

# *Remerciements*

*Nous remercions en premier lieu notre Dieu de Nous donner La santé et la patience pour avoir Terminer ce travail.*

*Nous tenons évidemment à débiter ces remerciements notre encadreur Monsieur Benhamida Mohammed qui a bien voulu nous encadrer et pour ses conseils précieux, sa disponibilité et sa patience.*

*Nous remercions également tous les membres de jury d'avoir accepter de juge.*

*Nous tenons également à remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.*

# *Dédicace*

*A mes chers parents*

*A mon frère et mes sœurs*

*A tous ceux qui sont chères et proches.*

*Je dédie ce travail.*

***Bibliographie.***

Liste des figures.....i

Liste des tableaux.....ii

***Introduction Générale***.....1

***Chapitre I : Le nitrure de tantale***

I.1 Nitrures des métaux de transition.....3

I.2. Les couches minces de nitrure de tantale.....3

    I.2.1. Propriétés structurales.....4

I.3. Propriétés mécaniques et application.....4

    I.3.2. Techniques de dépôt de la couche mince de nitrure de tantale.....5

*Bibliographie*.....6

***Chapitre II : Méthodes de calcul***

II.1. Introduction.....9

II.2. Equation de Schrödinger.....9

    II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique).....11

    II.2.2. Approximation de Hartree-Fock.....11

II.3. La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).....13

    II.3.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....13

        II.3.1.a. Premier théorème de Hohenberg et Kohn.....13

        II.3.1.b. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....14

    II.3.2. Les équations de Kohn- Sham.....14

    II.3.3. L'approximation de la densité locale (LDA).....16

    II.3.4. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....16

II.3.5. L'auto-coherence dans les calculs.....	17
II.4. Méthode de pseudo-potentiel.....	19
II.4.1. Théorème de Bloch.....	19
II.4.2. Une base d'onde plane et sa troncature.....	20
II.4.3. L'approximation du cœur gelé.....	21
II.4.4. Le pseudopotentiel.....	21
II.4.5. Pseudopotentiel à norme conservée .....	23
II.6. Code de calculs : ABINIT .....	24
II.6.1.1. Le cadre théorique.....	24
II.6.1.2. Géométrie atomique.....	25
II.6.1.3. Propriétés électroniques.....	26
<i>Bibliographie</i> .....	27

### **Chapitre III: Résultats et discussions**

III.1. Introduction.....	29
III.2. Détails de calcul.....	29
III.3. Propriétés structurales.....	30
III.4. Les propriétés électroniques.....	32
III.4.1. Densité d'états (DOS).....	32
<i>Bibliographie</i> .....	35
<i>Conclusion</i> .....	36



### *Introduction générale*

La Physique des Matériaux a joué et continue à jouer un rôle fondamental dans le développement de notre société moderne en permettant l'avènement de nombreuses applications technologiques. Depuis l'avènement, voici une quarantaine d'années, d'ordinateurs puissants, les méthodes numériques remplacent de plus en plus les méthodes analytiques. Désormais, il nous devient possible de calculer avec précision les propriétés électroniques et structurales des solides à partir du premier principe du calcul quantique, le développement dans les simulations informatiques a favorisé d'intéressantes études dans le domaine de la matière condensée, car maintenant il est possible d'expliquer et de prévoir les propriétés des solides dont les expérimentations étaient impossibles avant.

Au cours des dernières décennies, une grande quantité d'études expérimentales et théoriques ont été consacrées à l'étude du nitru de métaux de transition (TaN) ils forment une structure cubique de type «*NaCl*» lorsque le métal de transition *V* de la Colonne de tableau périodique. Leur grande stabilité due à la nature des liaisons qui sont dans l'ensemble covalentes ou ioniques et qui laisse les matériaux très cohésifs. Dans l'ensemble, les nitrures peuvent être utilisés dans presque tous les domaines technologiques : l'électronique, l'optique, la médecine ou la mécanique. En raison de la demande croissante en applications industrielles et en raison des progrès technologiques courants dans la technologie extérieure, dur et les enduits résistants à la température ont gagné beaucoup d'attention. En raison de l'usage excessif des outils mécaniques provoqués par les environnements et les températures corrosifs, leur protection est concernée immense. Les films de TiN plus fréquemment ont été étudiés en tant que revêtements de protection dus à leur excellente résistance de dureté, d'usage et à la corrosion [1- 3].

Le nitru de tantale chimiquement inerte, résistante à la corrosion et dur [4]. Les couches minces TaN gagnent de ce fait l'attention croissante pour les résistances à couche mince et les barrières de diffusion dans l'industrie de la microélectronique [1]. Ces films sont connus pour que leur stabilité à hautes températures et leur capacité résiste à l'oxydation jusqu'à 800°C. Le but de ce travail est étudié les propriétés structurales, électroniques de nitru de tantale nous avons utilisé des méthodes

théoriques plus sollicitées dite *méthodes ab-initio* qui permet de décrire les propriétés physico-chimiques à l'état fondamental.

Le présent travail est organisé comme suit : Dans premier chapitre consacré à la présentation des différentes propriétés et des applications des nitrures de tantale. La deuxième chapitre est basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*, sigle pour Density Functional Theory). La *DFT*, ayant été élaborée par Hohenberg et Kohn puis Kohn et Sham dans les années 60, a connu un essor impressionnant par la mise au point de nouvelles techniques de calcul, plus rapides, plus précises, permettant ainsi d'obtenir les propriétés physiques et chimiques de nombreux solides. Partant de la bonne compréhension de la structure des atomes et leurs propriétés électroniques, la *DFT* permet aussi de prédire des nouvelles propriétés et de nouveaux matériaux utilisés actuellement dans l'industrie et dans les nouvelles technologies et implémentées respectivement dans le code de calcul ABINIT qui nous a permis d'étudier les propriétés aussi bien électroniques de nos systèmes.

Dans le troisième chapitre nous présentons et discutons les résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales et électroniques.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion et perspectives.

## I.1. Nitrures des métaux de transition :

Les métaux de transition sont les éléments du tableau périodique qui sont caractérisés par le remplissage progressif des couches d'internes, ce sont donc les éléments des groupes IIIB, IVB, VB, VIIB, VIIIB. Le remplissage progressif des couches *d* donne une grande stabilité chimique. Les nitrures forment une classe de matériaux avec des propriétés physiques uniques qui leur donnent des propriétés diverses et spécifiques, comme les céramiques à haute température, les matériaux magnétiques, les supraconducteurs ou les catalyseurs. Elles ont habituellement les points de fusion très élevés qui situent aux environ de 3000°C, la dureté extrêmement élevée, la bonne conductivité électrique et thermique, et la bonne résistance à la corrosion. Cette combinaison unique des propriétés a mené aux investigations expérimentales et également possible une grande variété des applications par exemple, les barrières de diffusion dans la microélectronique, les enduits résistants à l'usure durs sur des outils de coupe, et une corrosion et des couches résistantes d'abrasion sur les éléments optiques et mécaniques. [5] À la différence du système de bidon, qui est relativement simple avec juste deux composés actuels,  $Ti_2N$  tétragonal et TiN cubique, le système TaN a la variété de composés et n'a pas été intensivement étudié[6].

## I.2. Les couches minces de nitrure de tantale :

Les couches minces de tantale et de nitrure de tantale sont connues pour leur inertie à hautes températures de stabilité et de produit chimique. Elles sont employées comme barrières de diffusion dans l'industrie d'électronique [7, 8]. Cependant, on l'observé que la nitrure de tantale est également devenue importante en tant que dur, usage et enduits résistants d'oxydation. Le tantale pur existe dans deux phases différentes : le corps thermodynamiquement stable a centré la phase (*bcc*) cubique et la phase tétragonale métastable. La transformation de phase de tétragonale à la phase de *bcc* se produit entre 300°C- 400°C. [9] On a rapporté que la dureté du *bcc-Ta* est 7 GPa -11 GPa et pour que tétragonale -TaN soit environ 14 GPa[10, 11]. L'addition de l'azote ( $pN_2 = 0.026, 0.052, \text{ et } 0.100 \text{ mTorr}$ ) augmente la dureté des films de *Ta* avec la dureté maximum (32 GPa) obtenue pour les films avec  $pN_2 = 0.100 \text{ mTorr}$ . Dans le cas des films *TaN* avec du bas azote ( $pN_2 = 0.026 \text{ mTorr}$ ), la dureté montre une dépendance microstructurale claire. Une diminution de la grosseur du grain fait augmenter la dureté de 16 à 24 GPa[12]. Les investigations effectuées sur les couches minces de nitrure de tantale, indiquent clairement leur potentiel de l'utilisation en tant qu'enduits très durs [13].

Un des papiers rapporte une dureté théorique de 61 GPa pour une des phases orthorhombiques de TaN[14]. Leurs propriétés dépendent de la technique de dépôt utilisée et des paramètres de traitement.

### I.2.1. Propriétés structurales :

Le nitrure de tantale cristallise dans le système cubique à faces centrées (*cfc*), de type *NaCl*[15,16]. Son groupe spatial est *Fm3m* (225). Dans la maille, les atomes de métal forment un réseau cubique à faces centrées, alors que les atomes d'azote sont localisés dans les interstices octaédriques avec un paramètre de maille  $a=4.33$  (Å)(Figure 1).

