions d'électrode à partir de l'énergie du plasmon. Données expérimentales de Julien DANET [9].

0.4

3.5. Étude des seuils le long d'interfaces

8

6

0

0,1

0.2

0.3

Nos travaux du chapitre 1 nous ont permis d'élaborer de nombreuses structures (plus de 150), dont des interfaces complètes, en utilisant une méthode novatrice qui accélère l'étape de génération grâce à une triangulation de DE-LAUNAY.

Dans le chapitre 2, nous avons étudié différentes approches de calcul de spectres de perte d'énergie des électrons pour une application à de gros systèmes (150 à 300 atomes irréductibles). Cela nous a amené à développer une démarche utilisant le code à pseudopotentiel VASP pour obtenir une estimation rapide des seuils sur des structures contenant des centaines d'atomes.

Dans ce dernier chapitre, nous avons ensuite étudié la partie des pertes faibles de nombreux systèmes cristallins et amorphes pour en tirer une estimation de l'incertitude sur nos résultats, ainsi qu'une quantification de l'effet des paramètres principaux du calcul sur le pic du plasmon. Cela nous a permis d'élaborer une courbe d'étalonnage $E_p = f(C_{Si})$ qui est généralisable sur la gamme de compositions qui nous intéresse.

Nous disposons donc d'interfaces à étudier, d'une méthode pour calculer des seuils dans des temps raisonnables et d'une méthode pour estimer l'énergie du

Chapitre 3. EELS des structures cristallines et amorphes



FIGURE 3.36. – Les deux structures que nous allons étudier dans cette section. Elles contiennent 250 atomes de lithium (violet) et de silicium (beige). Les trois premières couches de silicium ont été figées (marquées par une croix).

plasmon permettant de contourner le problème de délocalisation de la fonction diélectrique.

3.5.1. Description des systèmes

Nous avons choisi d'étudier deux structures, parmi les plus élaborées que nous ayons générées dans le chapitre 1. Elle sont présentées dans la figure 3.36.

Plus particulièrement, nous avons choisi la structure 1 car elle contient des domaines de phases avec du silicium et du lithium purs : cela ne correspond pas tout à fait à la description expérimentale du système, mais cela donne au besoin des références auxquelles il est possible de se rattacher. La structure 2 quant à elle correspond beaucoup mieux aux descriptions du chapitre 1.

3.5.2. Développement d'un outil d'exploration

Nous avons souhaité utiliser l'approche xAs dans VASP telle que nous l'avons développée dans le chapitre 2. L'un des principaux intérêts de cette approche

3.5. Étude des seuils le long d'interfaces



FIGURE 3.37. – Outil d'exploration des seuils : la partie supérieure permet de sélectionner la région de la structure à considérer par simple sélection avec la souris. Le seuil correspondant à cette région est calculé directement à l'aide des densités d'états partielles et des éléments de matrice de transition. Il est possible de superposer plusieurs seuils correspondant à différentes régions sans modification du programme.

dans notre cas est d'obtenir une information spatialement localisée. Il n'existait cependant pas, à notre connaissance, d'outil permettant de faciliter cette exploration.

Nous avons donc écrit un module d'analyse d'interfaces en utilisant quelques bibliothèques scientifiques standard dans python (numpy et matplotlib). La figure 3.37 illustre l'usage de ce programme par la superposition de 3 captures d'écran : la fenêtre du haut permet de sélectionner à la souris un certain nombre d'atomes représentés par les points colorés (en violet pour le lithium et en couleur claire pour le silicium).

À chaque nouvelle sélection, le programme calcule et somme les contributions des atomes sélectionnés pour obtenir les seuils correspondants affichés dans les fenêtres situées en dessous de la fenêtre de sélection. Cela nous a permis d'interactivement rechercher les zones intéressantes des interfaces.

Chapitre 3. EELS des structures cristallines et amorphes



FIGURE 3.38. – Différents seuils K du lithium calculés le long de l'interface de la structure 1. Le début du seuil a été laissé à 0 eV.

3.5.3. Seuils K du lithium de la structure 1

Nous avons calculé et tracé les seuils obtenus sur des zones de même taille tout le long de l'interface dans la figure 3.38. Il existe des zones où les seuils sont extrêmement semblables : l'identification de ces zones similaires est typiquement le genre d'usage facilité par notre programme : nous ne procèderons plus par des échantillonnages complets comme celui-ci puisque nous pouvons l'éviter.

Concernant cette figure, il existe un seuil qui ressort particulièrement : il a été reporté dans la figure 3.39. Cette région de la structure est très intéressante : le lithium s'est inséré dans des sites tétraédriques du silicium sans provoquer d'amorphisation notable. Il s'agit du comportement prédit, à l'interphase, par quelques références de la section 1.2 (travaux théoriques). [43-46] Le pic de début de seuil *K* du lithium pourrait donc être un signe distinctif de l'interphase expérimentale.

Il est également possible de séparer les autres seuils en deux familles. La première famille correspond aux seuils calculés au niveau de notre interphase amorphe. Ces seuils sont tracés dans la figure 3.40 et doivent être comparés aux seuils de la figure 3.41 qui correspondent aux seuils calculés sur la phase de lithium amorphe. Il existe un pic au début du seuil, dans le cas du lithium pur, qui n'apparaît pas au niveau de l'interphase amorphe. L'intensité de ce pic



FIGURE 3.39. – Seuil K du lithium correspondant aux atomes de lithium dans la zone en insert pour la structure 1.



FIGURE 3.40. – Seuils K du lithium de la structure 1 calculés au niveau de l'interphase.

Chapitre 3. EELS des structures cristallines et amorphes



FIGURE 3.41. – Seuils K du lithium de la structure 1 calculés au niveau de la phase pure de lithium amorphe.

est corrélé à la position des atomes considérés : à proximité du silicium, le pic est presque inexistant mais à la surface, ce pic est bien visible. Il est probable qu'il s'agisse d'un indicateur de transfert de charge du lithium vers le silicium.

Enfin, il convient de remarquer la décroissance rapide, d'allure linéaire, de ces seuils K du lithium au dessus de 15 eV. Une décroissance aussi rapide n'a pourtant pas été observée dans la figure 3.9 de la page 139 par exemple, où nous avions calculé les seuils K du lithium sur des structures massives cristallines et amorphes dans des approches tous-électrons (code tous-électrons pour les cristaux et pseudopotentiel tous-électrons pour les structures amorphes). Or, du fait de la taille de l'interface considérée (plus de 250 atomes), nous n'avons pas pu utiliser le même pseudopotentiel « tous-électrons » pour les seuils K des figures 3.40 et 3.41 : nous avons utilisé un pseudopotentiel plus simple qui contient moins de projecteurs qui n'a pu être validé par rapport à la référence tous-électrons que sur une gamme de 15 eV au dessus du niveau de FERMI.

3.5.4. Seuils $L_{2,3}$ du silicium de la structure 1

Notre interface graphique d'exploration nous a permis d'obtenir deux familles principales de spectres dans le cas du seuil $L_{2,3}$ que nous avons tracées dans la figure 3.42. Ces seuils correspondent à ceux obtenus sur le silicium cristallin (présence d'un pic) et le silicium amorphe (plateau) dans le chapitre 2.



FIGURE 3.42. – Seuils $L_{2,3}$ du silicium de la structure 1 calculés sur la partie cristalline (pic prédominant à 2,5 eV) et sur la partie amorphe (plateau).

3.5.5. Calcul des seuils de la structure 2

Jusqu'ici, nous ne pouvions être sûrs que les observations que nous avions faites sur les seuils étaient reproductibles. Mais comme nous retrouvons les mêmes signatures caractéristiques pour les mêmes configurations, nous sommes confortés dans nos observations.

Ainsi, il existe bien trois types principaux de seuils K du lithium comme nous le montrons pour cette nouvelle structure dans la figure 3.43 :

- le lithium piégé dans un site tétraédrique du silicium cristallin génère un seuil débutant par un large pic caractéristique centré à 2,5 eV au dessus du seuil;
- le lithium composant l'alliage Li_xSi amorphe ne contient pas de signature particulière;
- le lithium le plus éloigné du silicium génère un faible pic au début du seuil.

La figure 3.44 contient le même type d'information pour le seuil $L_{2,3}$ du silicium dans la structure 2. Cette fois-ci, il n'y a que deux régions : la région cristalline, générant un pic caractéristique au début du seuil et une région amorphe dont le seuil commence par un plateau caractéristique. Nous avons découpé la région cristalline en deux pour montrer la corrélation entre la cristallinité et l'intensité du pic : le seuil $L_{2,3}$ du silicium cristallin semble être un bon indicateur d'amorphisation.

Chapitre 3. EELS des structures cristallines et amorphes



FIGURE 3.43. – Seuils K du lithium de la structure 2 : mise en évidence de trois zones principales déjà observées dans la structure 1.



FIGURE 3.44. – Seuils $L_{2,3}$ du silicium de la structure 2.

Nous avons donc calculé des seuils tout le long de deux interfaces et nous avons montré qu'il existe des empreintes spécifiques à certaines configurations atomiques. Pour conclure cette thèse, nous allons à présent calculer des profils d'énergie du plasmon le long des interfaces.

3.6. Étude de l'énergie du plasmon le long de l'interface

Comme nous l'avons montré dans le chapitre 2, le calcul direct des pics du plasmon par l'approche diélectrique est beaucoup trop lourd pour la taille de structure considérée. En fait, du côté du programme, il était impossible de calculer beaucoup plus de 5000 bandes du fait de limitations internes, mais aussi de consommation trop importante de la mémoire (il aurait fallu au moins 8000 bandes dans le cas présent pour avoir une transformation de KRAMERS-KRONIG valide).

En outre, rappelons-le, l'approche diélectrique que nous aurions pu utiliser pour obtenir les énergies du plasmon est implémentée pour obtenir la fonction diélectrique macroscopique. Ce n'est donc pas une quantité locale. Si ce type de calcul se justifie, du fait de la délocalisation du plasmon, pour les petites structures périodiques, cela ne s'applique pas à des interfaces.

Nous aurions pu essayer d'implémenter un calcul filtré de fonction diélectrique en filtrant la susceptibilité électronique χ dans l'espace réel pour localiser les spectres, mais cela n'aurait rien changé au temps de calcul nécessaire, ni à la consommation de la mémoire.

Heureusement, la loi phénoménologique que nous avons décrite dans la section 3.4 peut nous permettre de contourner cette difficulté par la simple connaissance de la fraction molaire en silicium le long de l'interface.

3.6.1. Calcul de la fraction molaire locale

Un profil des fractions molaires de silicium va nous permettre de reconstituer le profil d'énergie du plasmon le long de l'interface en utilisant la courbe d'étalonnage du modèle inverse de la figure 3.31. Nous avons estimé une composition en chaque point le long de l'interface par estimation de distribution par noyau gaussien.

Le choix de la bande passante du noyau gaussien permet de choisir une



FIGURE 3.45. – Profils du nombre d'atomes de silicium de la structure 1 en fonction de la résolution.

résolution. La figure 3.45 représente le nombre instantané d'atomes de silicium le long de l'interface en fonction de la résolution choisie. La résolution la plus élevée, de 0,65 Å permet de bien voir les plans cristallins. La résolution de 2 Å est plus proche des résolutions expérimentales de routine : elle permet encore de distinguer de courts plateaux de composition constante. La dernière résolution ne permet plus de différentier de structure à l'interface.

3.6.2. Estimation de l'énergie du plasmon

Nous disposons de profils du nombre d'atomes de silicium et de lithium long d'interfaces : il ne reste qu'à calculer les profils de fraction molaire et à appliquer la loi phénoménologique de l'équation 3.4.

Les profils de fraction molaire pour chaque bande passante de la figure 3.45 sont donnés dans la figure 3.46 et les valeurs de E_p correspondant aux profils de la figure 3.46 sont fournies dans la figure 3.47. Nous avons choisi de



FIGURE 3.46. – Profils de la fraction molaire de silicium le long de l'interface pour 3 bandes passantes différentes.

garder la bande passante permettant d'obtenir une résolution de 2 Å car en plus d'être de l'ordre de grandeur des paramètres expérimentaux typiques, cette valeur permet de maintenir la forme du profil de fraction molaire en évitant les oscillations.

Les valeurs de E_p aux bornes sont naturellement les valeurs obtenues pour le silicium et le lithium amorphe. La valeur du plateau central correspond à la valeur de l'énergie du plasmon pour la composition de la phase amorphe précédemment identifiée comme Li_{2,8(3)}Si. Cette valeur est faible par rapport aux 13,25 eV reportés par Julien DANET [9] et 13,8 eV reportés par Donatien ROBERT [10].

Il existe de nombreuses sources d'incertitudes susceptibles d'expliquer ces différences. Nous avons notamment négligé les effets de champs locaux ainsi que les contributions non locales au spectre (approximation RPA), ce qui doit fausser notre loi phénoménologique. La validité de l'application de cette loi à une structure complexe, comme une interface, n'a d'ailleurs rien d'évident.

Cependant, l'écart entre les énergies du plasmon simulé et mesuré des structures cristallines diffère d'au plus quelques dixièmes d'électron-volts. L'effet des champs locaux et des contributions non locales est donc faible. Nous ne pouvons pas vérifier en revanche que notre loi phénoménologique est applicable aux interfaces. Nous le supposerons.

Chapitre 3. EELS des structures cristallines et amorphes



FIGURE 3.47. – Profil d'énergie du plasmon le long de l'interface de la structure 1. La résolution est de 2 Å. Les intervalles de confiance sont donnés à 99 %.

L'origine de ces différences pourrait résider dans des changements locaux de densité électronique. En effet, comme nous l'avons vu dans la section 3.3.6, de petits changements de densité peuvent entraîner de grands changements d'énergie de plasmon. Nous allons donc corriger cet effet.

3.6.3. Correction du profil d'énergie du plasmon par l'écart à la densité électronique de référence

Nous avons vu dans la figure 3.30 que le modèle de DRUDE ne permet pas de décrire les changements de densité électronique associée à un changement de composition. En revanche, nous avons montré dans la section 3.3.6 que ce modèle est valide pour prendre en compte l'effet d'un changement de volume modéré (de l'ordre de 10%).

Il est donc possible d'adapter notre loi phénoménologique en fonction des déformations subies localement comme nous l'avons fait dans la figure 3.48.

Nous connaissons les densités électroniques moyennes de références grâce aux calculs de structures amorphes. Comme dans la section 3.4, nous avons testé de nombreux modèles pour décrire au mieux l'évolution de la densité électronique moyenne $\bar{\rho}$ en fonction de la fraction molaire de silicium C_{Si} et établir une seconde loi phénoménologique. Cette fois-ci la loi optimale semble



FIGURE 3.48. – Extrapolation de la courbe d'étalonnage $C_{Si}-E_p$ à d'autres volumes de références. L'intervalle de confiance à 99 % de 0,1 eV n'est pas représenté.

être de forme sigmoïdale comme nous le montrons dans la figure 3.49 :

$$\bar{\rho}(C_{\rm Si}) = -0.086 + 0.300 \frac{1}{1 + 1.247e^{-3.180C_{\rm Si}}}.$$
(3.5)

De la même manière que nous avons déterminé la fraction molaire de silicium en chaque point de l'interface, nous avons calculé la densité électronique moyenne effective en chaque point. Le rapport de cette densité effective sur la densité de référence pour la même composition nous a permis d'appliquer des corrections aux valeurs d'énergie du plasmon.

Le nouveau profil d'énergie du plasmon a été reportée dans la figure 3.50. Après la prise en compte de la densité locale, la valeur calculée d'énergie du plasmon s'éloigne encore plus de la valeur expérimentale : la majeure partie de la structure est près de 10 % moins dense que les structures amorphes, et selon nos estimations, un peu plus de 20 % moins dense que l'interface expérimentale. Comme nous le montrons dans la figure 3.51, ces résultats sont reproductibles.

En fait, ces résultats peuvent s'expliquer sans trop de difficultés... Dans le cas des structures simulées, il existe une direction selon laquelle il n'existe aucune contrainte extérieure : x. Les structures peuvent donc s'étendre à loisir selon cette direction particulière. Dans les systèmes réels à l'inverse, la surface

Chapitre 3. EELS des structures cristallines et amorphes



FIGURE 3.49. – Densité électronique moyenne de référence (boîte de calcul relaxée) par rapport à la fraction molaire de silicium. L'intervalle de confiance à 99 % est de 0,009 électrons par Å³.



FIGURE 3.50. – Comparaison de profils d'énergie du plasmon avec et sans la prise en compte de l'écart par rapport à la densité électronique de référence. L'intervalle de confiance à 99 % est de 0,009 électrons par Å³.



FIGURE 3.51. – Comparaison de profils d'énergie du plasmon (voir la figure 3.50).

du grain qui est en cours de lithiation est constituée du composé amorphe $Li_{2,8(3)}$ Si qui est bien moins dense que le silicium originel. Cette coquille applique des contraintes sur le cœur du grain, voilà pourquoi nous ne pouvons pas atteindre les énergies du plasmon expérimentales.

La dispersion des résultats expérimentaux peut d'ailleurs être expliquée par cette dépendance de l'énergie du plasmon à la densité atomique du matériau : une compression de 10 % a engendré un décalage de l'énergie du plasmon de 1 eV.

3.7. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons pu appliquer les méthodes que nous avions développées dans le chapitre 2 à toutes les structures du chapitre 1.

L'étude des structures cristallines avec l'approche xAs dans WIEN2k et diélectrique dans VASP a permis de valider simultanément les deux approches. Une fois cette validation obtenue, nous avons pu montrer l'effet de l'amorphisation sur un spectre complet : l'énergie du plasmon change, sans tendance générale, et les seuils gardent globalement la même allure mais sont lissés. Nous nous sommes servis de ces résultats pour calculer le rapport des sections efficaces partielles sur toute une gamme de fenêtres d'intégration en énergie.

D'autre part, ces calculs nous ont permis, en plus de donner l'incertitude sur nos simulations, d'identifier l'effet des facteurs expérimentaux principaux sur les spectres. Nous avons montré notamment que les changements de densité molaire, provoqués par exemple par des contraintes locales lors de la lithiation du silicium, avait une grande influence sur l'énergie du plasmon. Heureusement, l'effet de ces variations peut être calculé sans simulation supplémentaire grâce au modèle de DRUDE.

L'étude d'une gamme complète de compositions de structures amorphes a montré que le modèle de DRUDE n'était pas adapté pour représenter les changements d'énergie du plasmon provoqués par un changement de composition : ce modèle est simple et ne prend pas en compte des variations locales de la densité électronique qui ont lieu lors d'un changement de composition.

Néanmoins, nous avons mis en exergue deux lois phénoménologiques permettant de décrire l'énergie du plasmon et la densité électronique moyenne de référence en fonction de fraction molaire en silicium. Nous avons couplé ces deux lois à l'équation de DRUDE pour tenir compte des changements de volume ayant lieu le long de l'interface en comparaison au volume de référence et pour en ressortir des profils d'énergie du plasmon.

Ces lois ont permis à la fois de contourner le problème de non-localité du calcul de l'énergie du plasmon par l'approche diélectrique et, en plus, nous permet de traiter ces gros systèmes (150 à 300 atomes irréductibles, voire bien plus) sans calcul explicite de la densité électronique.

Conclusion générale

Nous avons étudié dans cette thèse le mécanisme de lithiation du silicium dans les accumulateurs aux ions lithium à travers des calculs de structures atomiques et électroniques ainsi que les spectres de perte d'énergie des électrons associés.