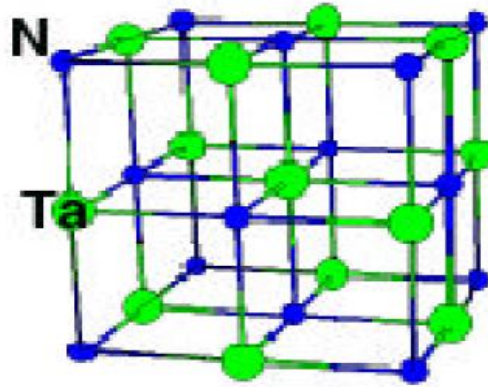


Figure 1 : Structure cristalline de type *NaCl* :TaN

### I.3. Propriétés mécaniques et Applications :

En ce qui concerne la caractérisation tribologique des couches minces *TaN*, pas beaucoup de travail a été effectué jusqu'à maintenant. Une telle analyse est importante afin de développer un enduit dur et résistant à l'usure [17]. Le nitrure de tantale a beaucoup de caractéristiques attrayantes telles que la bonne résistance à l'usure, la dureté élevée, l'inertie chimique, et la résistivité électrique stable de la température. Pour cette raison, TaN a été employé couramment dans les industries mécaniques et de la microélectronique. Les couches minces de Ta et de TaN ont été principalement étudiées pour leurs propriétés électriques. TaN est devenu un matériel de barrière très prometteur de diffusion en technologie d'interconnexion de Cu dans la microélectronique. De diverses techniques ont été explorées dans la caractérisation qualitative et quantitative de la diffusion de Cu dans TaN. Par exemple, l'étude de résistance de feuille de Cu/TaN/Si a été faite après le divers recuit de la température. Les résultats prouvent que TaN peut se tenir jusqu'au recuit 800°C sans Cu traversant [18].

Le nitrure de tantale à la corrosion supérieure et la résistance à l'usure et sa dureté est plus haut que celle de l'étain. Les propriétés biomédicales des couches minces de nitrure de tantale synthétisées par le magnétron réactif pulvérisant ont été étudiées et on lui a montré que la nitrure de tantale est un excellent matériel pour la fabrication des valves de cœur artificiel commerciales par rapport à l'étain, basée sur la compatibilité de sang des films de nitrure de tantale, comme évalué par des tests d'adhérence de mesure de temps de coagulation et de plaquette[19]. Aussi les couches de nitrure de tantale sont employées en tant que revêtements de protection sur l'acier dû à leurs excellentes propriétés d'usage [20]. La majeure partie du travail sur TaN a été effectuée sur leur application dans les résistances à couche mince et les barrières de diffusion. Très peu travail a été fait sur leur application dans les enduits résistants à l'usure dure.

### **I.3.2. Techniques de dépôt de la couche mince de nitrure de tantale :**

Des films TaN poly cristallins ont été déposés par une série de techniques : déposition en phase vapeur métallo-organique, radiofréquence et DC pulvérisant, et plasma ionisé en métal [21]. La majeure partie du besoin de ces méthodes de dépôt de répondre à des exigences aime la bonne qualité de film, la stabilité et les propriétés désirées, appropriées à l'application pratique, au coût bas et à favorable à l'environnement. Comme précédemment mentionné, TaN existe dans divers stable et les phases métastables, les propriétés structurales et électriques des films TaN poly-cristallins varient beaucoup avec différentes techniques de dépôt. Ces films sont généralement développés par des techniques de déposition en phase vapeur physique [22-24].

Les méthodes de PVD sont utilisées généralement dans la fabrication des enduits de la couche mince. Les méthodes de PVD incluent l'évaporation, pulvérisent le dépôt, le dépôt cathodique d'arc et le dépôt de laser pulsé. Dans toutes les méthodes de PVD, les espèces, les atomes ou les molécules constitutifs sont produits par évaporation d'une source pleine ou en employant les ions gazeux énergiques dans le plasma pour frapper au loin, ou pulvériser les atomes d'une cible de source. Ces atomes voyagent par un vide de phase gazeuse de pression très basse, empiètent sur le substrat et condensent finalement sur la surface pour former le film. Dans la pulvérisation réactive, des espèces est pulvérisées en présence d'un gaz réactif (comme le  $N_2$ ) et un composé est formé et déposé [25].

***Bibliographie.***

- [1]. Liu, X., et al., Effect of deposition and annealing temperature on mechanical properties of TaN film. *Applied Surface Science*, 2011. 258(3): p. 1033-1037.
- [2]. E.Bemporad, C. Pecchio, S. De Rossi, F. Carassiti, Characterization and hardness modelling of alternate TiN/TiCN multilayer cathodic arc PVD coating on tool steel. *Surface and Coatings Technology*, 2001. 146–147: p. 363–370.
- [3]. C. Gautier, H. Moussaoui, F. Elstner, J. Machet, Comparative study of mechanical and structural properties of CrN films deposited by d.c. magnetron sputtering and vacuum arc evaporation. *Surface and Coatings Technology*, 1996. 86-87: p. 254–262.
- [4]. Riekkinen, T., et al., *Reactive sputter deposition and properties of Ta<sub>x</sub>N thin films*. *Microelectronic Engineering*, 2002. 64(1-4): p. 289-297.
- [5]. Zeman, P., J. Musil, and R. Daniel, *High-temperature oxidation resistance of Ta-Si-N films with a high Si content*. *Surface & Coatings Technology*, 2006. 200(12-13): p. 4091-4096.
- [6]. Zeman, H., J. Musil, and P. Zeman, *Physical and mechanical properties of sputtered Ta-Si-N films with a high ( $\geq 40$  at %) content of Si*. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2004. 22(3): p. 646-649. [8]. Zeman, P., J. Musil, and R. Daniel, *High-temperature oxidation resistance of Ta-Si-N films with a high Si content*. *Surface & Coatings Technology*, 2006. 200(12-13): p. 4091-4096.
- [7]. B. Bushan, B.K. Gupta, *Handbook of Tribology*, McGraw Hill, New York, 1991. p. 57.
- [8]. S.K. Kim, B.C. Cha, *Deposition of tantalum nitride thin films by D.C. magnetron sputtering*. *Thin Solid Films*, 2005. 475: p. 202–207.
- [9]. Y.X. Leng, H. Sun, P. Yang, J.Y. Chen, J. Wang, G.J. Wan, N. Huang, X.B. Tian, L.P. Wang, P.K. Chu, *Biomedical properties of tantalum nitride films synthesized by reactive magnetron sputtering*. *Thin Solid Films*, 2001. 398–399: p. 471–475.
- [10]. D. Bernoulli, U. Müller, M. Schwarzenberger, R. Hauert, R. Spolenak, *Magnetron sputter deposited tantalum and tantalum nitride thin films: An analysis of phase, hardness and composition*. *Thin Solid Films*, 2013. 548: p. 57–161.
- [11]. Krishna Valleti, A Subrahmanyam, Srikant V Joshi, A R Phani, M Passacantando, S Santucci, *Studies on phase dependent mechanical properties of dc*

*magnetron sputtered TaN thin films: evaluation of super hardness in orthorhombic Ta<sub>4</sub>N phase*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008. 41: p. 045409.

[12]. L. E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, New York, 1971.

[13]. Lee G R, Kim H, Choi H S and Lee J J, *Superhard tantalum-nitride films formed by inductively coupled plasma-assisted sputtering*. Surface & Coatings Technology, 2007. 20: p. 5207–5210.

[14]. M. Lane, R.H. Dauskardt, N. Krishna, I. Hashim, *Adhesion and reliability of copper interconnects with Ta and TaN barrier layers*. Journal of Materials Research, 2000. 15: p. 203-211.

[15]. E. Kolawa, J.S. Chen, J.S. Reid, P.J. Pokela, M.-A. Nicolet, *Tantalum based diffusion barriers in Si/Cu VLSI metallizations*. Journal of Applied Physics, 1991. 70: p. 1369.

[16]. R. Knepper, B. Stevens, S.P. Baker, *Effect of oxygen on the thermomechanical behavior of tantalum thin films during the  $\beta$ - $\alpha$  phase transformation*. Journal of Applied Physics, 2006. 100: p. 123508.

[17]. H.B. Nie, S.Y. Xu, S.J.Wang, L.P. You, Z. Yang, C.K. Ong, J. Li, T.Y.F. Liew, *Structural and electrical properties of tantalum nitride thin films fabricated by using reactive radio-frequency magnetron sputtering*. Applied Physics A: Material Science and Processing, 2001. 73: p. 229- 236.

[18].M. Zhang, B. Yang, J. Chu, T.G. Nieh, *Hardness enhancement in nanocrystalline tantalum thin films*. Scripta Materialia, 2006. 54: p. 1227-1230.

[19]. Ranjana Saha, John A. Barnard, *Effect of structure on the mechanical properties of Ta and Ta(N) thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering*, Journal of Crystal Growth, 1997. 174: p. 495-500.

[20].R.Westergard, M. Bromark, M. Larsson, P. Hedenqvist, S. Hogmark, *Mechanical and tribological characterization of DC magnetron sputtered tantalum nitride thin films*. Surface & Coatings Technology, 1997. 97: p. 779–784.

[21]. Y. K. Lee, K. M. Latt, K. JaeHyung, T. Osipowicz, C. Sher-Yi, and K. Lee, *Comparative analysis and study of ionized metal plasma (IMP)-Cu and chemical vapor deposition (CVD)-Cu on diffusion barrier properties of IMP-TaN on SiO<sub>2</sub>*. Materials Science and Engineering, 2000. 77: p. 282–287.

- [22]. B. O. Johansson, J.E. Sundgren and J. E. Greene, *Growth and properties of single crystal TiN films deposited by reactive magnetron sputtering*. Journal of Vacuum Science and Technology A, 1985. 3: p. 303.
- [23]. Tsai M H and Sun S C, Tsai C E, Chuang S H and Chiu H T, *Comparison of the diffusion barrier properties of chemical vapor deposited TaN and sputtered TaN between Cu and Si*. Journal of Applied Physics, 1996. 79: p. 6932–6938.
- [24]. Zhao X, Magtoto N P and Kelber J A, *Chemical vapor deposition of tantalum nitride with tert-butylimino tris (diethylamino) tantalum and atomic hydrogen*. Thin Solid Films, 2005. 478: p. 188–195
- [25]. Chen X, Frisch H L, Kaloyeros A E, Arkles B and Sullivan J, *Low temperature plasma-assisted chemical vapor deposition of tantalum nitride from tantalum pentabromide for copper metallization*. Journal of Vacuum Science and Technology, 1999. B 17: p. 182–185.

## II.1.Introduction :

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à cette théorie débute obligatoirement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte ("équation à plusieurs corps") qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce "problème à plusieurs corps" en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile.

## II.2.Equation de Schrödinger :

Un cristal est constitué d'un très grand nombre de particules en interaction : Les électrons qui sont des particules légères et les noyaux qui sont beaucoup plus lourds. Définies les positions des électrons par  $r_1, r_2, \dots$  et par  $R_1, R_2, \dots$  celles des noyaux. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \text{ (II-1)}$$

Où  $\mathbf{H}$  : est l'opérateur hamiltonien du cristal

$\Psi$  : sa fonction propre

$E$  : l'énergie propre du système.

L'hamiltonien  $H$  est donné par :

$$H = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{e-n} \text{ (II-2)}$$

Tel que :

$$T_e = -\frac{\hbar}{2m} \sum_i \Delta_i \text{ (II-3)}$$

Est l'énergie cinétique des électrons.

$$T_N = -\frac{\hbar}{2M} \sum_i \Delta_i \quad (\text{II-4})$$

Est l'énergie cinétique des noyaux.

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{4\pi\epsilon |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-5})$$

Interaction répulsive (électron-électron)

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{K,l} U_{K,l} = \frac{1}{2} \sum \frac{Z_K Z_l e}{4\pi\epsilon |\vec{R}_l - \vec{R}_k|} \quad (\text{II-6})$$

Interaction répulsive (noyaux - noyaux )

$$V_{e-N} = \sum U_{iK} = \frac{1}{2} \sum \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{II-7})$$

Interaction attractive (noyaux - électron)

**e** : la charge de l'électron.

**m** : la masse de l'électron.

**M** : masse de noyau.

**r<sub>i</sub>, r<sub>j</sub>** : définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

**R<sub>k</sub>, R<sub>l</sub>** : définissent les positions des noyaux (k) et (l), respectivement.

**Z<sub>k</sub>, Z<sub>l</sub>** : sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (l), respectivement.

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$(T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{e-n})\Psi (r_1, r_2, \dots, R_1, R_2) = E\Psi (r_1, r_2, \dots, R_1, R_2) \quad (\text{II-8})$$

L'équation de Schrödinger (II.1) contient 3(Z+1) N variables, N étant le nombre d'atomes, en posant Z=14, le nombre des variables sera égale  $2 \cdot 10^{24} \approx 10^{24}$  [1]. Il est évident qu'on ne peut pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela revient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité de faire, car la mécanique quantique ne dispose aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Pour trouver

La résolution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, on doit faire des approximations.

### II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique) :

Cette approximation [2] se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé. Par conséquent, on considère que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes fixes. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ( $T_n=0$ ) et l'énergie coulombienne ( $V_{n-n}$ ) due à la répulsion entre noyaux devient une constante. A ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons + M noyaux, à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux. L'hamiltonien ne contient alors que des contributions électroniques et noyaux suivantes :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (\text{II-9})$$

Malgré ces simplifications, la résolution de cette équation reste extrêmement ardue car pour un système à n électrons elle dépend de 3n coordonnées d'espace. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree [3].

### II.2.2. Approximation de Hartree-Fock :

Cette approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron. L'hamiltonien peut alors être écrit comme une somme d'hamiltoniens décrivant un seul électron comme suit :

$$H = \sum H_i \quad (\text{II-10})$$

Avec

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (\text{II-11})$$

Tel que :

$$U_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_k \frac{Z_K e^2}{4\pi\epsilon |r_i - R_k|}$$

est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k).

$R_k$ :est la position fixe des noyaux (k).

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon |r_i - R_j|}$$

est la champ effectif de Hartree.

La fonction d'onde du système électronique entier, quant à elle, a la forme d'un produit de fonctions d'ondes de chacun des électrons, et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons, soit :

$$\psi_e((r_1, r_2 \dots \dots \dots, r_N) = \prod_i \psi(r_i) \text{(II-12)}$$

et

$$E_e = \sum_i E_i \text{(II-13)}$$

Avec

$$H_i \psi_i = E_i \psi_i \text{(II-14)}$$

Le système d'équation (I-12) se résout de manière auto-cohérente. Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron. Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut, Fock[4], a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [4].

$$\Psi_e = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) & \dots & \Psi_1(r_n) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_2(r_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_n(r_1) & \Psi_n(r_2) & \dots & \Psi_n(r_n) \end{bmatrix} \quad (\text{II} - 15)$$

Ou  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est la constante de normalisation.

Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides restent difficile à appliquer [5].

### II.3. La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) décrit un système en considérant la densité  $\rho(r)$  comme la grandeur de base. Ainsi, le problème à  $n$  électrons est étudié dans l'espace de  $\rho(r)$  qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de  $3n$  de la fonction d'onde  $|\psi\rangle$ . Historiquement, les premières idées dans ce sens furent introduites dans les travaux de Thomas [6] et Fermi [7] en 1927. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée sur la base d'une densité électronique homogène. Notons cependant que la DFT a réellement été établie avec les théorèmes fondamentaux exacts de Hohenberg et Kohn en 1964 [8] qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

#### II.3.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn (1964) [9]. Les deux théorèmes sont comme suit :

##### II.3.1.a. Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité des particules  $\rho(r)$  pour un potentiel externe  $V_{ext}(r)$  donné. Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, alors elle détermine aussi de manière unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système. Ainsi, pour un système donné, l'énergie s'écrit comme il suit :

$$E[p(r)] = T_e[p(r)] + V_{ee}[p(r)] + V_{ext}[p(r)] \quad (\text{II-16})$$

$$E[p(r)] = F_{HK}[p(r)] + \int p(\vec{r}) V_{ext}(r) dr \quad (\text{II-17})$$

Avec  $F_{HK} = T_e[p(r)] + V_{ee}[p(r)]$ , qui est la fonctionnelle de Hohenberg – Kohn contenant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle dues à l'interaction répulsive électron-électron.

### II.3.1.b. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Le deuxième théorème fondateur de la DFT s'énonce : « L'énergie atteint son minimum pour la densité réelle. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel ». Ce deuxième théorème découle du fait que, La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E[\rho_0] = \text{Min } E[\rho] \quad (\text{II-18})$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie  $E[\rho]$ , et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

### II.3.2. Les équations de Kohn- Sham :

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière autocohérente. L'équation est donnée par [10] :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{XC} \right] \psi_i(r_i) = \epsilon_i \psi_i \quad (\text{II-19})$$

$\psi_i(\mathbf{r}_i)$ : La fonction d'onde de l'électron  $i$ .

$V_{ion}(\mathbf{r})$  : Le potentiel ionique.

$V_H(\mathbf{r})$  : Le terme de Hartree donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \iint \frac{p(\vec{r}') p(\vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (\text{II-20})$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation  $E_{XC}$  par rapport à la densité :

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[p(r)]}{\delta p(r)} \quad (\text{II-21})$$

Donc les équations de Kohn –Sham peuvent s'écrire sous la forme :

$$H_i \psi_i(r) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{\text{eff}}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II-22})$$

Où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par :

$$V_{\text{eff}} = V_{\text{ext}}(r) + \int \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \rho(r) d\mathbf{r} + V_{XC}(r) \quad (\text{II-23})$$

Les orbitales de K-S sont décrites par l'expression suivante :

$$\psi(\mathbf{K}, r) = \sum_i C_{ij} \varphi_j(\mathbf{K}, r) \quad (\text{II-24})$$

$\varphi_j(\mathbf{K}, r)$ : Sont les fonctions de base.

$C_{ij}$ : Les coefficients de développement.

La résolution de l'équation de Kohn-Sham consiste alors à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice Hamiltonienne  $H$  et de chevauchement  $S$  sont construites, L'équation séculaire est définie comme suit :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II-25})$$

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formule pour  $E[\rho(r)]$  et pour cela, on est obligé de passer par des approximations.

### II.3.3.L'approximation de la densité locale (LDA) :

Pour approximer la fonctionnelle de la densité  $E_{xc}[\rho(r)]$ , Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [11], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr^3 \quad (\text{II-26})$$

Où  $E[\rho(r)]$  est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité  $\rho$  que l'on connaît sa forme.

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II-27})$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA : Local Spin Density Approximation) où l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{XC}$  devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{XC}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] dr^3 \quad (\text{II-28})$$

### II.3.4.L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

L'approximation des gradients [12,13] va plus loin que l'approximation strictement locale de la LDA. Dans l'approximation LDA, le potentiel d'échange-corrélation ne dépend de  $r$  qu'à travers la densité  $\rho(r)$ . Dans l'approximation GGA cette dépendance est aussi bien à travers  $\rho(r)$  que son gradient  $\nabla \rho(r)$ . Ainsi on écrit:

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(r) dr \varepsilon_{xc}[\rho(r), \nabla \rho(r)] \quad (\text{II-29})$$

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA. A titre d'exemple ces dernières tendent à améliorer les énergies totales n [14,15]. Les volumes d'équilibre et les modules d'incompressibilité des métaux de transition sont en meilleur accord avec l'expérience en GGA qu'en LDA, le cas du fer en est un bon exemple, où la structure cubique centrée est la plus stable contrairement aux résultats LDA [16].