Grâce à un état de l'art des connaissances expérimentales et théoriques du mécanisme de lithiation du silicium augmenté de calculs d'énergies de formation, nous avons pu obtenir une description assez précise de l'état du système lors de la lithiation... Dans le cas du silicium cristallin, le lithium s'insère au niveau des défauts de surface. Ce faisant, il transfère une partie de sa charge au silicium de la structure ce qui a pour effet d'affaiblir les liaisons Si-Si au point de provoquer des ruptures : cet affaiblissement provoque le décollement partiel d'une couche atomique de silicium. Un nouvel atome de lithium s'insère et l'épluchage se poursuit. L'interphase est alors constituée d'une superposition ordonnée de monocouches de lithium et de silicium. Puis la partie la plus extérieure de l'interphase s'amorphise à environ 1 nm du front de lithiation pour former un alliage amorphe de composition Li_{2 8(3)}Si. Il s'agit d'une phase observée expérimentalement. Lorsque la lithiation est complète, chaque atome de silicium est seulement entouré d'atomes de lithium. Cette configuration est assez homogène et cristallise en la phase métastable Li₁₅Si₄. Cette cristallisation n'est pas inhibée à température ambiante car les atomes sont déjà placés dans une configuration favorable nécessitant peu de déplacements. La délithiation suit un processus similaire alors que les lithiations suivantes se font par diffusion simple, ce que nous avons pu expliquer à partir du diagramme d'énergies de formation de ces composés.

Du fait d'une cinétique de réaction défavorable, nous avons dû développer une méthode d'accélération des calculs ne mettant pas en jeu d'élévation de température de dynamique : nous avons montré que l'usage de hautes températures faussait la simulation du mécanisme de lithiation. Notre méthode est fondée sur la triangulation de DELAUNAY qui permet de répertorier les zones vides de la structure afin d'y permettre un éventuel déplacement d'atome. Cette méthode a permis, d'une part, d'accélérer la diffusion d'atomes pour obtenir des

Conclusion générale

structures amorphes dans toute la gamme de compositions du système binaire Li–Si et d'autre part, d'obtenir des interfaces contenant plus de 250 atomes dans des temps bien plus courts que ceux obtenus par dynamique moléculaire *ab initio* simple. Les interfaces que nous avons générées comportent néanmoins plusieurs défauts que nous avons attribués à la relative petite taille de ces systèmes comparativement aux systèmes réels.

Après avoir présenté les deux méthodes principales de calcul des spectres de perte d'énergie des électrons, nous avons mis en exergue le problème de la taille des systèmes-modèles pour un calcul de spectre. Pour l'atténuer, nous avons tenté trois approches : le calcul de pics du plasmon avec un code à pseudopotentiels sans inclure d'états de semi-cœur, le calcul des seuils par une approche xAs hybride que nous avons développée par le couplage des informations obtenues dans un code tous-électrons et un code à pseudopotentiel et l'usage d'une nouvelle implémentation d'un calcul des seuils par un algorithme itératif (de type LANCZOS) qui permet d'éviter le calcul explicite de la bande de conduction. L'approche diélectrique dans le code à pseudopotentiel a déjà permis de gagner 10 % de temps d'exécution sur un système de taille modeste (64 atomes). Notre approche hybride a permis de réduire le temps d'exécution de 200 % par rapport à un calcul tous-électrons. En revanche, nos systèmes de tests étaient trop petits pour observer l'avantage conféré par l'approche itérative.

Les seuils que nous avons obtenus le long de l'interface laissent penser qu'il serait possible d'identifier certaines régions de l'interface par empreintes.

La comparaison des spectres de structures cristallines et amorphes de compositions données a permis de quantifier de nombreuses sources d'incertitudes sur l'énergie du plasmon calculée. Certaines d'entre elles, comme le degré d'amorphisation, le nombre d'atomes sondé ou les changements locaux de densité sont transférables aux mesures expérimentales. Nous avons notamment montré que de faibles variations de volume provoquées par exemple par des contraintes locales avaient un grand effet sur l'énergie du plasmon : une variation de volume de l'ordre de 10 % engendre un déplacement de l'énergie du plasmon de l'ordre de 1 eV. Or d'après nos calculs, la compression observée lors de la lithiation est au moins de l'ordre de 10 %.

L'étude des spectres simulés d'une gamme complète de compositions de structures amorphes a montré que le modèle de DRUDE ne parvenait pas à correctement représenter les changements d'énergie du plasmon sur toute la gamme de compositions du système binaire Li–Si. Nous avons, à la place,

proposé une loi phénoménologique qui permet de correctement décrire les énergies plasmoniques en fonction de la composition sur toute la gamme. L'application de cette loi aux compositions que nous avons obtenues le long de nos interfaces nous a permis d'obtenir des profils d'énergie du plasmon, ce qui nous a permis de contourner le problème de délocalisation de la fonction diélectrique.

L'écart que nous avons constaté entre l'énergie du plasmon de l'alliage amorphe et les spectres expérimentaux nous ont poussé à tenir compte de l'effet de l'écart de la densité à la valeur de référence pour chaque composition. Pour cela, nous avons établi une seconde loi phénoménologique liant la densité électronique moyenne à la composition. La prise en compte de l'écart de la densité réelle à celle de notre loi a été effectuée grâce à une expression dérivée du modèle de DRUDE (qui fonctionne correctement pour les changements de densité électronique provoqués par une faible variation de volume). Nous avons démontré que nos interfaces étaient moins denses que les systèmes massifs amorphes correspondants. Ceci s'explique par l'existence d'une direction (orthogonale à l'interface) qui ne subit pas de contraintes par périodicité. Nous en avons conclu que les interfaces expérimentales avaient subi une compression d'au moins 10 %.

Comme nous l'avons vu, les outils de simulation permettent de mieux comprendre les systèmes réels. Cependant, le problème de la limitation de la taille des systèmes avec ces méthodes est récurrent. Il aurait été possible de travailler sur des systèmes plus gros avec un calculateur plus performant, mais à cause de la complexité algorithmique de ces calculs, un calculateur deux fois plus puissant ne permet malheureusement pas de traiter un système deux fois plus gros.

Les calculs de dynamique moléculaire rendus possibles par des champs de force réactifs de bonne qualité comme ReaxFF constituent une solution généralement acceptable au problème d'élaboration d'interfaces à moindre coût de calcul. En fait, la diminution de la complexité de calcul offerte par ces algorithmes permet de représenter des structures de départ plus complexes : pour nos systèmes, l'existence de défauts est primordiale, il faut donc en créer pour obtenir une dynamique correcte. De même, l'avancée du lithium se fait principalement parallèlement à certains plans : il faut donc grandement augmenter la boîte de calcul dans la direction de prolongation de ces plans afin d'observer le phénomène d'épluchage.

Mais même si ce champ de force avait été disponible en début de thèse,

Conclusion générale

nous n'aurions certainement pas directement traité des systèmes beaucoup plus grands car nous aurions été limités par l'étape de calcul des spectres. En ce sens, les approches itératives comme celle que nous avons testée sont très intéressantes puisqu'elles permettent de réduire le nombre de bandes à calculer au strict minimum et d'éviter de perdre du temps dans la diagonalisation de l'hamiltonien (complexité cubique, prédominant pour les gros systèmes). [116, 167] Dans le même esprit, nous sommes allés encore plus loin en établissant des lois phénoménologiques qui permettent de calculer l'énergie du plasmon à partir d'une simple structure quelle qu'en soit la taille en une fraction de seconde. Pour cette raison, nous considérons qu'il s'agit d'un des résultats les plus importants de cette thèse.

Annexe A.

Estimation d'un degré de similarité entre deux structures

Nous souhaitons quantifier les similarités entre des structures afin d'aider à interpréter les spectres que nous avons calculés sur des structures de même composition.

A.1. Recherche d'estimateurs simples

Comme l'illustre la figure A.1, les protocoles que nous avons utilisés permettent de générer des structures *a priori* différentes à partir de la même structure initiale.

Un estimateur simple des différences est la distance euclidienne d_i^a entre un atome de A et son plus proche voisin dans B. Ces atomes forment alors la paire (r_i^a, r_j^b) distants de d_i^a . Ce critère est problématique : il s'agit d'une surjection, c'est-à-dire que plusieurs atomes de A peuvent être associés au même atome de B. Bien que ce problème soit atténué en considérant différemment les plus proches voisins de B dans A et de A dans B, la somme (ou la dispersion) des distances obtenues minore nécessairement la somme des distances obtenues par bijection, c'est-à-dire par association de chaque atome de A à un unique atome de B.

Il suffirait alors d'obtenir la bijection dite *optimale* entre les atomes de A et ceux de B permettant d'obtenir la somme (ou la dispersion) des distances la plus faible. Malheureusement, la recherche exhaustive de cette bijection est de complexité factorielle : il nous faudrait pas loin de 10 ans pour obtenir la bijection optimale sur un ordinateur actuel pour des structures de seulement 64 atomes.

Annexe A. Estimation d'un degré de similarité entre deux structures





(a) Structure fictive initiale.



FIGURE A.1. – Exemple simplifié de structures. La maille initiale contient 4 atomes identifiés de manière unique (a). Un couple de nouvelles structures, A et B sont obtenues à partir de la première en utilisant des protocoles différents de dynamique moléculaire (b). Elles sont superposées au sein de la même maille pour mieux visualiser les différences structurales. Les mouvements des atomes ont été suivis de sorte à ce que chacun des atomes soit associé aux mêmes identifiants de la maille d'origine.

Alternativement, nous connaissons une bijection particulière très intéressante par elle-même : chaque atome de la structure initiale est numéroté. Cette indexation ne change pas, même dans les structures ayant subi nos procédures de dynamique moléculaire. Ainsi, il est possible de savoir à quel point la structure finale a changé par rapport à la structure initiale. Si deux structures finales ont suivi le même chemin de réaction, les distances selon ce critère devront demeurer faibles. Nous pouvons remarquer que la somme (ou la dispersion) des distances obtenues par cette méthode majore celle obtenue par la bijection *optimale*.

Au final, nous disposons d'un encadrement de la bijection optimale. Cet encadrement va constituer notre estimateur des différences entre les structures.

A.2. Problème causé par les conditions aux limites périodiques

Comme nous le verrons encore plusieurs fois, le caractère périodique des limites de notre boîte de calcul¹ complexifie énormément le calcul de ces

^{1.} Une telle boîte de calcul est topologiquement appelée tore plat.

estimateurs.

En premier lieu, les distances entre les atomes dépendent du choix de la boîte utilisée pour représenter le système réel infini et *invariant par translation*. La figure A.2 illustre parfaitement ce problème : pour représenter les conditions aux limites périodiques, nous avons dupliqué la boîte dans toutes les directions. La véritable distance entre l'atome 1 et l'atome 2 de ce système (i.e. la plus courte) n'est pas celle qui est visible dans la boîte de départ. Heureusement, ce problème est facilement résolu par duplication, exactement comme nous l'avons fait en illustration.

A.3. Problème du calcul de distances interstructurales

Dans nos estimateurs des différences, il faut calculer la distance entre des paires constituées d'un atome de la structure A et d'un atome de la structure B (voir la figure A.3a). Cela ne pose pas de problème particulier si nous considérons que deux structures différentes dans la boîte de calcul doivent être intrinsèquement différentes.

Cependant il peut arriver fortuitement que deux structures, différentes selon ce critère, soient en fait très similaires par translation ou rotation comme nous l'avons illustré dans la figure A.3b. Du point de vue du système que nous cherchons à représenter, de telles structures devraient être considérées comme très similaires : il faut donc trouver un moyen de compenser la translation, voire même la rotation (avec quelques précautions) d'une structure par rapport à l'autre.

Pouvoir recaler deux structures l'une par rapport à l'autre est un problème analogue au recalage d'images (*image registration*) déjà utilisé dans de nombreux domaines directement ou indirectement. Ces problèmes sont généralement résolus dans l'espace réciproque, soit dans le repère cartésien [168], soit après changement de repère [169, 170]. Ces algorithmes ont l'avantage d'être rapides et précis sans nécessiter de duplications de maille.

Cependant, ils ne permettent pas de distinguer des atomes de nature différente.

Annexe A. Estimation d'un degré de similarité entre deux structures



FIGURE A.2. – À cause de la nature périodique de nos structures, le calcul des distances ne peut se faire trivialement dans la maille de départ : chaque copie voisine doit être prise en compte et la distance la plus courte est considérée. L'exemple ici est la distance entre la paire d'atome (1, 2).



FIGURE A.3. – Exemple de l'application sur un atome des deux protocoles d'encadrement des distances : un minorant surjectif, le calcul des distances les plus courtes et un majorant bijectif, le calcul des distances entre les paires d'atomes de même identifiant. Et illustration des problèmes posés par la périodicité : les distances calculées ne sont pas nécessairement les plus courtes car des translations et rotations sont possibles. Structures A (disques) et B (cercles).

A.4. Problèmes causés par la prise en compte d'atomes différents

L'une des premières idées que nous avons eues est de séparer nos structures en deux sous-structures composées de silicium pour l'une et de lithium pour l'autre. Cependant, les translations et rotations obtenues pour chacune des sous-structures étaient très éloignées les unes des autres.

Du point de vue structural, cela signifie qu'il n'y a pas de correlation entre les déplacements du silicium et ceux du lithium : il s'agit d'un indice fort qui nous permet d'affirmer que nous avons bien atteint l'état liquide et que la procédure était assez longue pour générer des structures sans rapport avec la structure cristalline initiale.

Du point de vue de nos critères de similitude, cela signifie soit que chaque sous-structure doit être traitée séparément, soit qu'il faut trouver une autre méthode d'estimation de la transformation optimale.

Nous avons choisi la seconde option en effectuant l'estimation de cette transformation optimale dans l'espace réel en nous servant de méthodes utilisées en tomographie pour aligner deux objets... Le problème de la rotation et translation se résout facilement par décomposition en valeurs singulières (svD) dans l'espace réel. [171] Cette opération consiste à factorisée une matrice H de taille $m \times n$ en une série de trois matrices : U, une matrice unitaire $m \times m$; V^* , une matrice unitaire $n \times n$ et Σ , une matrice diagonale $m \times n$ dont les éléments sont réels et positifs (ou nuls).

Nous souhaitons en fait trouver la matrice de rotation R et le vecteur de translation t qui minimisent la somme err :

$$\operatorname{err} = \sum_{i=1}^{N} \left\langle Rr_{i}^{a} + t - r_{i}^{b} \right\rangle^{2}$$
(A.1)

des positions des atomes i de la structure A d'indice a et de la structure B d'indice b.

La factorisation svD de la matrice

$$H = \sum_{i=1}^{N} \left(r_i^a - \text{barycentre}_a \right) \left(r_i^b - \text{barycentre}_b \right)^*$$

permet d'obtenir indirectement la rotation permettant de minimiser l'équation A.1 avec

$$U, \Sigma, V^* = \operatorname{svd}(H)$$

et finalement

$$R = VU^*. \tag{A.2}$$

Le vecteur de translation t vient alors naturellement :

$$t = -R \cdot \text{barycentre}_a + \text{barycentre}_b.$$
 (A.3)

Cet algorithme n'est pas applicable tel quel dans le tore plat pour chacun des critères : l'ordre des atomes dans r_i est important et cette méthode ne prend pas en compte des répétitions par périodicité.

A.5. Problèmes du choix de l'ordre et de la prise en compte de la duplication par périodicité

L'ordre des atomes ne pose problème que pour le minorant. Nous l'avons résolu par une exploration exhaustive de l'espace des transformations : après chaque transformation prédéfinie, les paires d'atomes les plus proches (un dans A, l'autre dans B) ont été identifiées et ont été utilisées dans l'algorithme que nous venons de présenter pour affiner les transformations. Comme les distances obtenues de cette façon sont déjà des minorants des distances optimales, nous pouvons négliger la sous-estimation des distances causée par la rotation ne tenant pas compte de la périodicité.

Dans les faits, nous avons remarqué que l'échantillonnage du vecteur de translation tous les 1 Å et que l'échantillonnage des angles tous les 45° était suffisants pour générer une erreur maximale sur la médiane des distances de 0,07(1) Å (99 %, médiane sur 4 couples de structures (*A*, *B*)) par rapport à un échantillonnage de 0,7 Å et 20°.

Dans le cas du majorant, l'ordre des atomes est connu par la définition de ce critère : il ne pose pas de problème. En revanche, les effets causés par la négligence de la périodicité sont grands. Pour les atténuer, nous n'avons eu qu'à dupliquer la boîte initiale jusqu'à ce que les distances interatomiques calculées après transformation ne varient plus significativement (nous avons choisi un critère de 10^{-2} Å.

Ainsi, après compensation de ces différents facteurs, nous avons à notre disposition deux algorithmes qui permettent d'encadrer un estimateur optimal de distance (la bijection qui minimise la somme des distances ou sa variance) :

le minorant consiste à calculer l'ensemble des distances les plus faibles entre chaque atome de la structure A et l'atome le plus proche de B tandis que le majorant consiste à calculer l'ensemble des distances entre chaque atome de A et l'atome de même indice dans B.

A.6. Réduction des séries de valeurs en une seule valeur représentative

Les distributions obtenues par cette méthode sont reportées pour les deux algorithmes de calcul de distances dans la figure A.4.

Dans la figure A.4a, la majorité des distances sont distribuées autour d'environ 5,8 Å alors que la plus grande famille des distances minimales (figure A.4b) sont distribuées autour de 1,1 Å. Une minorité de distributions dans un cas comme l'autre sont constituées de distances plus courtes.

Afin de réduire la complexité du problème et de pouvoir associer ces distributions aux protocoles de refroidissements, nous pourrions calculer les moyennes des distances entre paires d'atomes des paires de structures. Il s'agit d'une très mauvaise idée : il est *toujours* possible de calculer une moyenne, mais cette moyenne *n'est pas* toujours représentative de la localisation du jeu de données d'où elle est tirée.

En l'occurrence, la moyenne sous-estime systématiquement le mode (la distance la plus probable) pour la famille la plus nombreuse (en bleu dans la figure A.4) alors qu'elle surestime systématiquement les membres des autres familles : ce n'est pas un bon choix.

La comparaison de quelques estimateurs usuels a permis de déterminer que les médianes obtenues à partir des distributions cumulées croissantes étaient l'estimateur le moins dispersé pour la famille de distributions la plus grande et constituaient donc l'estimateur le plus robuste pour ces distributions. Pour les familles les plus asymétriques, le mode était l'estimateur le plus robuste, suivi par la médiane.

A.6. Réduction des séries de valeurs en une seule valeur représentative



(a) Majorant (distances entre atomes portant le même identifiant).



(b) Minorant (distances les plus courtes).

FIGURE A.4. – Distributions des distances entre les paires d'atomes portant le même identifiant pour chaque couple de structure (A, B). Les différentes couleurs représentent des familles déterminées visuellement et arbitrairement à partir des distributions obtenues avec l'algorithme majorant. La probabilité de distances négatives est un artéfact de la méthode utilisée pour la bande-passante choisie (règle de SILVERMAN).

A.7. Lien entre familles de distances et position dans la matrice de similarités

Ainsi, la figure 1.10a montre qu'il faut s'attendre à obtenir au moins 7 spectres de perte d'énergie des électrons différents puisqu'il existe 7 familles de configurations locales différentes. Quant à la figure 1.10b, elle permet de constater que les refroidissements les plus rapides génèrent des structures assez proches globalement, bien que les configurations locales soient assez différentes.