### II.3.5. L'auto-coherence dans les calculs :

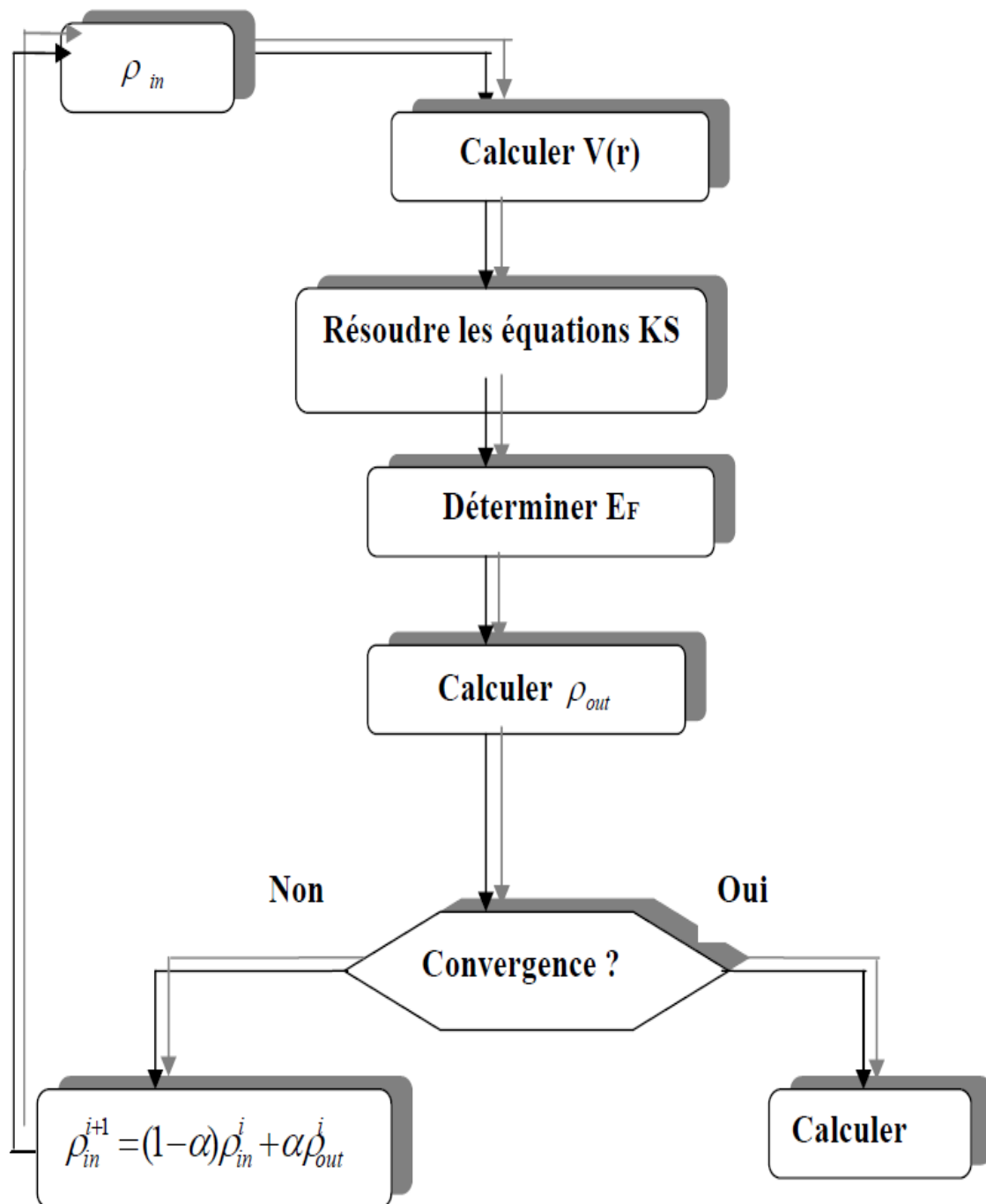
Pour simplifier les calculs, En résolvant les équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Fig. II.1. On commence par une densité d'essai  $\rho_{in}$  pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcul la matrice de Kohn-Sham, et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité  $\rho_{out}$ . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$ . De la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II-30})$$

**i** : représente l'itération.

**$\alpha$**  : Un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.



**FigII.1.**Diagramme de la théorie fonctionnelle de densité (DFT)

## II.4.Méthode de pseudo-potentiel :

Dans le formalisme de la DFT, certaines observables à plusieurs corps peuvent être représentées par des observables dans le problème à une particule, mais il reste l'énorme tâche de manipuler un nombre infini d'électrons sans interaction qui se meuvent dans le potentiel statique d'un nombre infini de noyaux ou d'ions. A ce stade, une fonction d'onde doit être calculée pour chaque électron parmi un nombre infini dans le système. Ce problème peut être surmonté en appliquant le théorème de Bloch à la fonction d'onde électronique. Ce qui va naturellement conduire à utiliser une base d'ondes planes et la technique des points spéciaux dans l'espace réciproque.

### II.4.1. Théorème de Bloch :

Bloch démontra un important théorème [17] qui établit que les solutions de l'équation de Schrödinger pour un potentiel périodique peuvent être mises sous la forme d'un produit d'une onde plane par une fonction  $u_i(\mathbf{r})$  qui a la périodicité du réseau cristallin :

$$\psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad (\text{II-30})$$

Avec :

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II-31})$$

$\vec{R}$  est le vecteur d'onde,  $i$  est l'indice de bande,  $\vec{R}$  est le vecteur du réseau direct.

Pour la fonction  $u_i(\vec{r})$  on peut toujours écrire :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{iG} \exp(i\vec{G}\vec{r}) \quad (\text{II-32})$$

Où  $\vec{G}$  est un vecteur du réseau réciproque défini par  $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m$  ( $m$  est un entier).

En remplaçant  $u_i(\vec{r})$  par son expression, la fonction d'onde peut être mise sous la forme d'une somme d'ondes planes :

$$\psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (\text{II-33})$$

Les états électroniques sont permis seulement à un ensemble de points  $\mathbf{k}$  déterminé par les conditions aux limites. Le nombre infini d'électrons dans le solide est pris en compte par un nombre infini de points  $\mathbf{k}$ , et seulement un nombre fini d'états électroniques sont occupés à chaque point  $\mathbf{k}$ . Les états occupés à chaque point  $\mathbf{k}$  contribuent dans le calcul de la densité  $n(\mathbf{r})$  et par suite du potentiel électronique et de

l'énergie totale. A cause du nombre infini de points  $\mathbf{k}$ , un nombre infini de calculs est nécessaire pour obtenir ces derniers ( $n(\mathbf{r})$ ,  $V(\mathbf{r})$  et  $E$ ).

Les fonctions d'ondes sont identiques à des points  $\mathbf{k}$  identiques, et par conséquent, il est possible de représenter les fonctions d'onde électroniques dans une région de l'espace  $\mathbf{k}$  par une fonction d'onde en un seul point  $\mathbf{k}$ . Dans ce cas, le calcul du potentiel électronique, et par suite l'énergie du solide demande la détermination des états électroniques à un nombre fini de points  $\mathbf{k}$ .

Plusieurs méthodes ont été proposées pour avoir une bonne approximation du potentiel électronique et d'énergie totale, en calculant les états électroniques seulement à un petit nombre de points spéciaux  $\mathbf{k}$  dans la zone de Brillouin. Suite à l'insuffisance de points  $\mathbf{k}$ , l'erreur commise dans le calcul de l'énergie totale peut être réduite à l'aide de l'utilisation d'un ensemble dense de points  $\mathbf{k}$ .

#### II.4.2. Une base d'onde plane et sa troncature :

Suite au théorème de *Bloch*, la fonction d'onde en chaque point  $\mathbf{k}$  peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. En principe pour bien représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients  $C_{i, \vec{K} + \vec{G}}$  pour les ondes planes de petite énergie cinétique

$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{K} + \vec{G}|^2$  sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique [18]. En conséquence, la base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique "cut-off energy"  $E_{cut}$ . La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique. En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix de  $E_{cut}$  détermine le degré d'exactitude du calcul. La représentation de la fonction d'onde dans une base d'onde plane, présente deux problèmes majeurs, même avec l'utilisation de l'énergie critique. Premièrement, les calculs deviennent de plus en plus coûteux (en temps) au fur et à mesure que la taille des atomes augmente.

Deuxièmement, le fait que les orbitales de *Kohn-Sham* doivent être orthogonales entre elles, induit une augmentation importante de l'énergie cinétique maximale. Dans ce cadre, certains éléments du tableau périodique vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calculs extrêmement importants. Le

premier problème peut être évité en utilisant l'approximation du cœur gelé "Frozenscore approximation", et le deuxième peut être limité par l'utilisation de la méthode du pseudopotentiel.

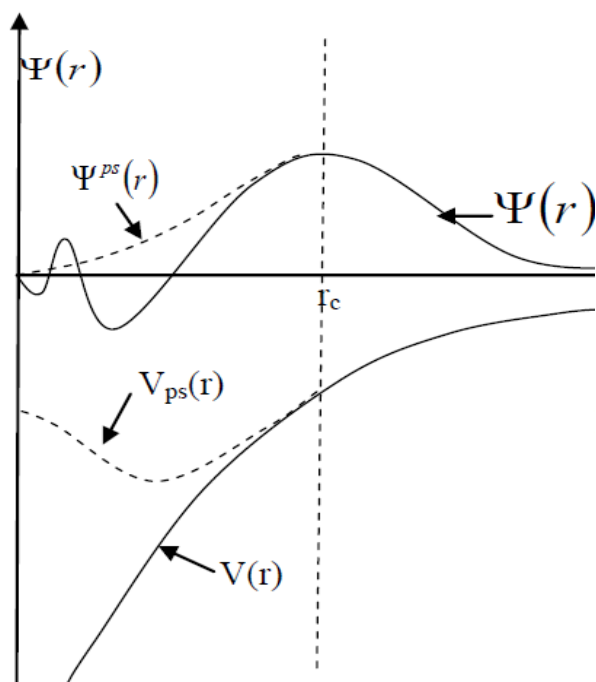
### II.4.3.L'approximation du cœur gelé :

En physique du solide, il est bien connu que la plupart des propriétés physiques et chimiques des solides dépendent beaucoup plus des électrons de valence que de ceux du cœur. D'autre part, les électrons de cœur ne participent pas directement dans les liaisons chimiques, et ils sont peu affectés par les modifications de l'environnement atomique. Alors il est raisonnable d'approximer la configuration de ces électrons de cœur dans le solide à celle d'un atome isolé. Cette considération permet alors de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : **c'est l'approximation du cœur gelé [19]**. Avec cette approximation, le traitement des électrons de cœur est considéré comme résolu, et l'étude est limitée maintenant à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons de cœur. Ainsi tous les systèmes peuvent être traités de manière similaire, quel que soit le nombre d'électrons des espèces en présence.

### II.4.4.Le pseudopotentiel :

L'emploi du pseudopotentiel dans le formalisme de la **DFT** a prouvé à démontré son efficacité ces dernières années, dans les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamental du solide. L'idée de base de la méthode du pseudopotentiel est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physiques. Le concept de base du pseudopotentiel est l'approximation du cœur gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine.

En pratique, les fonctions d'onde  $\psi(r)$  représentant les électrons de valence sont remplacés par des pseudo-fonctions d'onde  $\psi^{ps}(r)$  (figure (2.1)). L'égalité  $\psi^{ps}(r) = \psi(r)$  est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon  $r_c$  autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de  $\psi^{ps}(r)$  est choisie de manière à supprimer les noeuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [20].



**Fig II.2.** Pseudisation des fonction d'onde des électrons de valence et du potentiel  
(Illustration tirée de la fréquence [20])

Ces pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues offrent l'avantage d'être représentées dans l'espace de Fourier par un nombre très réduit d'ondes planes, et cela réduit considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La forme du pseudopotential est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [21]. L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend : l'interaction coulombienne des électrons de valence avec les noyaux écrantés par les électrons de cœur, la répulsion cœur-valence due au principe de Pauli et le phénomène de corrélation d'échange. Cette dernière est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudopotential [20]. Le rayon  $r_c$  est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudopotential seront lisses [21]. La figure (2-1) illustre la «pseudisation» des fonctions d'onde et du potentiel.

### II.4.5.Pseudopotentiel à norme conservée :

L'efficacité du pseudopotentiel a évolué considérablement et cette évolution a été motivée par les objectifs suivants :

- Le pseudopotentiel doit être le plus doux possible, ce qui signifie qu'il doit permettre de représenter la pseudofonction d'onde en utilisant le plus petit nombre d'ondes planes possible.
- Il doit être le plus transférable possible, c'est-à-dire le pseudopotentiel généré pour une configuration atomique doit reproduire exactement d'autres configurations, ce qui assure que les résultats dans un solide, où le potentiel cristallin est nécessairement différent de celui d'un seul atome, vont être acceptables.
- La densité de charge construite en utilisant la pseudo-fonction doit reproduire la densité de charge de valence construite en utilisant la fonction d'onde réelle avec une grande exactitude.

En 1979 HAMANN, SCHLUTER et CHIANG (H-S-C) [22] ont conduit à une révolution dans ce champ lorsqu'ils ont proposé une méthode d'extraction des pseudopotentiels à partir des principes de base de calcul pour les atomes. La méthode de H-S-C exige à la base que, pour une configuration particulière de référence, les résultats fournis par la méthode du pseudopotentiel soient en accord avec ceux du calcul faisant intervenir tous les électrons, non seulement pour les valeurs propres de valence, mais aussi pour les fonctions d'onde de valence au-delà de la région de cœur, et que la charge contenue dans la région de cœur doit converger identiquement vers la charge réelle dans cette région, pour cette raison ce type de pseudopotentiel est dit à **norme conservée**. Cette dernière condition semble essentielle pour obtenir un pseudopotentiel de grande qualité. Avec le concept de conservation de la norme, le pseudo fonction d'onde est construit de telle sorte qu'elle soit égale à la fonction d'onde et le pseudopotentiel est construit de telle sorte qu'il soit égal au potentiel à l'extérieur du rayon  $r_c$  autour de l'atome. A l'intérieur de  $r_c$  la pseudo-fonction et la fonction d'onde de valence sont différentes mais leurs normes sont conditionnées pour être identiques.

## II.6.Code de calculs : ABINIT

### II.6.1.Le cadre théorique :

Le code ABINIT est principalement basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (*DFT*) [23, 24]. Pour étudier la structure électronique, les fonctions de réponse, tel les propriétés des vibrations, propriétés diélectriques ou piézo-électriques, des versions spécialisées de la *DFT* ainsi que la théorie des perturbations Fonctionnelle de la Densité [25-29] a été mis en place, offrant une efficacité et une facilité d'utilisation. (Voir l'article de revue 30). Ces deux aspects constituent le point fort de l'*ABINIT*. Toutefois, pour certaines propriétés électroniques, en particulier de la prédiction des bandes interdites électroniques (et le caractère métallique ou isolante), *DFT* est notoirement peu fiables. En *ABINIT*, ces propriétés électroniques peuvent être calculées avec précision grâce à une mise en oeuvre de la théorie de perturbation à N corps, le soi-disant «approximation *GW*» [31].

DensityFunctionalTheory, qui est en principe exacte, doit être approchée pour permettre à la mise en application de *DFT*. Différentes approximations à la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation ont été mises en oeuvre, y compris les différentes saveurs de l'approximation de densité locale et approximation du gradient généralisée (voir la section précédente III.4.2). Avec de telles approximations, les longueurs de liaison et les angles sont généralement prédit à quelques pour cent près.

*ABINIT* est basée sur un développement sur des ondes planes des fonctions d'onde électroniques, avec une représentation du système périodique dans une cellule, dans des conditions limites périodiques (Bloch). Cette représentation est particulièrement adaptée pour les études de cristal : La zone est considérée comme la cellule de l'unité primitive. Prendre une cellule non primitif (ou super-cellule) permet l'étude des systèmes dans lesquels la symétrie de translation est réduite. Ainsi, on peut s'adresser à des défauts cristallins, les interfaces et, dès que les systèmes images dans les super-cellules voisins sont suffisamment éloignés les uns des autres, des surfaces ou des systèmes placés dans le vide.

Pour donner une idée de la taille des systèmes autorisés (qu'on peut calculer), mentionnons que l'*ABINIT* a été utilisé pour des tests allant jusqu'à 250 atomes, alors que la plupart des routines *ABINIT DFT* ne dépasse pas 50 atomes, et même, dans le cas des études les plus exigeantes (*GW* par exemple), pas même un dizaines d'atomes. Pseudopotentiel (section III.4.4) permettent d'éliminer le traitement explicite des électrons de cœur, et de se concentrer sur la formation des liaisons et des propriétés de réponse des électrons de valence. *ABINIT* possède une vaste bibliothèque des pseudopotentielsnormeconservés, pour toute la table périodique. Récemment, la technique des ondes projetées et augmentée (ProjectedAugementedWaves*PAW*) [32] a été mise en œuvre. Métaux ainsi que les isolants peuvent être facilement étudiées : des grilles, de vecteurs d'onde sont nécessaires échantillonnerles contributions électroniques à la densité dans la zone de Brillouin, sont générés automatiquement. Pour les métaux, les différents systèmes de smearing(maculage) permettent de maintenir le nombre de vecteurs d'onde raisonnablement petit. Le magnétisme est correctement traitée : ferromagnétique ainsi que des antiferromagnétiques sont aussi accessibles que les non-magnétiques. Les calculs  $\gamma$  compris couplage spin-orbite et non colinéaire magnétisme sont également possibles.

### II.6.2.Géométrie atomique :

Pour une géométrie donnée, *ABINIT* est capable de calculer analytiquement les forces sur les atomes et les contraintes sur la cellule. Ces informations doivent permettre de démarrer une optimisation de la position atomique et les paramètres de maille élémentaire : des nouvelles géométries d'essai sont générées, dont les forces et les contraintes correspondantes sont évaluées. Basé sur la répétition de cette étape de base, différents algorithmes sont disponibles pour optimiser la géométrie [33]. Après quelques itérations quelques dizaines, en général, les exigences sur les forces et les contraintes résiduelles, telles que définies par les utilisateurs, sont remplies, et la géométrie est considéré comme convergée. Tel que mentionné précédemment, la précision typique sur les paramètres géométriques tels est de l'ordre de quelques pour cent. Dans certains cas, l'utilisateur est intéressé par la dynamique classique de son système :*ABINIT* peut compter sur un thermostat de Noseé pour échantillonner l'ensemble canonique et simuler le comportement du système à des températures différentes (état liquide, la génération de l'état amorphe. . .). Parfois, l'utilisateur

voudra explorer l'espace de très grand nombre de configurations atomiques possibles (y compris les grands réarrangements atomiques). La dynamique de Langevin fournit une méthodologie intéressante pour de telles études [33].

Dans le traitement de l'état cristallin, symétries jouent un rôle important. En *ABINIT*, une base de données des groupes de l'espace (230 Fedorov) et les 1191 (Shubnikov) groupes magnétiques a été mis en place. Grace à cette base de données, les différentes opérations peuvent être réalisées : la reconstruction des coordonnées atomiques de la cellule complète primitive de sa partie irréductible, l'identification du groupe d'espace si les coordonnées atomiques sont fournis, la détermination automatique des opérations de symétrie. Cette base de données suit les conventions utilisées dans les Tables Internationales de Cristallographie.