Pour aller plus loin, et lier ces propriétés projetées aux distributions complètes de la figure A.4, nous avons représenté une matrice aux couleurs des familles identifiées de la figure A.4 dans la figure A.5a. Comme nous l'avions vu dans la figure 1.1ob, il existe de très grandes similitudes dans les structures obtenues après un plateau à 780 K. En particulier, les structures obtenues après le plateau à vitesses rapide et moyenne sont presque indiscernables alors que les structures obtenues avec une vitesse un peu plus lente ont plus de temps pour se différentier.

Dans le cas des refroidissement les plus rapides (indices de o à 4 inclus), il existe tant de contraintes initiales que les faibles temps de refroidissement permettent tout de même d'obtenir des structures assez différentes. Cette figure prouve donc que nous avons bien choisi nos protocoles puisqu'il existe toute une gamme de différences entre ces structures.

Jusqu'ici, nous avons traité nos deux types de distances individuellement. Or ces distances représentent un majorant et un minorant des distances optimales entre chaque couple de structures. Il serait donc intéressant de visualiser l'étendue de cet encadrement. Nous avons donc soustrait ces deux types de distances et avons représenté ce résultat dans la figure A.5b. Couplée à la figure 1.10a, cette matrice confirme qu'il existe bel et bien au moins 5 familles de structures très similaires.

A.8. Application aux alliages lithiés

Nous avions une dernière interrogation avant de passer à la suite : nous voulions savoir s'il était possible de négliger les différences de nature entre silicium et lithium pour estimer les différences entre structures. Nous avons repris les matrices de corrélation des deux descripteurs pour toutes les compositions et nous avons cherché à comparer les distributions de distances obtenues.

Les distributions des distances obtenues avec le minorant ont par exemple été tracées dans la figure A.6. Il s'agit bien d'une estimation de distances entre des paires d'atomes de structures *a priori* différentes.

Visuellement, nous constatons que les distributions obtenues sur le silicium seul d'une part et sur les alliages d'autre part sont différentes. Ceci a été quantifié avec un outil statistique : le *t-test* de WELCH qui confirme la différence avec une confiance supérieure à 99 %).

Cependant, même si cela paraît contre-intuitif, nous ne pouvons pas quantifier cette différence du fait des incertitudes : nous pouvons simplement dire qu'elle existe et que les distributions des alliages contiennent des distances vraisemblablement plus élevées que le silicium amorphe.

Néanmoins, l'existence de ces différences nous empêche de confondre les atomes de lithium et de silicium dans le calcul de nos descripteurs. Nous confirmons donc que les méthodes de calcul des transformations dans l'espace réciproque ne sont pas adaptées au calcul de la transformation optimale qui lie deux structures de même composition.

Annexe A. Estimation d'un degré de similarité entre deux structures



(a) Familles de distributions.

(b) Différence entre 1.10b et 1.10a

FIGURE A.5. – Familles de distributions obtenues par l'algorithme du majorant et différences entre les distances représentées dans la figure 1.10b et la figure 1.10a. Pour une description des indices, se référer au début de la section 1.4.4.



FIGURE A.6. – Distribution des distances obtenues avec l'algorithme de minoration des distances pour les structures amorphes obtenues à partir de structures cristallines par recuit simulé.

Annexe B.

Approche didactique de la construction d'un pseudopotentiel

À la vue des résultats obtenus dans la section 2.5.1, il semble impératif de développer un nouveau pseudopotentiel plus adapté à nos besoins. Nous nous sommes servis du programme ld1.x fourni dans Quantum ESPRESSO pour élaborer notre nouveau pseudopotentiel ultradoux.

Nous proposons ici de décrire les étapes de l'élaboration d'un pseudopotentiel à norme conservée à des fins didactiques pour comprendre les grandes lignes de ce processus. Et comme l'algorithme de TROULLIER-MARTINS implémenté dans ld1.x passe par la création d'un pseudopotentiel à norme conservée avant de produire le pseudopotentiel ultradoux, cette description s'applique aussi en partie aux pseudopotentiels que nous avons générés.

B.1. Intérêt de l'approche à pseudopotentiels

Mathématiquement, l'expression des fonctions d'onde dans une base d'ondes planes est naturelle pour un cristal. Cependant, les fonctions d'onde de cœur ainsi que la partie la plus locale des fonctions d'onde de valence décrivent des oscillations particulièrement difficiles à exprimer dans une base d'ondes planes. Aussi, certains ont développé un nouveau concept pour faciliter cette description et alléger les calculs : les pseudopotentiels.

L'idée générale est de remplacer les fonctions d'onde dans les régions problématiques (près des noyaux) par des pseudofonctions d'onde plus lisses, nécessitant moins d'ondes planes pour être exprimées que la fonction d'onde vraie. Dans notre cas, le pseudopotentiel sera généré à partir de la configuration électronique tous-électrons de l'atome isolé. Dans l'approximation de la DFT, ceci peut être obtenu en résolvant l'équation de KOHN-SHAM radiale en faisant la supposition que les fonctions d'onde sont de forme sphérique :

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V[\rho, r]\right] R_{nl}(r) = E_{nl}R_{nl}(r), \qquad (B.1)$$

où *n* est le nombre quantique principal; *l*, le nombre quantique secondaire ou azimutal; *r*, la position d'un électron relativement au centre de l'ion; $R_{nl}(r)$, la composante radiale de la décomposition $\frac{R_{nl}(r)}{r}Y_{lm}(\theta, \phi) = \psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$, de la fonction d'onde ψ dans le système sphérique centré sur l'ion; E_{nl} , énergie de KOHN-SHAM et $V[\rho, r]$, le potentiel autocohérent monoélectronique contenant l'interaction coulombique noyau-électron, l'interaction coulombique électron-électron et le potentiel d'échange-corrélation approximé par une fonctionnelle.

B.2. Contraintes principales

Le pseudopotentiel généré doit *a priori*¹ satisfaire quatre conditions :

- La fonction d'onde pseudisée ne doit contenir aucun nœud. Le but est d'alléger les calculs : une fonction d'onde lisse peut être décrite à l'aide de moins d'ondes planes qu'une fonction d'ondes qui oscille.
- 2. Au delà d'un rayon $r_{c, nl}$, la fonction d'onde pseudisée doit être égale à la fonction d'onde tous-électrons :

$$\forall r > r_{c, nl}, R_{nl}^{\text{PP}}(r) = R_{nl}^{\text{AE}}(r).$$
(B.2)

La pseudisation a lieu dans une région qui intervient très peu dans la liaison chimique. Les approximations de l'atome isolé et des orbitales sphériques tiennent donc encore. Cependant, au dessus d'un certain rayon, ces approximations ne sont plus valides.

^{1.} Il est possible de relaxer la condition de normalisation sur la charge. Dans ce cas, le pseudopotentiel est qualifié d'*ultradoux*. Cela a pour avantage de permettre l'usage d'énergies de coupure bien plus faibles. Typiquement un pseudopotentiel ultradoux pour le silicium devrait être utilisable avec une énergie de coupure de l'ordre de 300 eV alors qu'un pseudopotentiel à norme conservée nécessiterait au moins 500 eV.

3. La charge dans la sphère de pseudisation doit être égale à la charge tous-électrons :

$$\int_{0}^{r_{\rm c, nl}} \left| R_{nl}^{\rm PP}(r) \right|^2 \, \mathrm{d}r = \int_{0}^{r_{\rm c, nl}} \left| R_{nl}^{\rm AE}(r) \right|^2 \, \mathrm{d}r. \tag{B.3}$$

Il s'agit de la condition de normalisation des *pseudopotentiels à norme conservée*.

4. Les énergies de KOHN-SHAM, valeurs propres de l'équation B.1, doivent être égales dans les deux cas :

$$E_{nl}^{\rm PP} = E_{nl}^{\rm AE}.$$
 (B.4)

Une fois la fonction d'onde pseudisée $R_{nl}^{PP}(r)$ obtenue, un pseudopotentiel écranté des électrons de valence dans le cas de l'atome isolé est obtenu par inversion de l'équation de KOHN-SHAM dans l'equation B.1 :

$$V_{\text{scr},nl}^{\text{PP}}(r) = E_{nl} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2R_{nl}^{\text{PP}}(r)}\frac{d^2}{dr^2} \left[R_{nl}^{\text{PP}}(r)\right].$$
 (B.5)

L'équation B.5 permet de définir d'autres propriétés souhaitables de la fonction d'onde pseudisée $R_{nl}^{PP}(r)$. Ainsi, $V_{\text{scr},nl}^{PP}(r)$ ne contient aucun nœud pour $r \neq 0$ si $R_{nl}^{PP}(r)$ n'en contient elle-même aucun. Ce potentiel écranté est continu si $R_{nl}^{PP}(r)$ est de classe C^2 dans \mathbb{R} . Enfin, afin d'éviter la présence d'une singularité à l'origine, on choisit $R_{nl}^{PP}(r) \sim r^{l+1}$ pour r proche de 0.

B.3. Correction de l'effet d'écrantage

Cependant, ce pseudopotentiel n'est pas utilisable tel quel : l'écrantage des électrons de valence dépend de l'environnement dans lequel l'atome est placé. Afin de généraliser le pseudopotentiel généré et de le rendre applicable à d'autres cas, il faut retirer l'effet d'écrantage. De cette façon, le pseudopotentiel ionique (ou effectif) produit sera utilisable dans la procédure de calcul autocohérent pour déterminer l'écrantage propre à chaque nouvel environnement. Ce pseudopotentiel ionique est obtenu par soustraction du potentiel d'interaction électron–électron, $V_{\rm Pe}^{\rm PP}(r)$ (potentiel de HARTREE) ainsi que le potentiel d'échange-corrélation $V_{\rm xc}^{\rm PP}(r)$ calculé avec la fonctionnelle souhaitée :

$$V_{\text{ion},nl}^{\text{PP}}(r) = V_{\text{scr},nl}^{\text{PP}}(r) - V_{\text{H}}^{\text{PP}}(r) - V_{\text{xc}}^{\text{PP}}(r).$$
(B.6)
B.4. Expression complète du pseudopotentiel

TROULLIER et MARTINS ont utilisé une forme de la pseudo fonction d'onde $R_{nl}^{PP}(r)$ inspirée par celle de KERKER :

$$R_{nl}^{\rm PP}(r) = \begin{cases} r^{l+1} e^{p(r)} & \text{si } r \le r_{\rm c, nl}, \\ R_{nl}^{\rm AE}(r) & \text{si } r > r_{\rm c, nl}, \end{cases}$$
(B.7)

avec

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}.$$

Il existe donc 7 paramètres à déterminer d'une façon ou d'une autre.

Le pseudopotentiel écranté quant à lui s'exprime simplement de la façon suivant par substitution dans l'équation B.5 :

$$V_{\text{scr},nl}^{\text{PP}}(r) = \begin{cases} V_{\text{scr},nl}^{\text{AE}}(r) & \text{si } r \le r_{\text{c},nl}, \\ E_{nl} - \frac{(l+1)}{r} \frac{p'(r)}{2} + \frac{p''(r) + [p'(r)]^2}{2} & \text{si } r > r_{\text{c},nl}. \end{cases}$$
(B.8)

B.5. Paramétrisation

La paramétrisation de p(r) s'effectue par respect des conditions stipulées dans la section B.2. À savoir :

- La fonction d'onde pseudisée ne contient aucun nœud par définition (voir équation B.7).
- 2. $R_{nl}^{PP}(r)$ est de classe C^2 pour $r \neq 0$ si p(r) est de classe C^4 . Ce dernier étant un polynôme sans pôle, cette condition est vérifiée par définition. Cependant, les conditions aux limites d'égalité des fonctions d'onde et des potentiels tous-électrons et pseudisés à $r_{c, nl}$ ne sont pas garanties par

B.5. Paramétrisation

définition. Il faut les obtenir par construction :

$$p(r_{c,nl}) = ln \left[\frac{R_{nl}(r_{c,nl})}{r_{c,nl}^{l+1}} \right];$$
(B.9)
$$R'_{i}(r_{c,nl}) = l + 1$$

$$p'(r_{c,nl}) = \frac{r_{nl}(r_{c,nl})}{R_{nl}(r_{c,nl})} - \frac{l+1}{r_{c,nl}};$$
(B.10)

$$p''(r_{c,nl}) = 2V_{\text{scr},nl}(r_{c,nl}) - 2E_{nl} - \frac{2(l+1)}{r_{c,nl}}p'(r_{c,nl}) - [p'(r_{c,nl})]^2;$$
(B.11)

$$p'''(r_{c,nl}) = 2V'_{scr,nl}(r_{c,nl}) + \frac{2(l+1)}{r_{c,nl}^2}p'(r_{c,nl}) - \frac{2(l+1)}{r_{c,nl}}p''(r_{c,nl}) - 2p'(r_{c,nl})p''(r_{c,nl}) + \frac{2(l+1)}{r_{c,nl}^2}p''(r_{c,nl}) + \frac{2(l+1)}{r_{c,nl}^2}p''(r_{c,nl}) - 2p'(r_{c,nl})p''(r_{c,nl}) + \frac{2(l+1)}{r_{c,nl}^2}p''(r_{c,nl}) + \frac{2(l+1)}{r_{c,nl}^2}p''(r_{c$$

$$p''''(r_{c,nl}) = 2V''_{scr,nl}(r_{c,nl}) - \frac{4(l+1)}{r_{c,nl}^3}p'(r_{c,nl}) + \frac{4(l+1)}{r_{c,nl}^2}p''(r_{c,nl}) - \frac{2(l+1)}{r_{c,nl}}p'''(r_{c,nl}) - 2[p''(r_{c,nl})]^2 - 2p'(r_{c,nl})p'''(r_{c,nl}).$$
(B.13)

3. La conservation de la norme peut être garantie, elle aussi, par construction :

$$2c_0 + ln \left[\int_0^{r_{c,nl}} r^{2(l+1)} \exp\left[2p(r) - 2c_0\right] dr \right] = ln \left[\int_0^{r_{c,nl}} r^{2(l+1)} \left| R_{nl}^{AE}(r) \right|^2 dr \right]$$
(B.14)

- 4. L'égalité des énergies de KOHN-SHAM doit être testée mais n'apporte aucune contrainte de paramétrisation explicite.
- 5. Une condition supplémentaire est donnée par TROULLIER et MARTINS : $V_{\text{scr,nl}}''(0) = 0$. Cette condition se traduit (en ne gardant que les termes d'ordre faible) par :

$$(2l+5)c_4 + c_2^2 = 0. (B.15)$$

Le système est à présent entièrement défini : 7 paramètres pour 7 équations indépendantes : c'est tout ce qu'il faut pour construire un pseudopotentiel à norme conservée en suivant cette méthode. Les pseudopotentiels ultradoux permettent, par relaxation de la condition de normalisation, de lisser encore plus

Annexe B. Approche didactique de la construction d'un pseudopotentiel

le pseudopotentiel afin de réduire encore le nombre d'ondes planes nécessaires pour un calcul donné.

Annexe C.

Fichiers de génération des pseudopotentiels

C.1. PP1

C.1.1. Entrée

```
&input
   title='Si',
   iswitch=3,
   eminld=-4.0,
   emaxld=6.0,
rlderiv=2.5,
   deld=0.01d0,
   nld=4,
   rel=1,
   zed=14.0,
   config='[Ne] 3s2 3p1 3d1 4s0 4p0 4f0',
   dft='PBE',
/
&inputp
 lloc=2,
 tm=.true.,
 pseudotype=3,
 file_pseudopw='Si_PBE.UPF',
 upf_v1_format=.true.,
 lgipaw_reconstruction=.true.,
/
```

```
Annexe C. Fichiers de génération des pseudopotentiels
```

```
5

3S 1 0 2.00 0.00 2.2 2.4

3S 1 0 0.00 -0.136 1.4 1.6

3P 2 1 1.0 0.00 2.2 2.4

3P 2 1 0.00 -0.071 2.2 2.4

3D 3 2 1.0 0.0 2.0 2.0

&test

/

5

3S 1 0 2.00 0.00 2.2 2.4

4S 1 0 0.00 -0.136 1.4 1.6

3P 2 1 1.0 0.00 2.2 2.4

4P 2 1 0.00 -0.071 2.2 2.4

3D 3 2 1.0 0.0 2.0 2.0
```

C.1.2. Sortie

Program LD1 v.5.0 starts on 23Sep2013 at 17:22:53

This program is part of the open-source Quantum ESPRESSO suite for quantum simulation of materials; please cite

"P. Giannozzi et al., J. Phys.:Condens. Matter 21 395502 (2009);

URL http://www.quantum-espresso.org",

in publications or presentations arising from this work. More details at http://www.quantum-espresso.org/quote.php

Serial version

----- All-electron run -----

Si

scalar relativistic calculation

```
atomic number is 14.00
dft =PBE lsd =0 sic =0 latt =0 beta=0.20 tr2=1.0E-14
mesh =1141 r(mesh) = 100.57892 xmin = -7.00 dx = 0.01250
```

1 Ry = 13.60569193 eV, c = 137.03599966

nl	nl e	e(Ry) e(Ha	a) e(eV)	
10	1S 1(2.00)	-131.6685	-65.8343	-1791.4412
20	2S 1(2.00)	-10.6402	-5.3201	-144.7677
21	2P 1(6.00)	-7.4120	-3.7060	-100.8456
30	3S 1(2.00)	-1.0909	-0.5455	-14.8425
31	3P 1(1.00)	-0.5571	-0.2786	-7.5799
32	3D 1(1.00)	-0.0469	-0.0234	-0.6376
40	4S 1(0.00)	-0.1367	-0.0684	-1.8601
41	4P 1(0.00)	-0.0715	-0.0357	-0.9726
43	4F 1(0.00)	0.0000	0.0000	0.0000

final scf error: 9.2E-15 reached in 40 iterations

Etot = -579.246389 Ry, -289.623194 Ha, -7881.047920 eV Ekin = 580.705328 Ry, 290.352664 Ha, 7900.897792 eV Encl = -1378.250755 Ry, -689.125378 Ha, -18752.055180 eV Eh = 259.277447 Ry, 129.638724 Ha, 3527.649071 eV Exc = -40.978409 Ry, -20.489204 Ha, -557.539603 eV

normalization and overlap integrals

s(1S/1S) = 1.000000 < r > = 0.1113 < r2> = 0.0167 r(max) = 0.0723 s(1S/2S) = -0.000784 s(1S/3S) = -0.000226 s(1S/4S) = -0.000067 s(2S/2S) = 1.000000 < r > = 0.5677 < r2> = 0.3852 r(max) = 0.4543 s(2S/3S) = -0.000113 s(2S/4S) = -0.000033 s(2P/2P) = 1.000000 < r > = 0.5371 < r2> = 0.3641 r(max) = 0.3861 s(2P/3P) = -0.000079 s(2P/4P) = -0.000020 s(3S/3S) = 1.000000 < r > = 2.0747 < r2> = 4.9778 r(max) = 1.7523s(3S/4S) = -0.00015 Annexe C. Fichiers de génération des pseudopotentiels

```
s(3P/3P) = 1.000000 < r > = 2.5223 < r 2 > = 7.5195 r(max) = 2.0359
s(3P/4P) = -0.000008
s(3D/3D) = 1.000000 < r > = 7.9067 < r 2 > = 77.9929 r(max) = 6.6755
s(4S/4S) = 1.000000 < r = 7.0030 < r = 55.9873 r(max) = 6.0402
s(4P/4P) = 1.000000 < r = 9.3452 < r = 98.7966 r(max) = 8.2560
s(4F/4F) = 0.000000 < r > = 0.0000 < r 2 > = 0.0000 r(max) = 100.5789
----- End of All-electron run ------
----- Generating US pseudopotential ------
Generating local pot.: lloc=2, matching radius rcloc = 2.0000
Wfc 3S rcut= 2.194 Using Troullier-Martins method
Wfc-us 3S rcutus= 2.425 Estimated cut-off energy= 8.35 Ry
Wfc 3S rcut= 1.399 Using Troullier-Martins method
Wfc-us 3S rcutus= 1.586 Estimated cut-off energy= 18.40 Ry
Wfc 3P rcut= 2.194 Using Troullier-Martins method
Wfc-us 3P rcutus= 2.425 Estimated cut-off energy= 13.10 Ry
Wfc 3P rcut= 2.194 Using Troullier-Martins method
Wfc-us 3P rcutus= 2.425 Estimated cut-off energy= 14.43 Ry
The bmat matrix
2.41820 1.91297 0.00000 0.00000
1.75246 1.35461 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000 0.45645 0.39651
0.00000 0.00000 0.37567 0.32782
```

```
The bmat + epsilon qq matrix
2.77764 1.93576 0.00000 0.00000
1.93524 1.35972 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000 0.48727 0.39956
0.00000 0.00000 0.39956 0.33018
The qq matrix
-0.32949 -0.16754 0.00000 0.00000
-0.16754 -0.03760 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000 -0.05532 -0.04289
0.00000 0.00000 -0.04289 -0.03330
The ddd matrix
0.59722 0.84622 0.00000 0.00000
0.84622 1.07655 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000 0.20895 0.17737
0.00000 0.00000 0.17737 0.15268
----- End of pseudopotential generation ------
------ All-electron run ------
Si
scalar relativistic calculation
atomic number is 14.00
dft =PBE lsd =0 sic =0 latt =0 beta=0.20 tr2=1.0E-14
mesh =1141 r(mesh) = 100.57892 \text{ xmin} = -7.00 \text{ dx} = 0.01250
1 Ry = 13.60569193 eV, c = 137.03599966
nl nl
             e(Ry)
                      e(Ha)
                               e(eV)
10 1S1(2.00) -131.6685
                          -65.8343 -1791.4412
20 2S1(2.00)
                -10.6402
                          -5.3201 -144.7677
21 2P1(6.00) -7.4120
                          -3.7060 -100.8456
30 3S1(2.00) -1.0909
                          -0.5455 -14.8425
31 3P1(1.00) -0.5571
                          -0.2786
                                   -7.5799
```