### II.6.3. Propriétés électroniques :

Densités de charges électroniques sont un résultat de base de la *DFT*. Dans l'*ABINIT*, en raison de l'utilisation de pseudopotentiel, porte sur une densité de charge de valence, les électrons étant supposé noyau gelé. Dans les régions interstitielles ou de liaison, une telle densité de charge est tout à fait exact, tout proche du noyau, les modifications dues à des pseudopotentiel ne doit pas être oublié.

Comme déjà mentionné, l'utilisation de la *DFT* pour prédire la structure de bande est discutable, et doit donc être limitée à des analyses qualitatives. Ceci est particulièrement important pour l'étude du comportement métallique / isolant, soit la prédiction quantitative de la bande interdite (le soi-disant « Problème de gap » de *DFT*). La méthodologie *GW* [32], au contraire, est généralement en mesure de parvenir à une description très satisfaisante de la structure de bande et leurs largeurs de gap, avec écart type inférieur à 0,2 eV par rapport aux données expérimentales. Un calcul *GW* doit être effectuée pour une géométrie fixe (de préférence celui optimisé, ou l'expérimental), après un calcul *DFT* a déjà été effectuée (*DFT* fonctions d'onde électroniques sont nécessaires). Autres propriétés électroniques sont disponibles : *DOS*, sa projection sur les états atomiques.

**Bibliographie.**

- [1].L.H.Thomas,Pro. Combridge Philos. Soc. 23,542 (1927).
- [2].N.W. Ashcroft,and N. d. Mermin .solid state Physic Ed. Holt, Rene hart and Winston hiladelphia, (1976).Université Bordeaux I École Doctorale des Sciences Chimiques 2009.
- [3]. P. Kireev, La physique des semiconducteurs, 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [4].O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [5].V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [6].N.Richard, CEA/DAM-Direction Ile de France (2002).
- [7]. L. H. Thomas. Proc. Camb. Philos. Soc. **23**, 542 (1927).
- [8]. E. Fermi, Z. Phys. **48**, 73 (1928).
- [9]. P. Hohenberg and W.Kohn, Phys. Rev **136**, 864 (1964).
- [10].P. Hohenberg , W. Kohn, Phys. Rev. B 136,864 (1964).
- [11]. W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [12].L.J.Sham, W.Kohn, Phys.Rev 145, 561 (1966).
- [13]. J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett**55**, 1665 (1985).
- [14]. J. P. Perdew, Physica B **172**, 1 (1991).
- [15].P. P Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671(1992).
- [16]. J.P. P Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **48**, 4978 (1993).
- [17].P.Bagno, O. Jepsen, and O. Gunnarsson. *Phys. Rev B***40**,1997 (1989).
- [18]. Djemia P., Dugautier C., Chauveau T., Dogheche E., De Barros M.I., Vandebulcke L., “Mechanical properties of diamond films: a comparative study of polycrystalline and smooth fine-grained diamonds by Brillouin Light Scattering”, *J. Appl. Phys.*, vol. 90, n° 8 2001, p. 3771-3779.
- [19]. Djemia P., Roussigné Y., Dirras G. F., Jackson K. M., « Elastic Properties properties of  $\square$ - SiC films by Brillouin Light Scattering », *J. Appl. Phys.*, vol. 95, 2004, n° 2, p. 2324-2330.
- [20]. D. Chaussende, F. Mercier, A. Boule, F. Conchon, M. Soueidan, G. Ferro, A. Mantzari, A. Andreadou, E.K. Polychroniadis, C. Balloud, S. Juillaguet, J. Camassel,

M. Pons, “*Prospects for 3C-SiC bulk crystal growth*”, Journal of Crystal Growth vol.310, Issue 5, (2008), pp. 976-981

[21]. D. Chaussende, F. Baillet, L. Charpentier, E. Pernot, M. Pons, R. Madar, “Continuous Feed Physical Vapor Transport (CF-PVT) : Toward high purity and long boule growth of SiC” Journal of the Electrochemical Society, 150(10) (2003) 653-657

[22]. Djemia P., Diffusion Brillouin dans des couches et multicouches ultraminces : Influences de la microstructure et des interfaces dans quelques systèmes représentatifs (CuxMo1-x, Mo/Ni, Permalloy/Alumine, Co/Cu), Thèse de doctorat, Université Paris Nord, 1998.

[23]. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).

[24]. W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).

[25]. Baroni S., Giannozzi P., Testa A., *Phys. Rev. Lett.* **58** 1861 (1987).

[26]. Gonze, X., Allan, D. C., Teter, M. P., *Phys. Rev. Lett.* **68** 3603 (1992).

[27]. Gonze, X., *Phys. Rev. B* **55**, 10337 (1997).

[28]. Gonze, X., Lee C., *Phys. Rev. B* **55**, 10355 (1997).

[29]. Baroni S., de Gironcoli S., D. Corso A., Giannozzi P., *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515 (2001).

[30]. Gonze X., Rignanese G.-M., Caracas, R., *Z. Kristallogr.* **220**, 458 (2005).

[31]. Aulbur, W. G., Jonsson, L., Wilkins, J. W., *Solid State Physics* **54**, 1 (2000).

[32]. Blöchl, P. E., *Phys. Rev. B* **50** 17953 (1994).

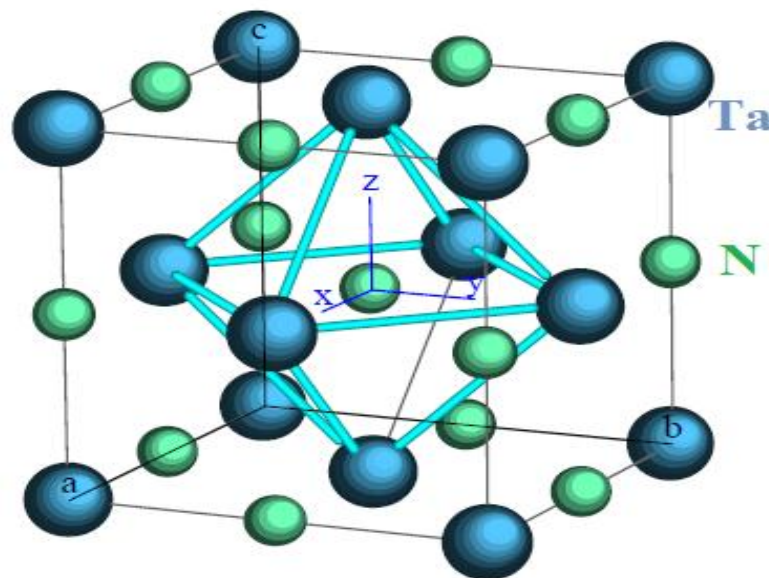
[33]. Gonze, X.; Beuken, J.-M., Caracas, R., Detraux, F., Fuchs, M., Rignanese, G.-M.; Sindic, L., Verstraete, M., Zerah, G., Jollet, F., Torrent, M., Roy, A., Mikami, M., Ghosez, Ph., Raty, J.-Y., Allan, D. C., *Comput. Materials Science* **25**, 478 (2002).

### III.1.Introduction :

Dans ce chapitre, nous discutons et présentons les résultats de nos calculs telles que les propriétés structurales, électroniques, dans le cadre de la DFT (DensityFunctionalTheory). Les calculs ont été réalisés par le code ABINIT.

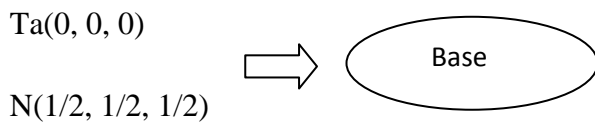
### III.2. Détails de calcul :

Nos calculs ab initio ont été effectués à l'aide de la DFT en utilisant le code ABINIT nous avons utilisé la forme de pseudopotentiel à conservation de norme transférable proposée par Troullier et Martins, Le potentiel d'échange et corrélation est traité par l'approximation de gradient généralisé (*GGA*) et l'approximation de la densité locale (*LDA*), la maille des point k spéciaux utilisée est  $(10 \times 10 \times 10)$ . Le calcul de l'énergie totale est obtenu à partir d'un calcul d'optimisation de l'équation de *Murnaghan* à fin d'obtenir le paramètre de maille, le module de compression et la dérivée de la pression. Les densités d'états sont aussi calculé pour détermine la nature de liaison chimique

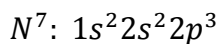
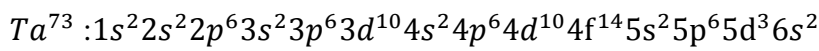


**Figure III-1:** Structure cristalline de type NaCl de TaN.

La maille conventionnel contient deux atomes occupant les postions suivantes :



La configuration électronique suivante :



### III.3. Propriétés structurales :

La détermination des propriétés structurales est le premier pas important précédant l'obtention par calcul des propriétés physiques d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique. De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant certaines approximations telles que celles de la densité locale

(LDA) et du gradient généralisée (GGA). Dans le but de déterminer les propriétés de l'équilibre tel que le paramètre du Réseau  $a_{th}$ , le module de compressibilité  $B$  et sa  $B'$  par rapport à la pression, on a effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau « a » au voisinage du paramètre expérimentale  $a_0$ , ensuite on a interpolé ces valeurs à une équation d'état de Murnaghan [1] donnée par :

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

$E_0$  et  $V_0$  sont l'énergie et le volume d'équilibre,  $B$  et  $B'$  sont le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression.