-0.6376

3 2 3D 1(1.00)

-0.0469

-0.0234

40 4S1(0.00) -0.1367 -0.0684 -1.8601 41 4P 1(0.00) -0.0357 -0.0715 -0.9726 43 4F1(0.00) 0.0000 0.0000 0.0000 final scf error: 9.2E-15 reached in 40 iterations Etot = -579.246389 Ry, -289.623194 Ha, -7881.047920 eV Ekin = 580.705328 Ry, 290.352664 Ha, 7900.897792 eV Encl = -1378.250755 Ry, -689.125378 Ha, -18752.055180 eV Eh = 259.277447 Ry, 129.638724 Ha, 3527.649071 eV Exc = -40.978409 Ry, -20.489204 Ha, -557.539603 eV

normalization and overlap integrals

s(1S/1S) = 1.000000 < r > = 0.1113 < r 2 > = 0.0167 r(max) = 0.0723s(1S/2S) = -0.000784s(1S/3S) = -0.000226s(1S/4S) = -0.000067 $s(2S/2S) = 1.000000 < r > = 0.5677 < r^2 = 0.3852 r(max) = 0.4543$ s(2S/3S) = -0.000113s(2S/4S) = -0.000033s(2P/2P) = 1.000000 < r > = 0.5371 < r2 > = 0.3641 r(max) = 0.3861s(2P/3P) = -0.000079s(2P/4P) = -0.000020s(3S/3S) = 1.000000 <r> = 2.0747 <r2> = 4.9778 r(max) = 1.7523 s(3S/4S) = -0.000015s(3P/3P) = 1.000000 <r> = 2.5223 <r2> = 7.5195 r(max) = 2.0359 s(3P/4P) = -0.000008s(3D/3D) = 1.000000 <r> = 7.9067 <r2> = 77.9929 r(max) = 6.6755 s(4S/4S) = 1.000000 < r = 7.0030 < r = 55.9873 r(max) = 6.0402s(4P/4P) = 1.000000 < r = 9.3452 < r = 98.7966 r(max) = 8.2560s(4F/4F) = 0.000000 < r > = 0.0000 < r 2 > = 0.0000 r(max) = 100.5789

----- End of All-electron run -----

```
Computing logarithmic derivative in 2.50230
```

```
Warning: n=1, l=0 expected 0 nodes, found 1
Setting wfc to zero for this iteration
(This warning will only be printed once per wavefunction)
```

```
Zero norm: self consistency problem; state: 2 (l = 0, j=0.0)
Computing logarithmic derivative in 2.50230
Computing the partial wave expansion
R is outside the sphere for l = 0 j= 0.00
R is outside the sphere for l = 0 j= 0.00
R is outside the sphere for l = 1 j= 0.00
R is outside the sphere for l = 1 j= 0.00
no projector for channel: 2
no projector for channel: 3
```

------ Testing the pseudopotential ------

Si scalar relativistic calculation

```
atomic number is 14.00 valence charge is 4.00
dft =PBE lsd =0 sic =0 latt =0 beta=0.20 tr2=1.0E-14
mesh =1141 r(mesh) = 100.57892 xmin = -7.00 dx = 0.01250
```

nl	nl	e AE ((Ry)	e PS	(Ry)	De AE-	-PS (Ry)
10	3S	1(2.00)	-1.09	9090	-1.2	3077	0.13986
10	4S	1(0.00)	-0.13	3671	-0.1	3671	0.00000
21	3P	1(1.00)	-0.55	5711	-0.6	9137	0.13426
21	4P	1(0.00)	-0.07	/149	-0.0	9293	0.02145
32	3D	1(1.00)	-0.04	1686	-0.0	4806	0.00120

eps = 6.3E-15 iter = 53

Etot = -579.246389 Ry, -289.623194 Ha, -7881.047920 eV Etotps = -7.011588 Ry, -3.505794 Ha, -95.397507 eV

Annexe C. Fichiers de génération des pseudopotentiels

Ekin = 2.755375 Ry, 1.377687 Ha, 37.488778 eV Encl = -13.861048 Ry, -6.930524 Ha, -188.589144 eV Ehrt = 4.276196 Ry, 2.138098 Ha, 58.180605 eV Ecxc = -1.604410 Ry, -0.802205 Ha, -21.829110 eV Epseu= 1.422299 Ry, 0.711150 Ha, 19.351364 eV

----- End of pseudopotential test -----

C.2. PP2

C.2.1. Entrée

```
&input

title='Si',

iswitch=3,

eminld=-6.0,

emaxld=6.0,

rlderiv=2.5,

deld=0.005d0,

nld=4,

rel=1,

max_out_wfc=10,

!latt=1,

!isic=1,

zed=14.0,

config='[Ne] 3s2 4s0 3p1.6 4p0 3d0.4 4f0',

dft='PBE',
```

/

```
&inputp
lloc=-1,
rcloc=2.3,
tm=.true.,
pseudotype=3,
nlcc=.true.,
new_core_ps=.true.,
```

C.2. PP2

```
file_pseudopw='Si_PBE.UPF',
 !file_recon="Si_PBE_GIPAW.UPF',
 upf_v1_format=.true.,
 lgipaw_reconstruction=.true.,
/
5
3S 1 0 2.00 0.000 1.871 1.900
4S 2 0 0.00 0.700 1.840 2.250
3P 2 1 1.60 0.000 2.110 2.300
4P 2 1 0.00 0.175 2.050 2.300
3D 3 2 0.40 0.000 2.300 2.300
&test
/
5
3S 1 0 2.00 0.000 1.871 1.900
4S 2 0 0.00 0.700 1.840 2.250
3P 2 1 1.60 0.000 2.110 2.300
4P 2 1 0.00 0.175 2.050 2.300
3D 3 2 0.40 0.000 2.300 2.300
```

C.2.2. Sortie

Program LD1 v.5.0 starts on 23Sep2013 at 17:23: 0

This program is part of the open-source Quantum ESPRESSO suite for quantum simulation of materials; please cite

"P. Giannozzi et al., J. Phys.:Condens. Matter 21 395502 (2009);

URL http://www.quantum-espresso.org",

in publications or presentations arising from this work. More details at http://www.quantum-espresso.org/quote.php

Serial version

----- All-electron run -----

Si scalar relativistic calculation

```
atomic number is 14.00
dft =PBE lsd =0 sic =0 latt =0 beta=0.20 tr2=1.0E-14
mesh =1141 r(mesh) = 100.57892 xmin = -7.00 dx = 0.01250
1 Ry = 13.60569193 eV, c = 137.03599966
```

nl	nl e	e(Ry) e(Ha	a) e(eV)	
10	1S 1(2.00)	-131.4633	-65.7316	-1788.6491
20	2S 1(2.00)	-10.4486	-5.2243	-142.1599
21	2P 1(6.00)	-7.2193	-3.6096	-98.2235
30	3S 1(2.00)	-0.9607	-0.4803	-13.0709
40	4S 1(0.00)	-0.0971	-0.0486	-1.3214
31	3P 1(1.60)	-0.4477	-0.2239	-6.0918
41	4P 1(0.00)	-0.0504	-0.0252	-0.6857
32	3D 1(0.40)	-0.0275	-0.0138	-0.3748
43	4F 1(0.00)	-0.0042	-0.0021	-0.0577

final scf error: 7.7E-15 reached in 38 iterations

Etot = -579.529175 Ry, -289.764588 Ha, -7884.895421 eV Ekin = 580.974231 Ry, 290.487115 Ha, 7904.556400 eV Encl = -1381.056136 Ry, -690.528068 Ha, -18790.224318 eV Eh = 261.700975 Ry, 130.850487 Ha, 3560.622838 eV Exc = -41.148245 Ry, -20.574122 Ha, -559.850341 eV

normalization and overlap integrals

s(1S/1S) = 1.000000 <r> = 0.1113 <r2> = 0.0167 r(max) = 0.0723 s(1S/2S) = -0.000783 s(1S/3S) = -0.000220 s(1S/4S) = -0.000061 s(2S/2S) = 1.000000 <r> = 0.5679 <r2> = 0.3855 r(max) = 0.4543 s(2S/3S) = -0.000110 s(2S/4S) = -0.000100 s(2P/2P) = 1.000000 <r> = 0.5375 <r2> = 0.3647 r(max) = 0.3861 s(2P/3P) = -0.000074 s(2P/4P) = -0.000013 s(3S/3S) = 1.000000 < r > = 2.1227 < r 2 > = 5.2288 r(max) = 1.7744 s(3S/4S) = -0.000013 s(4S/4S) = 1.000000 < r > = 7.9090 < r 2 > = 73.6284 r(max) = 6.1931 s(3P/3P) = 1.000000 < r > = 2.6472 < r 2 > = 8.3402 r(max) = 2.1137 s(3P/4P) = -0.000005 s(4P/4P) = 1.000000 < r > = 12.8675 < r 2 > = 188.3338 r(max) = 11.2846 s(3D/3D) = 1.000000 < r > = 15.3862 < r 2 > = 271.8587 r(max) = 15.2327 s(4F/4F) = 1.000000 < r > = 23.7505 < r 2 > = 625.4898 r(max) = 20.0543------- End of All-electron run ------

Generating local potential from pseudized AE potential: Matching radius rcloc = 2.3000

Local pseudo, rcloc= 2.307 Estimated cut-off energy= 4.51 Ry

Computing core charge for nlcc:

r > 1.13 : true rho core

Core charge pseudized with two Bessel functions Integrated core pseudo-charge : 4.10

Wfc 3S rcut= 1.889 Using Troullier-Martins method

Wfc 4S rcut= 1.842 Using Troullier-Martins method Wfc-us 4S rcutus= 2.250 Estimated cut-off energy= 15.34 Ry

Wfc 3P rcut= 2.087 Using Troullier-Martins method

Annexe C. Fichiers de génération des pseudopotentiels

```
Wfc-us 3P rcutus= 2.307 Estimated cut-off energy= 14.27 Ry
```

```
Wfc 4P rcut= 2.036 Using Troullier-Martins method
Wfc-us 4P rcutus= 2.307 Estimated cut-off energy= 15.80 Ry
```

Wfc 3D rcut= 2.307 Using Troullier-Martins method

The bmat matrix

0.36876	0.78442	0.00000	0.00000	0.00000
0.65262	1.06779	0.00000	0.00000	0.00000
0.00000	0.00000	0.14860	0.15677	0.00000
0.00000	0.00000	0.13169	0.14172	0.00000
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00089

The bmat + epsilon qq matrix

0.36876	0.72892	0.00000	0.00000	0.00000
0.72879	0.92590	0.00000	0.00000	0.00000
0.00000	0.00000	0.16869	0.14972	0.00000
0.00000	0.00000	0.14972	0.13538	0.00000
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00089

The qq matrix

0.00000	-0.07929	0.00000	0.00000	0.00000
-0.07929	-0.20270	0.00000	0.00000	0.00000
0.00000	0.00000	-0.04487	-0.04026	0.00000
0.00000	0.00000	-0.04026	-0.03625	0.00000
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

The ddd matrix

0.36876	0.42157	0.00000	0.00000	0.00000
0.42157	0.10241	0.00000	0.00000	0.00000
0.00000	0.00000	0.01815	0.01230	0.00000
0.00000	0.00000	0.01230	0.00960	0.00000
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00089

----- End of pseudopotential generation -----

----- All-electron run -----

Si

scalar relativistic calculation

atomic number is 14.00 dft =PBE lsd =0 sic =0 latt =0 beta=0.20 tr2=1.0E-14 mesh =1141 r(mesh) = 100.57892 xmin = -7.00 dx = 0.01250 1 Ry = 13.60569193 eV, c = 137.03599966

nl	nl e((Ry) e(Ha	a) e(eV)	
10	1S 1(2.00)	-131.4633	-65.7316	-1788.6491
20	2S 1(2.00)	-10.4486	-5.2243	-142.1599
21	2P 1(6.00)	-7.2193	-3.6096	-98.2235
30	3S 1(2.00)	-0.9607	-0.4803	-13.0709
40	4S 1(0.00)	-0.0971	-0.0486	-1.3214
31	3P 1(1.60)	-0.4477	-0.2239	-6.0918
41	4P 1(0.00)	-0.0504	-0.0252	-0.6857
32	3D 1(0.40)	-0.0275	-0.0138	-0.3748
43	4F 1(0.00)	-0.0042	-0.0021	-0.0577

final scf error: 7.7E-15 reached in 38 iterations

Etot = -579.529175 Ry, -289.764588 Ha, -7884.895421 eV

Ekin = 580.974231 Ry, 290.487115 Ha, 7904.556400 eV Encl = -1381.056136 Ry, -690.528068 Ha, -18790.224318 eV Eh = 261.700975 Ry, 130.850487 Ha, 3560.622838 eV Exc = -41.148245 Ry, -20.574122 Ha, -559.850341 eV

normalization and overlap integrals

s(1S/1S) = 1.000000 <r> = 0.1113 <r2> = 0.0167 r(max) = 0.0723 s(1S/2S) = -0.000783

```
s(1S/3S) = -0.000220
s(1S/4S) = -0.000061
s(2S/2S) = 1.000000 < r > = 0.5679 < r 2 > = 0.3855 r(max) = 0.4543
s(2S/3S) = -0.000110
s(2S/4S) = -0.000030
s(2P/2P) = 1.000000 < r > = 0.5375 < r2 > = 0.3647 r(max) = 0.3861
s(2P/3P) = -0.000074
s(2P/4P) = -0.000013
s(3S/3S) = 1.000000 < r > = 2.1227 < r2 > = 5.2288 r(max) = 1.7744
s(3S/4S) = -0.000013
s(4S/4S) = 1.000000 <r> = 7.9090 <r2> = 73.6284 r(max) = 6.1931
s(3P/3P) = 1.000000 <r> = 2.6472 <r2> = 8.3402 r(max) = 2.1137
s(3P/4P) = -0.000005
s(4P/4P) = 1.000000 <r> = 12.8675 <r2> = 188.3338 r(max) = 11.2846
s(3D/3D) = 1.000000 < r > = 15.3862 < r 2 > = 271.8587 r(max) = 15.2327
s(4F/4F) = 1.000000 < r > = 23.7505 < r2 > = 625.4898 r(max) = 20.0543
```

----- End of All-electron run -----

Computing logarithmic derivative in 2.50230 Computing logarithmic derivative in 2.50230 Computing the partial wave expansion R is outside the sphere for l= 0 j= 0.00 R is outside the sphere for l= 0 j= 0.00 R is outside the sphere for l= 1 j= 0.00 R is outside the sphere for l= 1 j= 0.00 R is outside the sphere for l= 2 j= 0.00 no projector for channel: 3

----- Testing the pseudopotential ------

Si

scalar relativistic calculation

```
atomic number is 14.00 valence charge is 4.00
dft =PBE lsd =0 sic =0 latt =0 beta=0.20 tr2=1.0E-14
mesh =1141 r(mesh) = 100.57892 xmin = -7.00 dx = 0.01250
```

```
nl nl
           e AE (Ry)
                      e PS (Ry) De AE-PS (Ry)
10 3S 1(2.00)
                 -0.96069 -0.96070
                                      0.00000
20 4S 1(0.00)
                 -0.09712 -0.09712
                                      0.00000
21 3P 1(1.60)
                -0.44774 -0.44774
                                       0.00000
21 4P 1(0.00)
                 -0.05040 -0.05044
                                       0.00004
32 3D 1(0.40)
                 -0.02755 -0.02779 0.00024
eps = 6.6E-15 iter = 36
Etot = -579.529175 Ry, -289.764588 Ha, -7884.895421 eV
Etotps = -14.281213 Ry, -7.140606 Ha, -194.305781 eV
Ekin =
        2.576149 Ry, 1.288074 Ha, 35.050288 eV
Encl = -13.900439 Ry, -6.950219 Ha, -189.125089 eV
Ehrt = 5.214459 Ry, 2.607229 Ha, 70.946321 eV
Ecxc = -8.937590 Ry, -4.468795 Ha, -121.602095 eV
(Ecc = -6.874767 \text{ Ry}, -3.437383 \text{ Ha}, -93.535961 \text{ eV})
Epseu= 0.766208 Ry, 0.383104 Ha, 10.424794 eV
```

----- End of pseudopotential test ------

C.3. PP3

C.3.1. Entrée

&input title='Si', iswitch=3, eminld=-6.0, emaxld=6.0, rlderiv=2.5, deld=0.005d0, nld=4, rel=1, max_out_wfc=10,

Annexe C. Fichiers de génération des pseudopotentiels

```
!latt=1,
 !isic=1,
 zed=14.0,
 config='[Ne] 3s2 4s0 3p1.6 4p0 3d0.4 4d0',
 dft='PBE',
/
&inputp
 lloc=-1,
 rcloc=2.3,
 tm=.true.,
 pseudotype=3,
 nlcc=.true.,
 new_core_ps=.true.,
 file_pseudopw='Si_PBE.UPF',
 !file_recon="Si_PBE_GIPAW.UPF',
 upf_v1_format=.true.,
 lgipaw_reconstruction=.true.,
/
6
3S 1 0 2.00 0.000 1.871 1.900
4S 2 0 0.00 0.357 1.820 2.250
3P 2 1 1.60 0.000 2.240 2.300
4P 2 1 0.00 0.230 1.920 2.300
3D 3 2 0.40 0.000 2.210 2.300
4D 3 2 0.00 1.500 2.260 2.260
&test
/
6
3S 1 0 2.00 0.000 1.871 1.900
4S 2 0 0.00 0.357 1.820 2.250
3P 2 1 1.60 0.000 2.240 2.300
4P 2 1 0.00 0.230 1.920 2.300
3D 3 2 0.40 0.000 2.210 2.300
4D 3 2 0.00 1.500 2.260 2.260
```

C.3.2. Sortie

Program LD1 v.5.0 starts on 23Sep2013 at 17:23: 8

This program is part of the open-source Quantum ESPRESSO suite for quantum simulation of materials; please cite

"P. Giannozzi et al., J. Phys.:Condens. Matter 21 395502 (2009);

URL http://www.quantum-espresso.org",

in publications or presentations arising from this work. More details at http://www.quantum-espresso.org/quote.php

Serial version

----- All-electron run -----

Si

scalar relativistic calculation

atomic number is 14.00 dft =PBE lsd =0 sic =0 latt =0 beta=0.20 tr2=1.0E-14 mesh =1141 r(mesh) = 100.57892 xmin = -7.00 dx = 0.01250 1 Ry = 13.60569193 eV, c = 137.03599966

nl	nl e(Ry) e(Ha	a) e(eV)	
10	1S 1(2.00)	-131.4633	-65.7316	-1788.6491
20	2S 1(2.00)	-10.4486	-5.2243	-142.1599
21	2P 1(6.00)	-7.2193	-3.6096	-98.2235
30	3S 1(2.00)	-0.9607	-0.4803	-13.0709
40	4S 1(0.00)	-0.0971	-0.0486	-1.3214
31	3P 1(1.60)	-0.4477	-0.2239	-6.0918
41	4P 1(0.00)	-0.0504	-0.0252	-0.6857
32	3D 1(0.40)	-0.0275	-0.0138	-0.3748
42	4D 1(0.00)	-0.0024	-0.0012	-0.0329

final scf error: 7.7E-15 reached in 38 iterations

Etot = -579.529175 Ry, -289.764588 Ha, -7884.895421 eV

```
Ekin = 580.974231 Ry, 290.487115 Ha, 7904.556400 eV
Encl = -1381.056136 Ry, -690.528068 Ha, -18790.224318 eV
Eh = 261.700975 Ry, 130.850487 Ha, 3560.622838 eV
Exc = -41.148245 Ry, -20.574122 Ha, -559.850341 eV
```

normalization and overlap integrals

s(1S/1S) = 1.000000 < r > = 0.1113 < r 2 > = 0.0167 r(max) = 0.0723s(1S/2S) = -0.000783s(1S/3S) = -0.000220s(1S/4S) = -0.000061s(2S/2S) = 1.000000 < r > = 0.5679 < r > = 0.3855 r(max) = 0.4543s(2S/3S) = -0.000110s(2S/4S) = -0.000030s(2P/2P) = 1.000000 < r > = 0.5375 < r2 > = 0.3647 r(max) = 0.3861s(2P/3P) = -0.000074s(2P/4P) = -0.000013s(3S/3S) = 1.000000 < r > = 2.1227 < r2 > = 5.2288 r(max) = 1.7744s(3S/4S) = -0.000013s(4S/4S) = 1.000000 <r> = 7.9090 <r2> = 73.6284 r(max) = 6.1931 s(3P/3P) = 1.000000 < r > = 2.6472 < r 2 > = 8.3402 r(max) = 2.1137s(3P/4P) = -0.000005s(4P/4P) = 1.000000 <r> = 12.8675 <r2> = 188.3338 r(max) = 11.2846 s(3D/3D) = 1.000000 <r> = 15.3862 <r2> = 271.8587 r(max) = 15.2327 s(3D/4D) = -0.000001s(4D/4D) = 1.000008 <r> = 28.4837 <r2> = 995.5520 r(max) = 29.5458

----- End of All-electron run -----

----- Generating US pseudopotential ------

Generating local potential from pseudized AE potential: Matching radius rcloc = 2.3000 Local pseudo, rcloc= 2.307 Estimated cut-off energy= 4.51 Ry

Computing core charge for nlcc:

r > 1.13 : true rho core Core charge pseudized with two Bessel functions Integrated core pseudo-charge : 4.10

Wfc 3S rcut= 1.889 Using Troullier-Martins method

Wfc 4S rcut= 1.842 Using Troullier-Martins method Wfc-us 4S rcutus= 2.250 Estimated cut-off energy= 13.84 Ry

Wfc 3P rcut= 2.250 Using Troullier-Martins method Wfc-us 3P rcutus= 2.307 Estimated cut-off energy= 14.27 Ry

Wfc 4P rcut= 1.937 Using Troullier-Martins method Wfc-us 4P rcutus= 2.307 Estimated cut-off energy= 15.97 Ry

Wfc 3D rcut= 2.194 Using Troullier-Martins method Wfc-us 3D rcutus= 2.307 Estimated cut-off energy= 19.99 Ry

Wfc 4D rcut= 2.250 Using Troullier-Martins method

The bmat matrix 0.36876 0.73251 0.00000 0.00000 0.00000

0.62797	0.95607	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
0.00000	0.00000	0.14860	0.16690	0.00000	0.00000
0.00000	0.00000	0.13820	0.15889	0.00000	0.00000
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00075	-0.01104

Annexe C. Fichiers de génération des pseudopotentiels

0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 -0.00987 -0.19075 The bmat + epsilon qq matrix 0.36876 0.70423 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.70408 0.88684 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.16869 0.15717 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.15714 0.14967 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 -0.00075 -0.00990 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 -0.00989 -0.19075 The qq matrix 0.00000 -0.07922 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 -0.07922 -0.19393 0.00000 0.00000 0.00000 0.000000.00000 0.00000 -0.04487 -0.04229 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 -0.04229 -0.04009 0.00000 0.00000 0.00000 0.00010 0.00000 0.00000 0.00000 0.00076 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00076 0.00000 The ddd matrix 0.36876 0.39858 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.39858 0.10416 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.01884 0.01284 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.01284 0.01004 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 -0.00038 -0.00701 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 -0.00701 -0.19075 ----- End of pseudopotential generation ------------ All-electron run ------Si scalar relativistic calculation atomic number is 14.00 dft =PBE lsd =0 sic =0 latt =0 beta=0.20 tr2=1.0E-14 mesh =1141 r(mesh) = 100.57892 xmin = -7.00 dx = 0.01250 1 Ry = 13.60569193 eV, c = 137.03599966

nl	nl e	(Ry) e(Ha	a) e(eV)	
10	1S 1(2.00)	-131.4633	-65.7316	-1788.6491
20	2S 1(2.00)	-10.4486	-5.2243	-142.1599
21	2P 1(6.00)	-7.2193	-3.6096	-98.2235
30	3S 1(2.00)	-0.9607	-0.4803	-13.0709
40	4S 1(0.00)	-0.0971	-0.0486	-1.3214
31	3P 1(1.60)	-0.4477	-0.2239	-6.0918
41	4P 1(0.00)	-0.0504	-0.0252	-0.6857
32	3D 1(0.40)	-0.0275	-0.0138	-0.3748
42	4D 1(0.00)	-0.0024	-0.0012	-0.0329

final scf error: 7.7E-15 reached in 38 iterations

Etot = -579.529175 Ry, -289.764588 Ha, -7884.895421 eV Ekin = 580.974231 Ry, 290.487115 Ha, 7904.556400 eV Encl = -1381.056136 Ry, -690.528068 Ha, -18790.224318 eV Eh = 261.700975 Ry, 130.850487 Ha, 3560.622838 eV Exc = -41.148245 Ry, -20.574122 Ha, -559.850341 eV

normalization and overlap integrals

s(1S/1S) = 1.000000 < r > = 0.1113 < r2> = 0.0167 r(max) = 0.0723 s(1S/2S) = -0.000783 s(1S/3S) = -0.000220 s(1S/4S) = -0.000061 s(2S/2S) = 1.000000 < r > = 0.5679 < r2> = 0.3855 r(max) = 0.4543 s(2S/3S) = -0.000110 s(2S/4S) = -0.000030 s(2P/2P) = 1.000000 < r > = 0.5375 < r2> = 0.3647 r(max) = 0.3861 s(2P/3P) = -0.000074 s(2P/4P) = -0.000013 s(3S/3S) = 1.000000 < r > = 2.1227 < r2> = 5.2288 r(max) = 1.7744 s(3S/4S) = -0.00013s(4S/4S) = 1.000000 < r > = 7.9090 < r2> = 73.6284 r(max) = 6.1931



```
s(3P/3P) = 1.000000 <r> = 2.6472 <r2> = 8.3402 r(max) = 2.1137
s(3P/4P) = -0.000005
s(4P/4P) = 1.000000 <r> = 12.8675 <r2> = 188.3338 r(max) = 11.2846
s(3D/3D) = 1.000000 <r> = 15.3862 <r2> = 271.8587 r(max) = 15.2327
s(3D/4D) = -0.00001
s(4D/4D) = 1.000008 <r> = 28.4837 <r2> = 995.5520 r(max) = 29.5458
```

```
----- End of All-electron run -----
```

```
Computing logarithmic derivative in 2.50230
Computing logarithmic derivative in 2.50230
Computing the partial wave expansion
R is outside the sphere for l = 0 = 0.00
R is outside the sphere for l = 0 = 0.00
R is outside the sphere for l = 1 = 0.00
R is outside the sphere for l = 1 = 0.00
R is outside the sphere for l = 1 = 0.00
R is outside the sphere for l = 2 = 0.00
R is outside the sphere for l = 2 = 0.00
R is outside the sphere for l = 2 = 0.00
no projector for channel: 3
```

------ Testing the pseudopotential ------

Si

scalar relativistic calculation

```
atomic number is 14.00 valence charge is 4.00
dft =PBE lsd =0 sic =0 latt =0 beta=0.20 tr2=1.0E-14
mesh =1141 r(mesh) = 100.57892 xmin = -7.00 dx = 0.01250
```

nl	nl	e AE (Ry)	e PS	(Ry)	De AE	-PS (Ry)
10	3S	1(2.00)	-0.96	5069	-0.9	6070	0.00000
20	4S	1(0.00)	-0.09	9712	-0.0	9712	0.00000
21	3P	1(1.60)	-0.44	4774	-0.4	4774	0.00000
21	4P	1(0.00)	-0.05	5040	-0.0	5044	0.00004
32	3D	1(0.40)	-0.02	2755	-0.0	2779	0.00024
32	4D	1(0.00)	-0.00	0242	-0.0	0073	-0.00169

eps = 6.3E-15 iter = 36

Etot = -579.529175 Ry, -289.764588 Ha, -7884.895421 eV Etotps = -14.281566 Ry, -7.140783 Ha, -194.310587 eV Ekin = 2.575961 Ry, 1.287980 Ha, 35.047727 eV Encl = -13.901495 Ry, -6.950747 Ha, -189.139453 eV Ehrt = 5.214646 Ry, 2.607323 Ha, 70.948869 eV Ecxc = -8.938190 Ry, -4.469095 Ha, -121.610254 eV (Ecc = -6.874767 Ry, -3.437383 Ha, -93.535961 eV) Epseu= 0.767511 Ry, 0.383756 Ha, 10.442523 eV

----- End of pseudopotential test ------

Annexe D.

Introduction aux statistiques

Cette section décrit brièvement les concepts fondateurs du raisonnement statistique. [164, 165]

D.1. Concept de valeur vraie, de valeur mesurée et de système d'étude

À tout *phénomène/système* physique peut être associé un ensemble de *grandeurs* représentatives. Ces grandeurs sont issues de la conceptualisation du système et, par conséquent, de la modélisation du réel : quand un auteur fait le choix de décrire un composé comme étant le cristal $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ par exemple, il modélise le matériau de synthèse, nécessairement imparfait, par un matériau modèle : $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$.

La valeur vraie de chacune de ces grandeurs est inaccessible. Par exemple, il est impossible de connaître intrinsèquement le paramètre de maille (grandeur) du cristal $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ (système physique d'intérêt). Cependant, cette valeur vraie peut être estimée à travers des mesures permettant d'obtenir des valeurs mesurées correspondant aux grandeurs d'intérêt.

Ici, *mesure* est à prendre au sens d'observation, qu'elle soit qualitative ou quantitative : le calcul du paramètre de maille de $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ en DFT peut ainsi être considéré comme une mesure de cette grandeur.

Le système d'étude doit être identifié avec soin car il conditionne l'interprétation des données. Par exemple, un ensemble de grains produits par synthèse, une poudre produite par synthèse et une poudre le $Li_{15}Si_4$ peuvent correspondre au même objet physique alors qu'ils ne constituent pas le même système d'étude.

D.2. Signal et bruit de mesure

Le système à étudier ainsi que l'appareil de mesure sont en interaction avec le monde extérieur : il existe une infinité de facteurs externes qui altèrent leurs états respectifs. L'effet de ces facteurs sur les grandeurs qui sont mesurées constitue la *réponse* du système.

Il existe alors deux cas bien distincts.

- Si l'évolution d'au moins un facteur externe est déterminée (il n'est pas purement aléatoire) sur l'échelle de temps des mesures, alors la réponse du système est presque toujours déterminée elle aussi. Cette réponse est appelée *signal*. Elle correspond à la transformation par le système de l'information portée par le facteur externe.
- 2. Si l'évolution des facteurs externes est aléatoire sur tout le temps de la mesure (oscillations non-périodiques d'amplitude finie autour d'une valeur constante), alors les variations des valeurs mesurées constituent le *bruit de mesure*.

Toute mesure peut être définie comme la somme d'un signal, déterminé, et de bruit, aléatoire.

valeur mesurée = signal + bruit.

La différence entre le signal, c'est-à-dire la valeur mesurée sans bruit, et la valeur vraie correspond à l'erreur systématique :

erreur systématique = |signal - valeur vraie|.

D.3. Caractérisation du bruit

Même dans le cas où l'erreur de mesure est jugée négligeable, le bruit empêche d'accéder à la valeur vraie. Ce bruit peut être catégorisé en fonction d'où il s'applique : la *précision de la mesure* correspond au bruit généré au niveau de l'appareil de mesure alors que la *dispersion statistique* est un terme s'appliquant au bruit attaché au système mesuré.

L'usage des statistiques permet d'estimer l'amplitude de ce bruit afin de déterminer dans quelle mesure les valeurs obtenues sont éloignées de la valeur vraie. Comme il n'existe pas de certitude en physique, les statistiques permettent de travailler à partir de probabilités et de distribution de valeurs afin d'en tirer



FIGURE D.1. – Séries de valeurs mesurées ayant un caractère aléatoire (gauche) et dont la distribution est représentée à droite. Cette distribution est représentative du bruit de mesure pour cette série.

des affirmations comme : « il y a neuf chances sur dix que la valeur vraie de cette grandeur G pour ce système S soit contenue dans l'intervalle [x; y] »

Comme le bruit n'est pas déterministe, il est nécessaire de le caractériser afin de le prendre en compte : sans cela, il très facile d'en arriver à des interprétations erronées et de discuter de phénomènes qui n'existent pas.

Un excellent moyen de le prendre en compte est de répéter des mesures similaires un certain nombre de fois. *Similaires* signifie ici qu'il faut se trouver dans des conditions dans lesquelles la valeur du signal reste constante de sorte que les variations observées ne soient attribuables qu'au bruit.

Le caractère aléatoire des valeurs obtenues est primordial : sans cela, une partie du signal serait traitée comme du bruit ce qui aurait pour conséquence d'ajouter une erreur systématique à notre estimation de la valeur vraie. Ce caractère aléatoire ne peut être déduit de la distribution des valeurs seules comme l'illustrent les figure D.1 et D.2 : ces deux ensembles de valeurs mesurées ont la même distribution et pourtant l'une semble aléatoire et distribuée autour d'une valeur unique alors que l'autre ne l'est pas. Dans un cas, la distribution donnée est caractéristique du bruit, alors que dans l'autre cas, cette distribution correspond à celle du signal durant cette période.

Annexe D. Introduction aux statistiques



FIGURE D.2. – Séries de valeurs mesurées ayant un caractère ordonné (gauche) et dont la distribution est représentée à droite. Cette distribution n'est pas représentative du bruit, mais du signal sur cet intervalle de temps.

Un bon moyen de s'assurer du caractère aléatoire d'un ensemble de valeurs est de les tracer chronologiquement. Afin d'identifier une éventuelle périodicité, un spectrogramme peut être calculé. Enfin, dans le cas où certains facteurs externes sont connus, il est possible de procéder à une analyse de variance pour déterminer l'effet sur la mesure de ces facteurs.

Dans notre cas, nous avons procédé à ce type d'analyse dans la section 3.3. Elle a permis d'identifier les facteurs externes dont l'effet sur la position du plasmon est le plus grand.

D.4. Calcul de l'espérance

Nous connaissons maintenant la distribution du bruit de mesure. D'un point de vu purement descriptif, cette distribution a deux intérêts :

- elle permet d'obtenir une valeur particulière, nommée *espérance*, qui converge vers la valeur vraie (à l'erreur systématique près) quand le nombre de mesures augmente;
- elle permet d'estimer l'*intervalle*, autour de l'espérance, dans lequel se trouve la valeur vraie (à l'erreur systématique près) avec un certain degré

de confiance.

Dans le cas de la figure D.1, la distribution du bruit est presque gaussienne. Il est donc raisonnable de supposer que ce bruit suit une loi normale. L'espérance de cette distribution, comme toutes les distributions symétriques, est son mode (abscisse du point le plus haut). Comme il s'agit d'une distribution gaussienne, il est en plus possible d'exploiter le fait que son mode est égal à sa moyenne arithmétique — qui est un estimateur plus robuste ¹ pour cette distribution.

Sachant que le théorème central limite établit la convergence en loi de la somme d'une suite de variables aléatoires vers la loi normale (de distribution gaussienne), alors le bruit de la plupart des grandeurs mesurées est distribué normalement (ou presque). Ceci justifie l'usage de la moyenne arithmétique sur une série de valeurs obtenues par la répétition d'une mesure pour obtenir une valeur « plus représentative », c'est-à-dire plus proche de la valeur vraie.

Cependant, comme nous le rappellent les figures A.4 (page 199) et 2.9 (page 99), le théorème central limite n'est valide qu'en convergence. Cela signifie que dans le cas où un petit nombre de facteurs externes a un grand effet sur la grandeur mesurée, les distributions obtenues ne sont pas du tout gaussiennes. Par exemple, dans la figure A.4, le calcul de la moyenne arithmétique (qui revient à faire l'hypothèse de la loi normale) engendre une surestimation (erreur systématique) de 10 % de l'espérance de la distribution expérimentale. Il est donc important de vérifier le caractère gaussien des distributions avant de calculer une moyenne.

L'espérance de la distribution de la figure D.1 est $\mu = 0,228\,140\,229\,419\,29$. Nous avons choisi de nous arrêter à la seule précision que nous ayons : celle de l'ordinateur.

D.5. Calcul de l'incertitude de mesure pour la loi normale

En fait, les valeurs de la figure D.1 ont été générées aléatoirement à partir d'une distribution gaussienne d'espérance nulle : la *valeur vraie* de ces « me-

^{1.} Dans le cas d'une distribution suivant la loi normale, la connaissance de quelques points seulement permet d'estimer précisément l'espérance de la distribution complète. En comparaison, la médiane, qui est égale à la moyenne pour une distribution idéale requiert plus de points pour obtenir une valeur d'espérance aussi précise. L'estimation directe de l'espérance à partir du mode de la distribution est très peu robuste.

sures » est très exactement 0. Pourtant, nous avons répété cette mesure 20 fois or μ en est la moyenne non nulle.