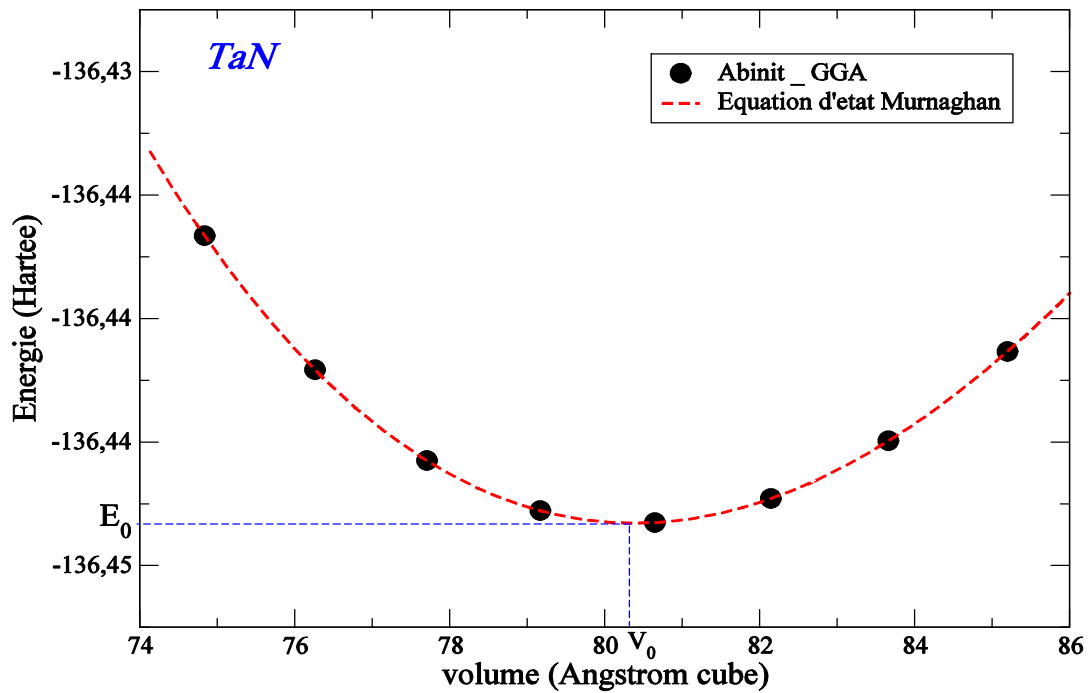
$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{III-2}$$

Les grandeurs structurales à l'équilibre à savoir le paramètre du réseau ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivée ( $B'$ ) calculées à l'aide des deux approximations la LDA et la GGA sont données dans le tableau III.1 :

**Tableau III.1** : le paramètre du réseau d'équilibre, le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$  pour leTaN.

	GGA	LDA	Expérimentale
$a$ ( $\text{\AA}$ )	4.316	4.372	4.33 [2]
			4.385 [3]
$B$ (GPa)	345.36	372.54	329 [4]
			375[5]
$B'$	4.049	4.341	-

- le paramètre de maille, le module de compressibilité  $B$  et ils sont bon accord avec l'expérimentale.
- Le paramètre du réseau d'équilibre  $a_0$  est donné par le minimum de la courbe de L'énergie totale  $E_{tot}$  en fonction du volume Fig.III.2 Fig. III.3



**Figure.III.2** :Energie total en fonction du volume du TaN dans l'approximation GGA

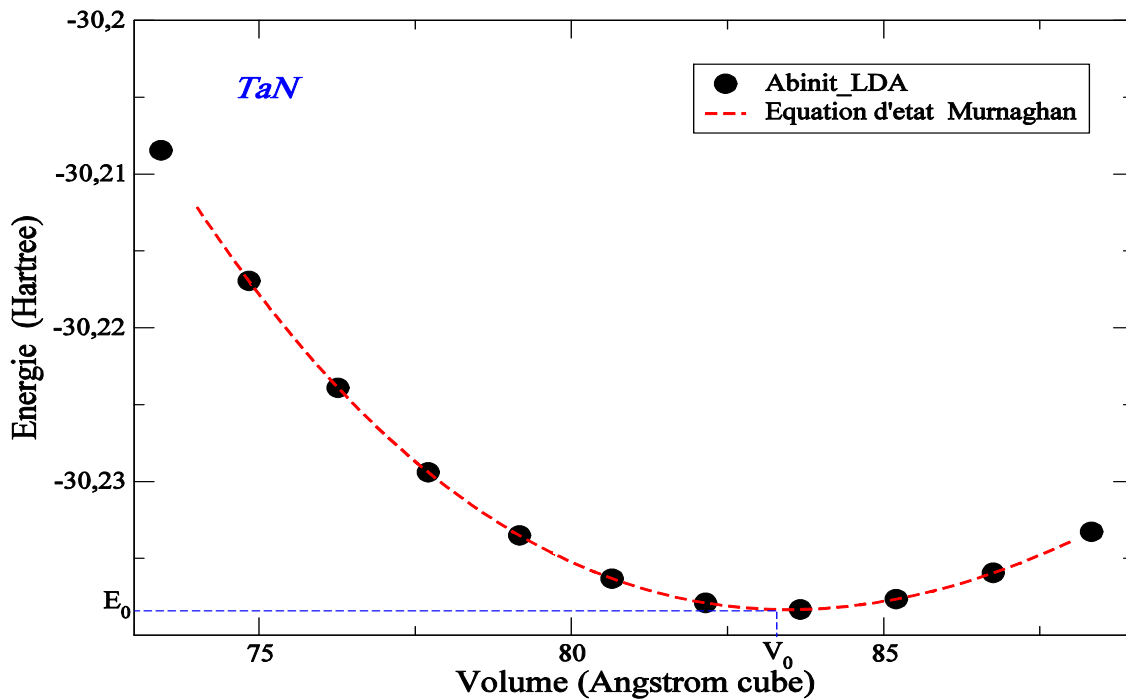


Figure. III.3 : Energie totale en fonction du volume du TaN dans l'approximation LDA

### III.4. Les propriétés électroniques :

#### III.4.1. Densité d'états (DOS) :

Sur la figure III.4, figure III.5, figure III.6 représente est les densités d'états (DOS) totale et partielle de  $TaN$  stœchiométrique. Les courbes de densités d'états électroniques se distinguent par deux régions de part et d'autre d'un niveau de Fermi  $E_F$ ; elles sont représentées entre -20 et +10 eV. La courbe de densité d'états (DOS) du composé stœchiométrique est dominée par trois structures : la première centrée autour de -18 eV, en dessous de  $E_F$ , correspond aux états électroniques de type  $2s$  de l'azote ( $N2s$ ) en présence d'une faible densité d'états de type  $3d$  de Tantale ( $Ta3d$ ) ; la deuxième, a deux sous structures centrées à environ -12 eV et 10 eV, correspond aux états électroniques de type «  $p$  » de l'azote, et s'étale. Quand à la troisième, elle est en très grande majorité due aux états électroniques de type  $3d$  de  $Ta$ ; et correspond aux états électroniques occupés ( $<E_F$ ) et inoccupés ( $>E_F$ ) et compte une densité d'états à  $E_F$  en majorité due aux électrons  $3d$  de  $Ta$  et une faible densité d'états électronique de type  $N2p$ . On remarque qu'au dessus de  $E_F$  existe une densité d'états non négligeable due aux états électroniques de type  $N2p$ .