Heureusement, nous connaissons la dispersion du bruit de mesure. Quand cette dispersion suit une loi normale, il existe un estimateur robuste de cette grandeur, l'écart-type :

 $\sigma = 1,036\,644\,346\,084\,81$ (précision de l'ordinateur).

Cet écart-type est lié, toujours pour des valeurs normalement distribuées, à l'*incertitude de mesure* : il existe un préfacteur $t_{1-\alpha/2}^{n-1}$, dit *quantile de* STUDENT, qui permet d'estimer l'incertitude avec une confiance α et pour *n* répétitions² :

Incertitude de mesure $= t_{1-\alpha/2}^{n-1} \times \sigma$.

Cette grandeur permet de savoir, par exemple, dans quel intervalle devraient se trouver 95 % des valeurs mesurées.

Cependant l'incertitude de mesure *n'est pas* directement une grandeur intéressante pour estimer l'incertitude sur l'espérance, c'est-à-dire l'incertitude sur la valeur finale obtenue, celle à associer aux valeurs reportées ou à afficher sur les graphiques. Toutefois, toujours dans le cas d'une distribution suivant la loi normale, il existe une relation simple entre l'incertitude de mesure et l'incertitude sur l'espérance.

D.6. Calcul de l'incertitude sur l'espérance pour la loi normale

À partir l'incertitude de mesure, il est possible de calculer l'incertitude sur l'espérance, pour la loi normale :

Incertitude sur l'espérance
$$= t_{1-\alpha/2}^{n-1} \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$
.

avec *t*, le quantile de STUDENT qui dépend de la taille de l'échantillon *n* et le degré de confiance α .

^{2.} C.-à-d., pour une population de *n* individus ou pour un nombre de degrés de liberté n - 1.

Il vient

$$t_{1-0,95/2}^{n-1} \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = 0,399\,856\,246\,543\,08$$

et ainsi, en arrondissant l'incertitude à un chiffre significatif et en arrondissant le nombre de chiffres à l'ordre de grandeur de cette incertitude,

 $\mu_{\text{vraie}} \in [-0,2;0,6]$ ou $\mu_{\text{vraie}} = 0,2 \pm 0,4$ ou $\mu_{\text{vraie}} = 0,2(4).$

En d'autres termes, nous pouvons affirmer avec 95 % de certitude que la valeur vraie de la grandeur que nous avons mesurée est incluse and l'intervalle [-0,2;0,6] (en négligeant l'erreur systématique). Et en effet, 0 est inclus dans l'intervalle. La connaissance de cet intervalle nous permet à la fois de choisir le nombre de chiffres significatifs, mais aussi de guider de future mesures et les interprétations : faut-il refaire des mesures pour réduire l'incertitude ? les différences observées sont-elles significatives ? d'où vient la dispersion des valeurs ? *etc*.

Cette procédure est rarement complètement effectuée dans les publications. Souvent même, l'incertitude sur la mesure est confondue avec l'incertitude sur l'espérance et l'hypothèse de normalité n'a jamais été vérifiée dans aucun des travaux que nous avons lus.

Nous avons identifié deux publications dans lesquels les auteurs discutent de phénomènes qui n'existent probablement pas car en dépit du fait qu'ils avaient représenté la dispersion de leurs valeurs (ce qui nous a permis d'identifier ces problèmes), ils se sont contentés de comparer les espérances entre elles.

Un nombre seul n'a strictement *aucune* signification : il doit toujours être accompagné d'un indicateur de dispersion (c'est-à-dire d'une incertitude).

D.7. Cas des distributions non normales

Dans le cas où la distribution des valeurs mesurées n'est pas normale, la moyenne arithmétique ne constitue plus généralement un estimateur correct de l'espérance. De même, l'écart-type n'est généralement plus un bon estimateur de dispersion. Dans certains cas, il existe d'autres estimateurs robustes de ces grandeurs,³ mais dans la plupart des cas, il est nécessaire d'estimer la distribution complète afin d'en extraire les grandeurs d'intérêt.

^{3.} Par exemple, la moyenne géométrique est un estimateur robuste de l'espérance pour une distribution log-normale.



FIGURE D.3. – Comparaison de la distribution du temps d'exécution de la figure 2.9 de la page 99 avec deux distributions idéales : la distribution normale et la distribution log-normale.

Nous avons repris les données de la figure 2.9 de la page 99 dans la figure D.3 pour illustrer ce cas. La distribution expérimentale est plus proche de la distribution log-normale que de la distribution normale. En conséquence, l'usage de la moyenne arithmétique comme estimateur de l'espérance engendrerait ici une erreur systématique de l'ordre de 10%!

Face à une telle distribution expérimentale, il est possible d'adopter deux approches : soit il faut trouver une distribution idéal proche et faire l'approximation que la distribution expérimentale suit cette loi idéale, soit il faut traiter directement la distribution pour en tirer les informations importantes.⁴

Enfin, il est possible d'estimer incertitude sur l'espérance directement à partir de la distribution initiale. En effet, en prenant l'exemple des temps de calcul de la figure D.3, et en considérant n répétitions, il est possible de calculer la distribution de la somme de ces répétitions : il s'agit de l'autoconvolution de la distribution de départ qui a été effectuée (n - 1) fois. Cette distribution converge, en loi, vers la loi normale, ce qui nous permet, pour n suffisamment

^{4.} Comme le mode (ou les maximaux dans le cas de distributions plus complexes) et les intervalles de confiances qui s'obtiennent par intégration de la distribution expérimentale normalisée. Les formules que nous avons présentées dans le cas d'une dispersion normale sont des expressions mathématiques simples issues de l'application de ces concepts généraux à la gaussienne, c'est-à-dire la fonction de distribution correspondant à la loi normale.



FIGURE D.4. – Estimation de la distribution expérimentale obtenue pour n = 10 répétitions par autoconvolution à partir de la distribution initiale de la figure D.3. L'intervalle de confiance sur l'espérance qui est représenté est donné avec une confiance de 95 %, c'est-à-dire que l'aire comprise entre ces deux valeurs représente 95 % de l'air total. Les deux parties hors de l'intervalle représentent respectivement 2,5 % de l'air total. Dans ce cas particulier, l'espérance n'est pas centrée dans l'intervalle.

grand, d'obtenir l'incertitude sur l'espérance en divisant le temps total par *n*.

Nous avons effectué cette opération sur la distribution expérimentale de la figure D.3 pour n = 10 répétition et nous avons obtenu la distribution de la figure D.4. Il est ensuite possible de normaliser et d'intégrer cette distribution pour obtenir un intervalle de confiance sur l'espérance. Cet intervalle a été calculé pour une confiance de 95 % et a été reporté dans la figure D.4.

Le but ultime du calcul de l'espérance et des intervalles de confiance est de réduire la distribution des nombreuses valeurs en un petit jeu de paramètres afin de permettre l'interprétation de ces données. De ce point de vue, l'estimation des propriétés statistiques d'un ensemble de valeurs est une procédure extrêmement similaire à celles que nous avons utilisées pour quantifier l'énergie du plasmon ou pour établir nos lois phénoménologiques : il s'agit de l'ajustement d'un modèle sur un ensemble de points.

Dans le cas de distributions plus complexes, la notion même d'espérance, voire de dispersion, n'ont plus de raison d'être et il est alors nécessaire de traiter la distribution entière ou d'utiliser des modèles spécialisés. Dans la
Annexe D. Introduction aux statistiques

figure D.3, il est évident que la gaussienne (correspondant à la loi normale) décrit lamentablement la distribution expérimentale : calculer la moyenne arithmétique de ces valeurs a autant de sens que d'utiliser une droite pour décrire une fonction inverse... cela peut fonctionner raisonnablement bien dans certains cas, mais de manière générale, l'utilité et la justesse des paramètres obtenus sont très limitées.

- M. ARMAND et J.-M. TARASCON. « Building better batteries ». In : *Nature*, *Volume 451, Issue 7179, pp. 652-657 (2008).* 451 (feb 2008), p. 652–657. DOI : 10.1038/451652a (cf. p. 1, 10).
- [2] M. WINTER et al. « Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries ». In : Advanced Materials 10.10 (1998), p. 725. DOI : 10.1002/(SICI) 1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z (cf. p. 1).
- [3] D. LARCHER et al. « Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for Li-ion batteries ». In : *Journal of Materials Chemistry* 17.36 (2007), p. 3759. DOI : 10.1039/b705421c (cf. p. 1).
- [4] M. N. OBROVAC et L. CHRISTENSEN. « Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction ». In : *Electrochemical and Solid-State Letters* 7.5 (2004), A93. DOI : 10.1149/1.1652421 (cf. p. 1, 6, 8, 60).
- [5] M. N. OBROVAC et al. « Alloy Design for Lithium-Ion Battery Anodes ». In : Journal of The Electrochemical Society 154.9 (2007), A849. DOI : 10.1149/1. 2752985 (cf. p. 1).
- [6] R. F. EGERTON. « Electron energy-loss spectroscopy in the TEM ». In : *Reports on Progress in Physics, Volume 72, Issue 1, id. 016502 (2009).* 72 (jan 2009), p. 016502. DOI : 10.1088/0034-4885/72/1/016502 (cf. p. 2).
- [7] M. GAUTHIER et al. « From Si wafers to cheap and efficient Si electrodes for Li-ion batteries ». In : *Journal of Power Sources, Volume 256, p. 32-36.* 256 (jun 2014), p. 32–36. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2014.01.036 (cf. p. 2).
- [8] N. DELPUECH et al. « Critical Role of Silicon Nanoparticles Surface on Lithium Cell Electrochemical Performance Analyzed by FTIR, Raman, EELS, XPS, NMR, and BDS Spectroscopies ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 118.31 (2014), p. 17318. DOI : 10.1021/jp503949y (cf. p. 2).
- [9] J. DANET. « Les alliages Li_xSi : analyse par spectroscopie de perte d'énergie des électrons et caractérisation électrochimique en accumulateur au lithium ». Thèse de doct. 2 rue de la Houssinière, 44322 Nantes, BP 32229, FRANCE : 3MPL, Université de Nantes, 2011 (cf. p. 2, 65, 127, 134, 145, 161, 162, 165, 171, 181).

- [10] D. ROBERT. « Étude multi-échelle des mécanismes de (dé)lithiation et de dégradation d'électrodes à base de LiFePO₄ et de Silicium pour accumulateurs Li-ion ». Thèse de doct. École Doctorale de Physique de Grenoble, 2014 (cf. p. 2, 65, 145, 170, 171, 181).
- [11] P. MOREAU et al. « Structure and Stability of Sodium Intercalated Phases in Olivine FePO₄ ». In : *Chemistry of Materials* 22.14 (2010), p. 4126. DOI : 10.1021/cm101377h (cf. p. 2).
- [12] V. MAUCHAMP et al. « Determination of Lithium Insertion Sites in $\text{Li}_x \text{TiP}_4$ by Electron Energy-Loss Spectroscopy ». In : *Journal of Physical Chemistry C* 111.10 (2007), p. 3996. DOI : 10.1021/jp066983p (cf. p. 2).
- [13] F. BOUCHER et al. « Study of Li_{1+x}V₃O₈ by band structure calculations and spectroscopies ». In : *Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 67, Issue 5-6, p. 1238-1242.* 67 (may 2006), p. 1238–1242. DOI : 10.1016/j.jpcs. 2006.01.095 (cf. p. 2).
- [14] L. LAJAUNIE et al. « Strong anisotropic influence of local-field effects on the dielectric response of α-MoO₃ ». In : *Physical Review B, vol. 88, Issue 11, id. 115141* 88 (sep 2013), p. 115141. DOI : 10.1103/PhysRevB.88.115141 (cf. p. 2, 112).
- [15] N. BROWNING et al. « EELS in the STEM : Determination of materials properties on the atomic scale ». In : *Micron* 28.5 (1997), p. 333. DOI : 10.1016/S0968-4328(97)00033-4 (cf. p. 2).
- [16] H. MOISSAN et S. SMILES. « Preparation et propriétés d'un nouvel hydrure de silicium ». In : Compt. Rend. Acad. Sci. 134 (1902), p. 569–575 (cf. p. 4, 8).
- [17] W. KLEMM et M. STRUCK. « Notiz Über die Verbindungen zwischen Lithium und Silicium ». In : Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 278.3-4 (1955), p. 117. DOI : 10.1002/zaac.19552780304 (cf. p. 4, 8).
- [18] H. AXEL, H. SCHÄFER et A. WEISS. « The Crystal Structure of Lithium Silicide Li2Si ». In : Angewandte Chemie International Edition in English 4.4 (1965), p. 358. DOI : 10.1002/anie.196503582 (cf. p. 4, 5).
- [19] H. SCHÄFER et al. « On the System Lithium-Silicon ». In : *Z. Natur forsch. B* 20.4 (1965), p. 394 (cf. p. 4, 5, 8).
- [20] H. AXEL, H. SCHAFER et A. WEISS. « Zur Kenntnis der phase $Li_{22}Si_5$ ». In : Zeitschrift für Naturforschung part B – Chemie Biochemie Biophysik Biologie und Verwandten gebiete 2 (1966), p. 115 (cf. p. 4, 5, 8).
- [21] A. N. DEY. « Electrochemical Alloying of Lithium in Organic Electrolytes ». In : Journal of The Electrochemical Society 118.10 (1971), p. 1547. DOI : 10.1149/1.2407783 (cf. p. 5).

- [22] S.-C. LAI. « Solid Lithium-Silicon Electrode ». In : Journal of The Electrochemical Society 123.8 (1976), p. 1196. DOI: 10.1149/1.2133033 (cf. p. 5).
- [23] R. A. SHARMA. « Thermodynamic Properties of the Lithium-Silicon System ». In : Journal of The Electrochemical Society 123.12 (1976), p. 1763. DOI : 10.1149/1.2132692 (cf. p. 5, 6).
- [24] H. G. V. SCHNERING et al. « Structure and properties of $Li_{14}Si_6/Li_{2.33}Si$, the violet phase in the lithium-silicon system ». In : *Zeitschrift fur Metallkunde* 71 (1980), p. 357–363 (cf. p. 5).
- [25] H. G. von SCHNERING et al. « Li₁₂Si₇, a Compound Having a Trigonal Planar Si₄ Cluster and Planar Si₅ Rings ». In : Angewandte Chemie International Edition in English 19.12 (1980), p. 1033. DOI : 10.1002/anie.198010331 (cf. p. 5).
- [26] U. FRANK, W. MULLER et H. SCHAFER. « Die Kristallstruktur der Phase Li_7Sn_2 ». In : Z. Naturforsch. B 30 (1975), p. 6–9 (cf. p. 6, 8, 63).
- [27] C. van der MAREL, G. J. B. VINKE et W. van der LUGT. « The phase diagram of the system lithium-silicon ». In : *Solid State Communications, Volume 54, Issue 11, p. 917-919.* 54 (jun 1985), p. 917–919. DOI : 10.1016/0038-1098(85)90155-3 (cf. p. 6).
- [28] R. NESPER et H. G. von SCHNERING. « Li₂₁Si₅, a Zintl phase as well as a Hume-Rothery phase ». In : *Journal of Solid State Chemistry, Volume 70, Issue 1, p. 48-57.* 70 (sep 1987), p. 48–57. DOI : 10.1016/0022-4596(87)90176-9 (cf. p. 6, 8).
- [29] Н. Окамото. « The Li-Si (Lithium-Silicon) system ». In : *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 11.3 (1990), p. 306. DOI : 10.1007/BF03029305 (cf. p. 6, 9).
- [30] T. D. HATCHARD et J. R. DAHN. « In Situ XRD and Electrochemical Study of the Reaction of Lithium with Amorphous Silicon ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 151.6 (2004), A838. DOI : 10.1149/1.1739217 (cf. p. 6, 8, 16, 60).
- [31] J. EVERS, G. OEHLINGER et G. SEXTL. « High-Pressure Synthesis of LiSi : Three-Dimensional Network of Three-Bonded Si Ions ». In : Angewandte Chemie International Edition in English 32.10 (1993), p. 1442. DOI : 10.1002/ anie.199314421 (cf. p. 7, 62).
- [32] H. Окамото. « Li-Si (Lithium-Silicon) ». In : *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 30.1 (2009), p. 118. DOI : 10.1007/s11669-008-9431-8 (cf. p. 7, 9).

- [33] M. ZEILINGER et al. « Revision of the Li–Si Phase Diagram : Discovery and Single-Crystal X-ray Structure Determination of the High-Temperature Phase Li_{4.11}Si ». In : *Chemistry of Materials* 25.22 (2013), p. 4623. DOI : 10.1021/ cm4029885 (cf. p. 7–9, 62, 63).
- [34] M. ZEILINGER et T. F. FÄSSLER. « Revision of the $Li_{13}Si_4$ structure. » In : Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online 69.Pt 12 (2013), p. i81–i82. DOI : 10.1107/S1600536813029759 (cf. p. 7, 63).
- [35] M. ZEILINGER et al. « Single Crystal Growth and Thermodynamic Stability of Li₁₇Si₄ ». In : *Chemistry of Materials* 25.9 (2013), p. 1960. DOI : 10.1021/ cm400612k (cf. p. 7–9, 62, 63).
- [36] C. LUPU et al. « X-ray and neutron diffraction studies on "Li_{4.4}Sn". » In : *Inorg Chem* 42.12 (2003), p. 3765–71. DOI : 10.1021/ic0262350 (cf. p. 7).
- [37] P. PAUFLER. «C. S. Barrett, T. B. Massalski. Structure of Metals. 3rd revised edition. » In : *Kristall und Technik* 16.9 (1981), p. 982. DOI : 10.1002/crat. 19810160904 (cf. p. 8).
- [38] W. S. TANG, J.-N. CHOTARD et R. JANOT. « Synthesis of Single-Phase LiSi by Ball-Milling : Electrochemical Behavior and Hydrogenation Properties ». In : *Journal of the Electrochemical Society* 160.8 (2013), A1232. DOI : 10.1149/2. 089308jes (cf. p. 8).
- [39] R. NESPER, H. G. VON SCHNERING et J. CURDA. « Li₁₂Si₇, eine Verbindung mit trigonal-planaren Si₄-Clustern und isometrischen Si₅-Ringen ». In : *Chemische Berichte* 119.12 (1986), p. 3576. DOI : 10.1002/cber.19861191207 (cf. p. 8).
- [40] I. BARVÍK. « To the magnetic properties of Li_{2.33}Si ». In : *Czechoslovak Journal* of Physics, Volume 33, Issue 12, pp.1338-1346 33 (dec 1983), p. 1338-1346. DOI : doi:10.1007/BF01590223 (cf. p. 8).
- [41] M. T. McDowell et al. « 25th anniversary article : Understanding the lithiation of silicon and other alloying anodes for lithium-ion batteries. » In : *Adv. Mater. Weinheim* 25.36 (2013), p. 4966–85. DOI : 10.1002/adma.201301795 (cf. p. 10, 60).
- [42] X. H. LIU et al. « In situ atomic-scale imaging of electrochemical lithiation in silicon ». In : *Nature Nanotechnology, Volume 7, Issue 11, pp. 749-756 (2012).* 7 (dec 2012), p. 749–756. DOI : 10.1038/NNANO.2012.170 (cf. p. 11, 13, 63, 65, 68).

- [43] P. JOHARI, Y. QI et V. B. SHENOY. « The Mixing Mechanism during Lithiation of Si Negative Electrode in Li-Ion Batteries : An Ab Initio Molecular Dynamics Study ». In : *Nano Letters, vol. 11, issue 12, pp. 5494-5500* 11 (dec 2011), p. 5494–5500. DOI : 10.1021/nl203302d (cf. p. 13, 174).
- [44] H. KIM et al. « Structure and Properties of Li–Si Alloys : A First-Principles Study ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 115.5 (2011), p. 2514. DOI : 10.1021/jp1083899 (cf. p. 13, 65, 174).
- [45] S. C. JUNG et Y.-K. HAN. « Ab initio molecular dynamics simulation of lithiation-induced phase-transition of crystalline silicon ». In : *Electrochimica Acta* 62 (2012), p. 73. DOI : 10.1016/j.electacta.2011.11.093 (cf. p. 13, 174).
- [46] S.-P. KIM, D. DATTA et V. B. SHENOY. « Atomistic Mechanisms of Phase Boundary Evolution during Initial Lithiation of Crystalline Silicon ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 118.31 (2014), p. 17247. DOI : 10.1021/ jp502523t (cf. p. 13–15, 65, 67–69, 174).
- [47] F. FAN et al. « Mechanical properties of amorphous LixSi alloys : a reactive force field study ». In : *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, Volume 21, Issue 7, article id. 074002 (2013).* 21 (oct 2013), p. 4002. DOI : 10.1088/0965-0393/21/7/074002 (cf. p. 13).
- [48] H. KIM et al. « On the Nature and Behavior of Li Atoms in Si : A First Principles Study ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 114.41 (2010), p. 17942.
 DOI : 10.1021/jp104289x (cf. p. 13, 17).
- [49] W. WAN et al. « First principles study of lithium insertion in bulk silicon ». In : Journal of Physics : Condensed Matter, Volume 22, Issue 41, article id. 415501, 9 pp. (2010). 22 (oct 2010), p. 5501. DOI : 10.1088/0953-8984/22/41/415501 (cf. p. 13, 17).
- [50] T.-L. CHAN et J. R. CHELIKOWSKY. « Controlling Diffusion of Lithium in Silicon Nanostructures ». In : *Nano Letters, vol. 10, issue 3, pp. 821-825* 10 (mar 2010), p. 821–825. DOI : 10.1021/nl903183n (cf. p. 13, 17).
- [51] V. CHEVRIER, J. ZWANZIGER et J. DAHN. « First principles study of Li–Si crystalline phases : Charge transfer, electronic structure, and lattice vibrations ». In : *Journal of Alloys and Compounds* 496.1-2 (2010), p. 25. DOI : 10.1016/j.jallcom.2010.01.142 (cf. p. 13, 17, 23, 37).
- [52] H. LI. « The crystal structural evolution of nano-Si anode caused by lithium insertion and extraction at room temperature ». In : *Solid State Ionics* 135.1-4 (2000), p. 181. DOI : 10.1016/S0167-2738(00)00362-3 (cf. p. 13).

- [53] P. LIMTHONGKUL et al. « Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium-metal anodes ». In : *Journal of Power Sources, Volume 119, p. 604-609.* 119 (n/a 2003), p. 604–609. DOI : 10.1016/S0378-7753(03)00303-3 (cf. p. 13, 14, 65).
- [54] J. LI et J. R. DAHN. « An In Situ X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 154.3 (2007), A156. DOI: 10.1149/1.2409862 (cf. p. 13, 14, 16, 63, 65–67).
- [55] J. DANET et al. « Valence electron energy-loss spectroscopy of silicon negative electrodes for lithium batteries ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 12, issue 1, p. 220* 12 (n/a 2010), p. 220. DOI : 10.1039/b915245h (cf. p. 14).
- [56] S. W. LEE et al. « Anomalous shape changes of silicon nanopillars by electrochemical lithiation. » In : *Nano Lett.* 11.7 (2011), p. 3034–9. DOI : 10.1021/ nl201787r (cf. p. 14).
- [57] M. T. McDowell et al. « In Situ TEM of Two-Phase Lithiation of Amorphous Silicon Nanospheres ». In : *Nano Letters, vol. 1 3, issue 2, pp. 758-764* 13 (feb 2013), p. 758–764. DOI : 10.1021/nl3044508 (cf. p. 14–16, 60).
- [58] Y. Окамото. « Dynamical Aspects of Lithiation of a Nanosized Silicon Cluster ». In : *The Journal of Physical Chemistry С* 115.50 (2011), p. 25160. DOI : 10.1021/jp208618p (cf. p. 15).
- [59] N. DELPUECH et al. « Correlation between irreversible capacity and electrolyte solvents degradation probed by NMR in Si-based negative electrode of Li-ion cell ». In : *Electrochemistry Communications* 33 (2013), p. 72. DOI : 10.1016/ j.elecom.2013.05.001 (cf. p. 15).
- [60] B. KEY et al. « Real-time NMR investigations of structural changes in silicon electrodes for lithium-ion batteries. » In : J. Am. Chem. Soc. 131.26 (2009), p. 9239–49. DOI : 10.1021/ja8086278 (cf. p. 15, 16, 37).
- [61] M. GAUTHIER. « Électrodes négatives à base de silicium pour accumulateurs au lithium : mécanisme réactionnel à l'échelle nanométrique et optimisation des performances ». Thèse de doct. 2 rue de la Houssinière, 44322 Nantes, BP 32229, France : 3MPL, Université de Nantes, 2013 (cf. p. 16, 170, 171).
- [62] K. OGATA et al. « Revealing lithium-silicide phase transformations in nanostructured silicon-based lithium ion batteries via in situ NMR spectroscopy ». In : *Nature Communications, Volume 5, id. 3217 (2014).* 5 (feb 2014), p. 3217. DOI : 10.1038/ncomms4217 (cf. p. 16, 37).

- [63] G. VINEYARD. « Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes ». In : Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 3, issue 1-2, pp. 121-127 3 (1957), p. 121-127. DOI : 10.1016/0022-3697(57)90059-8 (cf. p. 17).
- [64] M. R. SØRENSEN et A. F. VOTER. « Temperature-accelerated dynamics for simulation of infrequent events ». In : *Journal of Chemical Physics, Volume* 112, *Issue 21, pp. 9599-9606 (2000).* 112 (jun 2000), p. 9599–9606. DOI : 10.1063/1.481576 (cf. p. 19).
- [65] D. J. WALES et J. P. K. DOYE. « Global Optimization by Basin-Hopping and the Lowest Energy Structures of Lennard-Jones Clusters Containing up to 110 Atoms ». In : *The Journal of Physical Chemistry A* 101.28 (1997), p. 5111. DOI : 10.1021/jp970984n (cf. p. 19).
- [66] S. GOEDECKER. « Minima hopping : An efficient search method for the global minimum of the potential energy surface of complex molecular systems ». In : *Journal of Chemical Physics, Volume 120, Issue 21, pp. 9911-9917 (2004).* 120 (jun 2004), p. 9911–9917. DOI : 10.1063/1.1724816 (cf. p. 19).
- [67] S. KIRKPATRICK, C. D. GELATT et M. P. VECCHI. « Optimization by Simulated Annealing ». In : *Science, Volume 220, Issue 4598, pp. 671-680 220* (may 1983), p. 671–680. DOI : 10.1126/science.220.4598.671 (cf. p. 19).
- [68] K. HUKUSHIMA et K. NEMOTO. « Exchange Monte Carlo Method and Application to Spin Glass Simulations ». In : *Journal of the Physical Society of Japan, Volume 65, Issue 6, pp. 1604 (1996).* 65 (jun 1996), p. 1604. DOI : 10.1143/JPSJ.65.1604 (cf. p. 20).
- [69] S. LYSGAARD et al. « Genetic Algorithm Procreation Operators for Alloy Nanoparticle Catalysts ». In : *Topics in Catalysis* 57.1-4 (2014), p. 33. DOI : 10.1007/s11244-013-0160-9 (cf. p. 20).
- [70] E. BITZEK et al. « Structural Relaxation Made Simple ». In : *Physical Review Letters, vol. 97, Issue 17, id. 170201* 97 (oct 2006), p. 170201. DOI : 10. 1103/PhysRevLett.97.170201 (cf. p. 21).
- [71] P. WOLFE. « Convergence Conditions for Ascent Methods ». In : *SIAM Review* 11.2 (1969), p. 226. DOI : 10.1137/1011036 (cf. p. 21).
- [72] P. PULAY. «Convergence acceleration of iterative sequences. the case of scf iteration ». In : *Chemical Physics Letters, Volume 73, Issue 2, p. 393-398.* 73 (jul 1980), p. 393–398. DOI : 10.1016/0009-2614(80)80396-4 (cf. p. 21).
- [73] D. C. LIU et J. NOCEDAL. « On the limited memory BFGS method for large scale optimization ». In : *Mathematical Programming* 45.1-3 (1989), p. 503. DOI : 10.1007/BF01589116 (cf. p. 21).

- [74] Z. WAN, S. HUANG et X. ZHENG. « New cautious BFGS algorithm based on modified Armijo-type line search ». In : *Journal of Inequalities and Applications* 2012.1 (2012), p. 241. DOI : 10.1186/1029-242X-2012-241 (cf. p. 21).
- [75] M. F. MØLLER. « A scaled conjugate gradient algorithm for fast supervised learning ». In : *Neural Networks* 6.4 (1993), p. 525. DOI : 10.1016/S0893-6080(05)80056-5 (cf. p. 21).
- [76] M. G. PATERLINI et D. M. FERGUSON. « Constant temperature simulations using the Langevin equation with velocity Verlet integration ». In : *Chemical Physics, Volume 236, Issue 1, p. 243-252.* 236 (sep 1998), p. 243-252. DOI : 10.1016/S0301-0104(98)00214-6 (cf. p. 22).
- [77] S. K. GRAY, D. W. NOID et B. G. SUMPTER. « Symplectic integrators for large scale molecular dynamics simulations : A comparison of several explicit methods ». In : *The Journal of Chemical Physics, Volume 101, Issue 5, September 1, 1994, pp.4062-4072* 101 (sep 1994), p. 4062–4072. DOI : 10.1063/1.467523 (cf. p. 22).
- [78] H. J. C. BERENDSEN et al. « Molecular dynamics with coupling to an external bath ». In : *The Journal of Chemical Physics, Volume 81, Issue 8, October 15, 1984, pp. 3684-3690 81* (oct 1984), p. 3684–3690. DOI : 10.1063/1.448118 (cf. p. 22).
- [79] G. BUSSI, D. DONADIO et M. PARRINELLO. « Canonical sampling through velocity rescaling ». In : *Journal of Chemical Physics, Volume 126, Issue 1, pp.* 014101-014101-7 (2007). 126 (jan 2007), p. 4101. DOI : 10.1063/1.2408420 (cf. p. 22).
- [80] G. S. GREST et K. KREMER. « Molecular dynamics simulation for polymers in the presence of a heat bath ». In : *Physical Review A (General Physics)*, *Volume 33, Issue 5, May 1986, pp.3628-3631 33* (may 1986), p. 3628– 3631. DOI : 10.1103/PhysRevA.33.3628 (cf. p. 22).
- [81] G. J. MARTYNA, M. L. KLEIN et M. TUCKERMAN. « Nosé-Hoover chains : The canonical ensemble via continuous dynamics ». In : *The Journal of Chemical Physics, Volume 97, Issue 4, August 15, 1992, pp.2635-2643* 97 (aug 1992), p. 2635–2643. DOI : 10.1063/1.463940 (cf. p. 22, 72).
- [82] S. D. BOND, B. J. LEIMKUHLER et B. B. LAIRD. « The Nosé-Poincaré Method for Constant Temperature Molecular Dynamics ». In : Journal of Computational Physics, Volume 151, Issue 1, p. 114-134. 151 (may 1999), p. 114-134. DOI: 10.1006/jcph.1998.6171 (cf. p. 22).

- [83] S. MELCHIONNA, G. CICCOTTI et B. L. HOLIAN. « HOOVER NPT dynamics for systems varying in shape and size ». In : *Molecular Physics, vol. 78, Issue 3, p.533-544* 78 (n/a 1993), p. 533–544. DOI : 10.1080/00268979300100371 (cf. p. 22).
- [84] S. MELCHIONNA. « Constrained systems and statistical distribution ». In : *Physical Review E (Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics), Volume 61, Issue 6, June 2000, pp.6165-6170* 61 (jun 2000), p. 6165–6170. DOI : 10.1103/PhysRevE.61.6165 (cf. p. 22).
- [85] P. A. M. DIRAC. « Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom ». In : *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, vol. 26, issue 03, p.* 376 26 (n/a 1930), p. 376. DOI : 10.1017/S0305004100016108 (cf. p. 23).
- [86] S. H. VOSKO, L. WILK et M. NUSAIR. « Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis ». In : *Canadian Journal of Physics. Vol.* 59, p.1200 58 (aug 1980), p. 1200. DOI : 10.1139/p80-159 (cf. p. 23).
- [87] J. P. PERDEW et A. ZUNGER. « Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems ». In : *Physical Review B (Condensed Matter), Volume 23, Issue 10, May 15, 1981, pp.5048-5079 23* (may 1981), p. 5048–5079. DOI : 10.1103/PhysRevB.23.5048 (cf. p. 23).
- [88] L. A. COLE et J. P. PERDEW. « Calculated electron affinities of the elements ». In: Physical Review A (General Physics), Volume 25, Issue 3, March 1982, pp.1265-1271 25 (mar 1982), p. 1265–1271. DOI: 10.1103/PhysRevA.25. 1265 (cf. p. 23).
- [89] J. P. PERDEW et Y. WANG. « Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy ». In : *Physical Review B (Condensed Matter), Volume 45, Issue 23, June 15, 1992, pp.13244-13249* 45 (jun 1992), p. 78404–13249. DOI : 10.1103/PhysRevB.45.13244 (cf. p. 23).
- [90] K. JAROLIMEK et al. « First-principles study of hydrogenated amorphous silicon ». In : *Physical Review B, vol. 79, Issue 15, id. 155206* 79 (apr 2009), p. 155206. DOI : 10.1103/PhysRevB.79.155206 (cf. p. 23, 24, 27).
- [91] A. Z. ZAMBOM et R. DIAS. « A review of kernel density estimation with applications to econometrics ». In : *arXiv preprint arXiv :1212.2812* (2012) (cf. p. 27).
- [92] K. LAAZIRI et al. « High Resolution Radial Distribution Function of Pure Amorphous Silicon ». In : *Physical Review Letters, Volume 82, Issue 17, April 26, 1999, pp. 3460-3463* 82 (apr 1999), p. 3460–3463. DOI : 10.1103/ PhysRevLett.82.3460 (cf. p. 27).

- [93] J. FORTNER et J. S. LANNIN. «Radial distribution functions of amorphous silicon ». In : *Physical Review B (Condensed Matter), Volume 39, Issue 8, March 15, 1989, pp.5527-5530 39 (mar 1989), p. 5527–5530. DOI : 10.1103/PhysRevB.39.5527 (cf. p. 27).*
- [94] Z. CuI et al. « A second nearest-neighbor embedded atom method interatomic potential for Li–Si alloys ». In : *Journal of Power Sources* 207 (2012), p. 150. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2012.01.145 (cf. p. 34, 37).
- [95] R. DRONSKOWSKI et P. E. BLOECHL. « Crystal orbital Hamilton populations (COHP) : energy-resolved visualization of chemical bonding in solids based on density-functional calculations ». In : *The Journal of Physical Chemistry* 97.33 (1993), p. 8617. DOI : 10.1021/j100135a014 (cf. p. 37).
- [96] V. L. DERINGER, A. L. TCHOUGRÉEFF et R. DRONSKOWSKI. « Crystal orbital Hamilton population (COHP) analysis as projected from plane-wave basis sets. » In : *J Phys Chem A* 115.21 (2011), p. 5461–6. DOI : 10.1021/jp202489s (cf. p. 37).
- [97] S. MAINTZ et al. « Analytic projection from plane-wave and PAW wavefunctions and application to chemical-bonding analysis in solids. » In : *J Comput Chem* 34.29 (2013), p. 2557–67. DOI : 10.1002/jcc.23424 (cf. p. 37).
- [98] V. L. CHEVRIER et J. R. DAHN. « First Principles Model of Amorphous Silicon Lithiation ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 156.6 (2009), A454. DOI: 10.1149/1.3111037 (cf. p. 38, 41, 57, 58).
- [99] M. CAROLI et M. TEILLAUD. « Computing 3D Periodic Triangulations ». In : 5757 (2009), p. 59. DOI : 10.1007/978-3-642-04128-0_6 (cf. p. 43).
- [100] L. E. BAUM et T. PETRIE. « Statistical Inference for Probabilistic Functions of Finite State Markov Chains ». English. In : *The Annals of Mathematical Statistics* 37.6 (1966). ISSN : 00034851 (cf. p. 54).
- [101] M. BISHOP et E. THOMPSON. « Maximum likelihood alignment of DNA sequences ». In : *Journal of Molecular Biology* 190.2 (1986), p. 159. DOI : 10.1016/0022-2836(86)90289-5 (cf. p. 54).
- [102] L. RABINER. « A tutorial on hidden Markov models and selected applications in speech recognition ». In : *Proceedings of the IEEE* 77.2 (1989), p. 257. DOI : 10.1109/5.18626 (cf. p. 54).
- [103] U. KASAVAJJULA, C. WANG et A. J. APPLEBY. « Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells ». In : *Journal of Power Sources* 163.2 (2007), p. 1003. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2006.09.084 (cf. p. 60).

- [104] L. Y. BEAULIEU et al. « Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys ». In : *Electrochemical and Solid-State Letters* 4.9 (2001), A137. DOI : 10.1149/1.1388178 (cf. p. 60).
- [105] C. K. CHAN et al. « High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires ». In : *Nature Nanotechnology, Volume 3, Issue 1, pp. 31-35* (2008). 3 (jan 2008), p. 31–35. DOI : 10.1038/nnano.2007.411 (cf. p. 60).
- [106] J. P. PERDEW, K. BURKE et M. ERNZERHOF. «Generalized Gradient Approximation Made Simple ». In : *Physical Review Letters, Volume 77, Issue 18, October 28, 1996, pp. 3865-3868 77* (oct 1996), p. 3865–3868. DOI : 10. 1103/PhysRevLett.77.3865 (cf. p. 63).
- [107] É. Radvanyi. In : (2014) (cf. p. 65).
- [108] M. K. Y. CHAN, C. WOLVERTON et J. P. GREELEY. « First principles simulations of the electrochemical lithiation and delithiation of faceted crystalline silicon. » In : J. Am. Chem. Soc. 134.35 (2012), p. 14362–74. DOI : 10.1021/ja301766z (cf. p. 66, 69).
- [109] M. GAUTHIER et al. « Nanoscale compositional changes during first delithiation of Si negative electrodes ». In : *Journal of Power Sources* 227 (2013), p. 237. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2012.11.047 (cf. p. 67).
- [110] G. KRESSE et J. HAFNER. « Ab initio molecular dynamics for liquid metals ». In : *Physical Review B (Condensed Matter), Volume 47, Issue 1, January 1, 1993, pp.558-561 47 (jan 1993), p. 558–561. DOI : 10.1103/PhysRevB.47.558 (cf. p. 76).*
- [111] G. KRESSE et J. HAFNER. « Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium ». In : *Physical Review B (Condensed Matter), Volume 49, Issue 20, May 15, 1994, pp.14251-14269* 49 (may 1994), p. 82513–14269. DOI : 10.1103/PhysRevB. 49.14251 (cf. p. 76).
- [112] P. E. BLÖCHL. « Projector augmented-wave method ». In : *Physical Review B* (*Condensed Matter*), *Volume 50, Issue 24, December 15, 1994, pp.17953-17979* 50 (dec 1994), p. 1545531–17979. DOI : 10.1103/PhysRevB.50.17953 (cf. p. 76).
- [113] G. KRESSE et D. JOUBERT. « From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method ». In : *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), Volume 59, Issue 3, January 15, 1999, pp.1758-1775* 59 (jan 1999), p. 1758–1775. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.1758 (cf. p. 76, 94).