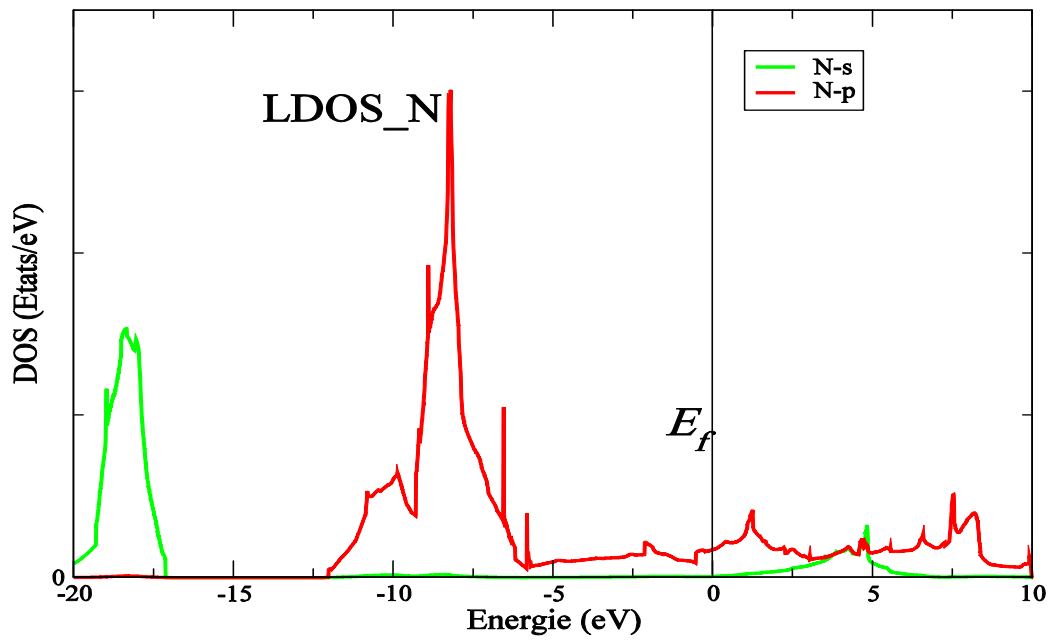


Figure.III.4 : La densité d'état partiel de l'Azote

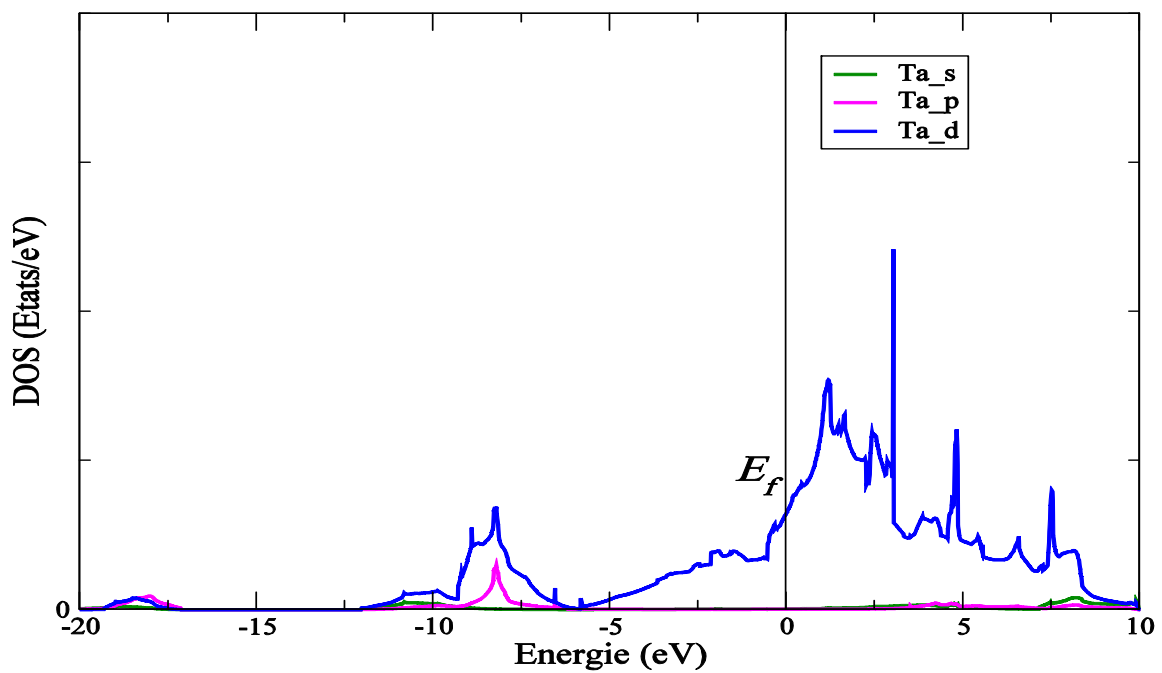
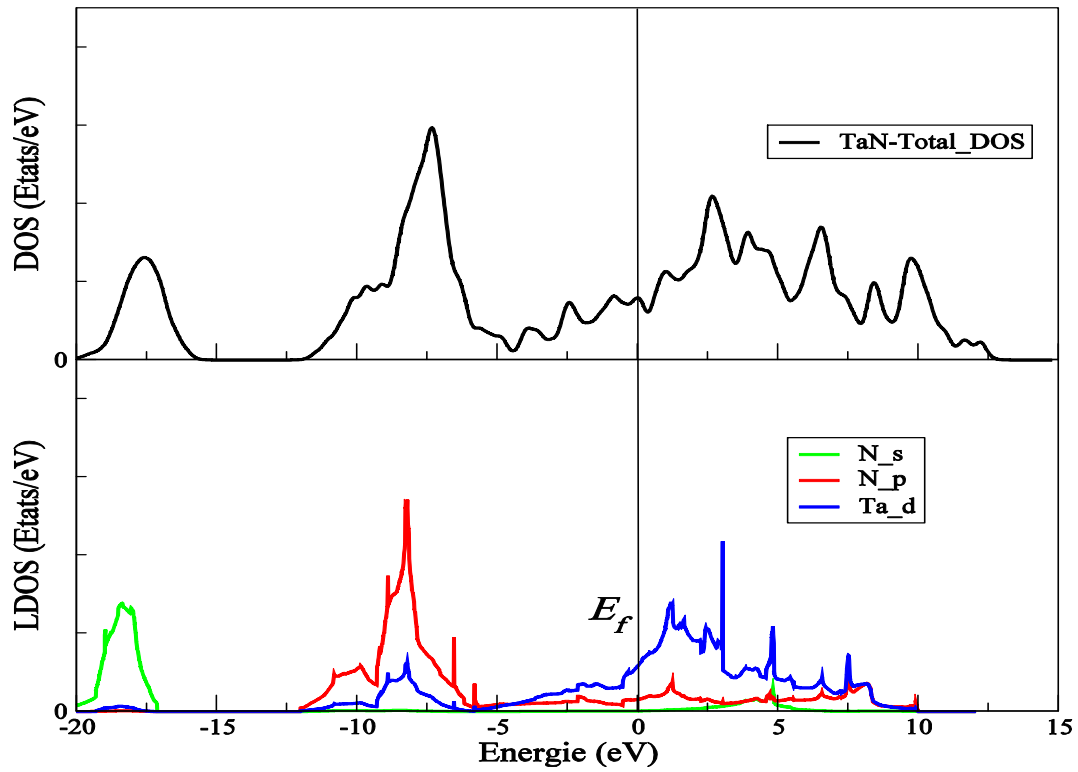


Figure.III.5 : La densité d'état partiel de Tantale



**Figure.III.6** :La densité d'état totale de TaN

Dans la figure III.6, on montre la densité d'état ( $DOS$ ) totale de  $TaN$  la  $DOS$  partiel associée aux orbitales  $3d$  de  $Ta$  et  $2p$  de  $N$ . On constate que les états occupés sont essentiellement les orbitales  $2p$  de  $N$  et les états vides sont les orbitales  $3d$  de  $Ta$ . Le Niveau de Fermi se trouve entre ses deux états (pseudogap) à  $-5 eV$  au-dessous des orbitales  $d$  de  $Ta$  et à  $10 eV$  au-dessus de  $2p$  de  $N$ .

***Bibliographie.***

- [1] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 30, 244 (1944).
- [2] P. Villars and L. D. Calvet, *Pearson's A Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, American Society for Metals, Metals Park, OH, (1985).
- [3] C. Stampf, W. Mannstadt, R. Asahi and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B.* **63** 155106 (2001).
- [4] X. Chen, V. V. Struzhkin, S. Kung, H.-K. Mao, R. J. Hemley, A. N. Cristensen, *Phys. Rev. B* **70**, 014501 (2004).
- [5] C. Stampf, W. Mannstadt, R. Asahi and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B.* **63** 155106 (2001).

### *Conclusion générale*

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales (le paramètre de maille, le module de compression), les propriétés électroniques (densité d'états et partielle).

Dans le cadre de la fonctionnelle de densité (*DFT*) nous avons mené notre travail en utilisant le pseudopotentiel de Troullier Martin. Les effets d'échange-corrélation quant à eux étant traités dans le cadre des deux approximations largement utilisées : L'approximation de la densité locale (*LDA*) et l'approximation généralisée du gradient (*GGA*), implémentée dans le code *ABINIT*. Le premier objectif de ce travail consistait à étudier les propriétés structurales telles que la constante de réseau, le module de rigidité, et les propriétés électroniques (la densité d'états).

Ainsi, pour les propriétés structurales, les valeurs calculées des paramètres de réseau d'équilibre, des modules de compressibilité et leurs premières dérivées sont trouvés en bon accord avec ceux calculés par l'expérience et d'autres travaux théoriques. Ensuite, les grandeurs que nous avons calculées figurent les densités d'états nous avons remarqué que les courbes des densités d'états obtenues par la méthode de pseudo potentiel sont presque similaires, Le calcul de la densité d'états totales (*DOS*) et partielles donne une explication détaillée de la contribution des différentes orbitales.

# Liste des figures

Figure I-1 structure cristalline de TaN.....	4
Figure II-1 Diagramme de la théorie fonctionnelle de densité (DFT).....	18
Figure II-2 Pseudisation des fonctions d'onde des électrons de valence et du potentiel (Illustration tirée de la référence [20]).....	22
Figure III-1 Structure cristalline de type NaCl de TaN.....	29
Figure III-2 Energie total en fonction du volume du TaN dans l'approximation GGA.....	31
Figure III-2 Energie total en fonction du volume du TaN dans l'approximation LDA.....	31
Figure III-3 La densité d'état partiel du N.....	33
Figure III-4 La densité d'état partiel de Ta.....	33
Figure III-5 La densité d'état totale de TaN.....	34

# Liste des tableaux

Tableau III-1 : le paramètre du réseau d'équilibre, le module de compressibilité B et sa dérivée $B'$ et de TaN .....	32
--	----

## ملخص :

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية و الالكترونية لسبائك نيتريدالتانتال , الحسابات أجريت في إطار نظرية تابع الكثافة (DFT) باستخدام البرنامج ABINIT وقد استعملنا تقريب كثافة الموضع (LDA) و تقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حساب كمون تبادل-ارتباط بغية حساب الخواص البنيوية (ثابت الشبكة و ثابت الصلادة).النتائج المتحصل عليها تمت مقارنتها مع النتائج التجريبية المتوفرة والتي بدت متوافقة مع بعضها البعض.

لحساب الخصائص الالكترونية (كثافة الحالة) استعملنا تقريب التدرج المعمم , النتائج المتحصل عليها لكثافة الحالة (DOS) قريبة من النتائج العملية.

**الكلمات المفتاحية :** كثافة الحالة DFT, ABINIT,

## Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structureles et électronique de nitrure de tantale. Les calculs effectués dans le cadre d'une densité théorique (DFT) en utilisant le code ABINIT ,nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange pour calculer les propriétés structureles. Les résultats obtenus ont été comparés avec les résultats expérimentaux disponibles et semblaient compatibles entre eux. Pour calculer les propriétés électroniques (densité d'états) nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé, les résultats obtenus pour (DOS) à proximité de résultats pratiques.

**Mots clé :** densité d'états, DFT, ABINIT

## Abstract :

In this work we studied the structural properties and electronic of tantalumnitride, calculations within density functional theory DFT using the ABINIT. We employed the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) for the exchange-correlation potential used structural properties of .The results obtained were compared with experimental results available and that seemed compatible with each.

We have also calculated the electronic properties we used the generalized gradient approximation GGA, the results obtained for (DOS) close to practical results.

**Keywords:** density of states , DFT , ABINIT