- [114] K. SCHWARZ et P. BLAHA. « Solid state calculations using WIEN2k ». In : *Computational Materials Science* 28.2 (2003), p. 259. DOI : 10.1016/S0927-0256(03)00112-5 (cf. p. 76).
- [115] P. BLAHA et al. «Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems ». In : *Computer Physics Communications, Volume 59, Issue 2, p. 399-415.* 59 (jun 1990), p. 399-415. DOI : 10.1016/0010-4655(90)90187-6 (cf. p. 76).
- [116] M. TAILLEFUMIER et al. « X-ray absorption near-edge structure calculations with the pseudopotentials : Application to the K edge in diamond and α-quartz ». In : *Physical Review B, vol. 66, Issue 19, id. 195107* 66 (nov 2002), p. 195107. DOI : 10.1103/PhysRevB.66.195107 (cf. p. 76, 111, 190).
- [117] P. GIANNOZZI et al. « QUANTUM ESPRESSO : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials ». In : Journal of Physics : Condensed Matter, Volume 21, Issue 39, article id. 395502, 19 pp. (2009). 21 (sep 2009), p. 395502. DOI : 10.1088/0953-8984/21/39/395502 (cf. p. 76).
- [118] R. EGERTON. Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, 3rd Edition. Sous la dir. de S. US. 2011. ISBN : 978-1-4419-9583-4. DOI : 10.1007/978-1-4419-9583-4 (cf. p. 76, 77, 89, 90, 112, 127, 132, 136, 141, 145).
- [119] P. L. POTAPOV et al. « Effect of charge transfer on EELS integrated cross sections in Mn and Ti oxides ». In : *Physical Review B, vol. 70, Issue 4, id.* 045106 70 (jul 2004), p. 045106. DOI : 10.1103/PhysRevB.70.045106 (cf. p. 79, 84).
- [120] R. A. FERRELL. « Characteristic Energy Loss of Electrons Passing through Metal Foils. II. Dispersion Relation and Short Wavelength Cutoff for Plasma Oscillations ». In : *Physical Review, vol. 107, Issue 2, pp. 450-462* 107 (jul 1957), p. 450-462. DOI : 10.1103/PhysRev.107.450 (cf. p. 83).
- [121] R. H. RITCHIE. « Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films ». In : *Physical Review, vol. 106, Issue 5, pp. 874-881* 106 (jun 1957), p. 874–881. DOI : 10.1103/PhysRev.106.874 (cf. p. 83, 85).
- [122] S. L. ADLER. «Quantum Theory of the Dielectric Constant in Real Solids ».
 In : *Physical Review, vol. 126, Issue 2, pp. 413-420* 126 (apr 1962), p. 413–420. DOI : 10.1103/PhysRev.126.413 (cf. p. 84).

- [123] M. INOKUTI. « Inelastic Collisions of Fast Charged Particles with Atoms and Molecules-The Bethe Theory Revisited ». In : *Review of Modern Physics*, vol. 43, Issue 3, pp. 297-347 43 (jul 1971), p. 297–347. DOI : 10.1103/ RevModPhys.43.297 (cf. p. 84, 88).
- [124] L. HEDIN. « New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem ». In : *Physical Review, vol.* 139, *Issue 3A, pp. 796-823* 139 (aug 1965), p. 796–823. DOI : 10.1103/ PhysRev.139.A796 (cf. p. 85).
- [125] M. S. HYBERTSEN et S. G. LOUIE. « Electron correlation in semiconductors and insulators : Band gaps and quasiparticle energies ». In : *Physical Review B* (*Condensed Matter*), *Volume 34, Issue 8, October 15, 1986, pp.5390-5413* 34 (oct 1986), p. 5390-5413. DOI : 10.1103/PhysRevB.34.5390 (cf. p. 85).
- [126] G. ONIDA, L. REINING et A. RUBIO. « Electronic excitations : density-functional versus many-body Green's-function approaches ». In : *Reviews of Modern Physics, vol. 74, Issue 2, pp. 601-659* 74 (apr 2002), p. 601–659. DOI : 10.1103/RevModPhys.74.601 (cf. p. 85).
- [127] M. S. HYBERTSEN et S. G. LOUIE. « Ab initio static dielectric matrices from the density-functional approach. I. Formulation and application to semiconductors and insulators ». In : *Physical Review B (Condensed Matter), Volume 35, Issue 11, April 15, 1987, pp.5585-5601 35 (apr 1987), p. 5585-5601. DOI : 10.1103/PhysRevB.35.5585 (cf. p. 85).*
- [128] M. GAJDOŠ et al. « Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology ». In : *Physical Review B, vol. 73, Issue 4, id.* 045112 73 (jan 2006), p. 045112. DOI : 10.1103/PhysRevB.73.045112 (cf. p. 87).
- [129] M. SHISHKIN et G. KRESSE. « Implementation and performance of the frequency-dependent GW method within the PAW framework ». In : *Physical Review B, vol. 74, Issue 3, id. 035101* 74 (jul 2006), p. 035101. DOI : 10.1103/PhysRevB.74.035101 (cf. p. 87).
- [130] P. Nozières et D. PINES. « Electron Interaction in Solids. Characteristic Energy Loss Spectrum ». In : *Physical Review, vol. 113, Issue 5, pp. 1254-1267* 113 (mar 1959), p. 1254–1267. DOI : 10.1103/PhysRev.113.1254 (cf. p. 87).
- [131] N. WISER. « Dielectric Constant with Local Field Effects Included ». In : *Physical Review, vol. 129, Issue 1, pp. 62-69* 129 (jan 1963), p. 62–69. DOI : 10.1103/PhysRev.129.62 (cf. p. 87).

- [132] J. FINK et al. « Electron energy-loss and x-ray absorption spectroscopy of cuprate superconductors and related compounds ». In : *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 66.3-4 (1994), p. 395. DOI : 10.1016/0368-2048(93)01857-B (cf. p. 90).
- [133] Z. Y. WU et al. « Ti and O K edges for titanium oxides by multiple scattering calculations : Comparison to XAS and EELS spectra ». In : *Physical Review B* (*Condensed Matter*), *Volume 55, Issue 16, April 15, 1997, pp.10382-10391* 55 (apr 1997), p. 66434–10391. DOI : 10.1103/PhysRevB.55.10382 (cf. p. 90).
- [134] V. MAUCHAMP. « La spectroscopie de perte d'énergie des électrons appliquée aux batteries au lithium : expériences et simulations au seuil K du lithium ». Thèse de doct. 2 rue de la Houssinière, 44322 Nantes, BP 32229, FRANCE : 3MPL, Université de Nantes, 2006 (cf. p. 95).
- [135] M. NELHIEBEL et al. « Theory of orientation-sensitive near-edge fine-structure core-level spectroscopy ». In : *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), Volume 59, Issue 20, May 15, 1999, pp.12807-12814*, 59 (may 1999), p. 75783–12814. DOI : 10.1103/PhysRevB.59.12807 (cf. p. 102).
- [136] S. J. PENNYCOOK et P. D. NELLIST. Scanning transmission electron microscopy: imaging and analysis. Springer Science & Business Media, 2011 (cf. p. 102).
- [137] O. BUNĂU et M. CALANDRA. « Projector augmented wave calculation of x-ray absorption spectra at the L2,3 edges ». In : *Physical Review B, vol. 87, Issue 20, id. 205105* 87 (may 2013), p. 205105. DOI : 10.1103/PhysRevB.87.205105 (cf. p. 102, 122).
- [138] Å. JOHANSSON et S. STAFSTRÖM. « A Δ-self-consistent-field study of the nitrogen 1s binding energies in carbon nitrides ». In : *Journal of Chemical Physics, Volume 111, Issue 7, pp. 3203-3208 (1999).* 111 (aug 1999), p. 3203-3208. DOI : 10.1063/1.479662 (cf. p. 102).
- [139] V. MAUCHAMP et al. « Ab initio simulation of the electron energy-loss nearedge structures at the Li K edge in Li, Li₂O, and LiMn₂O₄ ». In : *Physical Review B, vol. 74, Issue 11, id. 115106* 74 (sep 2006), p. 115106. DOI : 10.1103/PhysRevB.74.115106 (cf. p. 107, 112, 129, 130).
- [140] G. DUSCHER et al. « Core-hole effects on energy-loss near-edge structure ». In : Ultramicroscopy 86.3-4 (2001), p. 355. DOI : 10.1016/S0304-3991(00)00126-1 (cf. p. 108).
- [141] R. НАУДОСК. « The recursive solution of the Schrödinger equation ». In : *Computer Physics Communications, Volume 20, Issue 1, p. 11-16.* 20 (sep 1980), p. 11–16. DOI : 10.1016/0010-4655(80)90101-0 (cf. p. 111).

- [142] G. RADTKE et G. A. BOTTON. « High-Resolution EELS and ab initio Study of the Oxygen K Edges in Bulk Perovskites ». In : *Microscopy and Microanalysis* 10.So2 (2004), p. 852. DOI : 10.1017/S143192760488735X (cf. p. 112).
- [143] G. BERTONI et al. « First-principles calculation of the electronic structure and EELS spectra at the graphene/Ni(111) interface ». In : *Physical Review B, vol.* 71, *Issue 7, id.* 075402 71 (feb 2005), p. 075402. DOI : 10.1103/PhysRevB. 71.075402 (cf. p. 112).
- [144] C. HÉBERT. « Practical aspects of running the WIEN2k code for electron spectroscopy. » In : *Micron* 38.1 (2007), p. 12–28. DOI : 10.1016/j.micron. 2006.03.010 (cf. p. 112, 126).
- [145] R. J. NICHOLLS et A. J. SCOTT. « Practical approaches to the accurate modelling of EELS edges using density functional theory ». In : *Journal of Physics : Conference Series, Volume 126, Issue 1, article id. 012038, 4 pp. (2008).*126 (aug 2008), p. 012038. DOI : 10.1088/1742-6596/126/1/012038 (cf. p. 112).
- [146] V. J. KEAST. « An introduction to the calculation of valence EELS : quantum mechanical methods for bulk solids. » In : *Micron* 44 (2013), p. 93–100. DOI : 10.1016/j.micron.2012.08.001 (cf. p. 112).
- [147] K. SCHWARZ et P. BLAHA. « Solid state calculations using WIEN2k ». In : *Computational Materials Science* 28.2 (2003), p. 259. DOI : 10.1016/S0927-0256(03)00112-5 (cf. p. 126).
- [148] J. HAFNER. « Materials simulations using VASP—a quantum perspective to materials science ». In : *Computer Physics Communications, Volume 177, Issue 1-2, p. 6-13.* 177 (jul 2007), p. 6–13. DOI : 10.1016/j.cpc.2007.02.045 (cf. p. 126).
- [149] C. R. SEABOURNE et al. « A systematic approach to choosing parameters for modelling fine structure in electron energy-loss spectroscopy. » In : *Ultramicroscopy* 109.11 (2009), p. 1374–88. DOI : 10.1016/j.ultramic.2009.07.002 (cf. p. 126).
- [150] Y. SUN et J. YUAN. « Electron energy loss spectroscopy of core-electron excitation in anisotropic systems : Magic angle, magic orientation, and dichroism ». In : *Physical Review B, vol. 71, Issue 12, id. 125109 71* (mar 2005), p. 125109. DOI : 10.1103/PhysRevB.71.125109 (cf. p. 127).
- [151] H. A. KRAMERS. La diffusion de la lumiere par les atomes. 1927 (cf. p. 128).
- [152] R. d. KRONIG. « On the theory of dispersion of x-rays ». In : JOSA 12.6 (1926), p. 547–556 (cf. p. 128).

- [153] E. SHILES et al. « Self-consistency and sum-rule tests in the Kramers-Kronig analysis of optical data : Applications to aluminum ». In : *Physical Review B* (Condensed Matter), Volume 22, Issue 4, August 15, 1980, pp.1612-1628 22 (aug 1980), p. 1612–1628. DOI : 10.1103/PhysRevB.22.1612 (cf. p. 128).
- [154] P. NOZIÈRES et D. PINES. *The theory of quantum liquids*. Perseus, 1999 (cf. p. 129).
- [155] R. BRYDSON et al. « EELS as a fingerprint of the chemical co-ordination of light elements ». In : *Microscopy Microanalysis Microstructures* 2.2-3 (1991), p. 159. DOI : 10.1051/mmm:0199100202-3015900 (cf. p. 134).
- [156] J. GRAETZ et al. «Highly Reversible Lithium Storage in Nanostructured Silicon ». In : *Electrochemical and Solid-State Letters* 6.9 (2003), A194. DOI : 10.1149/1.1596917 (cf. p. 134).
- [157] A. GLOTER et al. « Improving energy resolution of EELS spectra : an alternative to the monochromator solution ». In : *Ultramicroscopy* 96.3-4 (2003), p. 385. DOI : 10.1016/S0304-3991(03)00103-7 (cf. p. 136).
- [158] A. STEPHENS. « Quantitative microanalysis by electron energy-loss spectroscopy : Two corrections ». In : *Ultramicroscopy* 5.1-3 (1980), p. 343. DOI : 10.1016/0304-3991(80)90038-8 (cf. p. 143).
- [159] P. E. BLÖCHL, O. JEPSEN et O. K. ANDERSEN. « Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations ». In : *Physical Review B (Condensed Matter), Volume 49, Issue 23, June 15, 1994, pp.16223-16233* 49 (jun 1994), p. 1450555–16233. DOI : 10.1103/PhysRevB.49.16223 (cf. p. 146).
- [160] G. KRESSE et J. FURTHMÜLLER. « Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set ». In : *Computational Materials Science* 6.1 (1996), p. 15. DOI : 10.1016/0927-0256(96)00008-0 (cf. p. 146).
- [161] R. B. D'AGOSTINO, A. BELANGER et R. B. D'AGOSTINO. « A Suggestion for Using Powerful and Informative Tests of Normality ». In : *The American Statistician* 44.4 (1990), p. 316. DOI : 10.1080/00031305.1990.10475751 (cf. p. 146).
- [162] M. W. J. LAYARD. « Robust Large-Sample Tests for Homogeneity of Variances ». In : *Journal of the American Statistical Association* 68.341 (1973), p. 195. DOI : 10.1080/01621459.1973.10481363 (cf. p. 146).
- [163] M. S. BARTLETT. « Tests of significance in factor analysis ». In : *British Journal* of Statistical Psychology 3.2 (2011), p. 77. DOI : 10.1111/j.2044-8317.1950. tb00285.x (cf. p. 146).

- [164] W. J. DIXON, F. J. MASSEY et al. *Introduction to statistical analysis*. T. 344. McGraw-Hill New York, 1969 (cf. p. 146, 233).
- [165] K. R. CLARKE et R. M. WARWICK. « An approach to statistical analysis and interpretation ». In : *Change in Marine Communities* 2 (2001) (cf. p. 146, 233).
- [166] M. KNUPFER et al. « Influence of the core polarization on the dielectric properties of polyvalent metals ». In : *The European Physical Journal B, Volume 6, Issue 3, pp. 323-328 (1998).* 6 (nov 1998), p. 323–328. DOI : 10.1007/s100510050556 (cf. p. 162).
- [167] I. TIMROV et al. « Electron energy loss and inelastic x-ray scattering cross sections from time-dependent density-functional perturbation theory ». In : *Physical Review B, vol. 88, Issue 6, id. o64301* 88 (aug 2013), p. o64301. DOI : 10.1103/PhysRevB.88.064301 (cf. p. 190).
- [168] B. S. REDDY et B. N. CHATTERJI. « An FFT-based technique for translation, rotation, and scale-invariant image registration ». In : *IEEE Transactions on Image Processing, vol. 5, issue 8, pp. 1266-1271* 5 (aug 1996), p. 1266– 1271. DOI : 10.1109/83.506761 (cf. p. 193).
- [169] J. A. Kovacs et al. « Fast rotational matching of rigid bodies by fast Fourier transform acceleration of five degrees of freedom ». In : Acta Crystallographica Section D Biological Crystallography 59.8 (2003), p. 1371. DOI : 10.1107/S0907444903011247 (cf. p. 193).
- [170] G. TZIMIROPOULOS et al. « Robust FFT-based scale-invariant image registration with image gradients. » In : *IEEE Trans Pattern Anal Mach Intell* 32.10 (2010), p. 1899–1906. DOI : 10.1109/TPAMI.2010.107 (cf. p. 193).
- [171] R. J. HANSON et M. J. NORRIS. « Analysis of Measurements Based on the Singular Value Decomposition ». In : SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing 2.3 (1981), p. 363. DOI : 10.1137/0902029 (cf. p. 196).

Le silicium est un matériau très prometteur pour les électrodes négatives des accumulateurs aux ions lithium. Ce genre d'électrodes subit notamment une amorphisation qui rend la caractérisation difficile grâce aux techniques expérimentales habituelles.

Dans cette thèse, nous avons choisi d'étudier des spectres de perte d'énergie des électrons (EELS) pour aider à les interpréter, afin de révéler, à l'échelle atomique, la structure et la composition de l'interface générée par le front de lithiation du silicium. L'interprétation des spectres constituant cependant un véritable challenge, surtout le long d'un milieu inhomogène comme une interface, nous avons concentré nos efforts sur l'étude théorique des interfaces dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT).

S'appuyant sur les connaissances du diagramme de phase du système binaire Li_x Si et grâce au développement d'outils efficaces de génération d'interfaces lithiées, des structures réalistes de front de lithiation ont été stabilisées en utilisant la dynamique moléculaire ab initio. Ayant testé en parallèle les méthodes les plus appropriées pour calculer les spectres-lignes en EELs sur ces systèmes à grand nombre d'atomes, nous avons réussi à extraire des paramètres fondamentaux renseignant sur les compositions aux interfaces. La loi d'évolution de la position du pic de plasmon a notamment été établie et nous démontrons sa généralisation sur tout un domaine de compositions Li_xSi.

Mots-clés : EELS, DFT, interfaces, amorphe, batterie, silicium, modélisation

Silicon is a very promising negative electrode material for Li-ion batteries. Even so, it becomes amorphous during lithiation which makes it difficult to characterize by employing the usual experimental setups.

In this thesis, we have chosen to take advantage of the electron energy-loss spectroscopy (EELS) technique to study atomically-resolved structures and chemical compositions of interfaces which are generated at the lithiation front of bulk silicon. Yet EEL spectrum interpretation remains challenging, especially when measured along an heterogeneous environment such as an interface. That is why we have focused our work on the theoretical study of interfaces in the electronic density functional theory (DFT) framework.

We have leveraged the Li-Si phase diagram and have developed efficient tools that were used, in association with ab initio molecular dynamics, to generate realistic lithiation-frontcentered lithiated interfaces. We have concurrently tested some of the most appropriate methods to calculate EEL line-spectra on these systems. A semi-empirical model of plasmon energy has been obtained from all our data and we demonstrated its generalization to a whole domain of Li_xSi compositions.

Keywords: EELS, DFT, interfaces, amorphous, battery, silicium, modelling