

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT de Physique



DOMAINE : Sciences de la matière  
FILIERE : Physique  
OPTION : Sciences des Matériaux

N° : .....

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Par : *HOUILIA HADJER*

Intitulé

**Etude Ab-initio des propriétés structurale et  
mécanique du nitrure de tantale ( $Ta_{1-x}N_x$ )**

Soutenu le 08 /06/2017 devant le jury composé de :

A. Boussandal	MCA Université de M'sila	Président
M. Benhamida	MCB Université de M'sila	Rapporteur
H. Baaziz	Prof Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2016/2017

# **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé au département de physique de l'université de M'sila.*

*Je tiens à remercier Allah qui m'a donné la force de faire ce modeste travail.*

*Je tiens à remercier très vivement **Dr. Monsieur BENHAMIDA***

***Mohamed** pour avoir proposé et dirigé mes travaux de recherche. Ses compétences*

*et ses bonnes directives m'ont aidé à achever ce mémoire de master. Merci aussi pour son attention et ses exigences pendant la période de rédaction du mémoire.*

*Je suis très reconnaissante à, **Sabrina, Khadija et Fatima et Ishaq Aiche** pour leur aide, leur soutien moral et pour tout les bons moments passés en leur compagnie.*

*Mes remerciements vont également à tous Les enseignants de département de physique et département de technologique ainsi tous ceux qui ont participé de*

*loin ou de près pour l'élaboration de ce mémoire.*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail à mes très chers parents : « ben chaaban Louiza » et  
« Moussa ».*

*Je leurs remercie pour leurs sacrifices, leurs patiences, leurs soutien, l'aide et les  
encouragements qui m'ont apporté durant toutes ces années d'étude sans eux,  
je ne serais pas ce que je suis aujourd'hui.*

*Je dédie ce travail également :*

*À mes frères et sœurs: «Soumia», «Yacine», «Karim».*

*À ma grande mère*

*À mes oncles et tantes chacun par son nom.*

*À toute ma famille.*

*À mes amis.*

*À tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à ce travail.*

***HOUILIA Hadjer.***

# Sommaire

Liste des figures.....	i
Liste des tableaux.....	ii
Introduction générale.....	01

## CHAPITRE I

### Les Métaux de transition

I.1. Introduction.....	04
I.2. caractéristique général.....	05
I.3. Les Propriétés des métaux.....	05
I.3.1. Propriétés structurales.....	05
I.3.2. Propriétés physiques.....	06
I.3.4. Propriétés chimiques.....	07
I-4. Les nitrures de métaux de transition binair.....	07
I.4.1. Propriétés structural.....	07
I.4.2. Propriétés thermodynamiques.....	09
I.4.3. Propriétés mécanique.....	09
I.5. Le tantale.....	10
I.5.1. Le nitrure de tantale.....	11
I.5.2. Propriétés structural.....	11
I.5.3. Des couches minces de nitrure des métaux de transition.....	12
I.6. Applications.....	13
I.6.1. Electronique.....	13
I.6.2. Médical et la chirurgical.....	14
<b>Bibliographies.....</b>	<b>15</b>

## CHAPITRE II

### Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

II.1. Introduction.....	19
II.2. Equation de Schrödinger d'un solide cristallin.....	20
II.4. L'approximation de Hartree et de Hartre-Fock.....	22
II.5. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	24
II.6. L'approximation de Thomas-Fermi.....	24
II.7. Le théorème de Hohenberg-Kohn.....	25
II.8. Les équations de Kohn-Sham.....	26

<b>II.9.</b> Approximation de la densité locale (LDA).....	28
<b>II.10.</b> L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	28
<b>II.11.</b> Résolution des équations de Kohn-Sham.....	29
<b>II.12.</b> Méthodes utilisées dans les simulations numériques.....	31
<b>II.12.1.</b> Calculs ab-initio.....	31
<b>II.13.</b> Technique de la super celle .....	31
<b>Bibliographie</b> .....	32

## **CHAPITRE III**

### **Résultats et discussion**

<b>III.1.</b> Introduction.....	34
<b>III.2.</b> Détails de calcul .....	34
<b>III.3.</b> Les propriétés structurales.....	35
<b>III.3.1.</b> Détermination des paramètres structuraux.....	35
Dans le cas structure TaN.....	37
Dans le cas structure Ta <sub>3</sub> N.....	39
Dans le cas structure TaN <sub>3</sub> .....	40
Propriétés mécanique .....	42
<b>Bibliographie</b> .....	44

## *Liste des figures*

**Figure I.1.** Le tableau périodique des métaux de transition.

**Figure I.2** structure Cubique Centre (CC)

**Figure I.3** structure Cubique à Face Centre (CFC)

**Figure I.4** structure de Hexagonal

**Figure I.5** Structure cristalline de type NaCl

**Figure I.6** Anders Gustaf Ekeberg a découvert le tantale en 1802.

**Figure I.7** le métal de Tantale

**Figure I-8** Structure cristalline de type Na Cl (B1)

**Figure I.9** Le tantale entre dans la fabrication de condensateurs électrolytiques.

**Figure I.10** Outils médical, la chirurgie

**Figure III.1.** la Structure cristalline de TaN

**Figure III.2.** la Structure cristalline de Ta<sub>3</sub>N

**Figure III.3.** la Structure cristalline de TaN<sub>3</sub>

**Figure III.4** la variation de l'énergie en fonction du volume du TaN calculée par GGA

**Figure.III.5.** la variation de l'énergie en fonction du volume du TaN<sub>3</sub> calculée par GGA

**Figure.III.6.** la variation de l'énergie en fonction du volume du Ta<sub>3</sub>N calculée par GGA

**Figure.III.7.** la variation de la parameter de réseau du TaN,Ta<sub>3</sub>N,TaN<sub>3</sub>

**Figure.III.8.** la variation de Le module de compression du TaN,Ta<sub>3</sub>N,TaN<sub>3</sub>

# Introduction générale

Physique des matériaux joue un rôle important dans les applications technologiques actuelles ont évolué de telle sorte que dans de nombreux domaines comme Applications médicales, agitation chimique, interfaces scientifiques, biophysique..... et cela est dû à l'importance des métaux dans l'industrie et de la technologie, en particulier après la découverte des métaux de transition (MT). Où est la recherche va à trouver les propriétés électroniques et mécaniques de composant.

Les caractéristiques de ce composé fait d'une importance croissante dans l'industrie et la technologie de pointe qui est intéressant pour beaucoup de la recherche, qui a porté en grande partie sur l'étude de la structure électronique et les propriétés physiques du point spécifique, et la recherche actuelle vise à calculer les propriétés structurales, électroniques et mécanique

Nous avons fait le choix de nous intéresser au tantale dans cette thèse car il est non seulement un des métaux critiques mais il représente une évolution stratégique importante pour les années à venir. Le marché principal du tantale est essentiellement orienté aujourd'hui dans le secteur de l'électronique et notamment pour les condensateurs ; toutefois, l'évolution des technologies a déjà conduit ces dernières années à son utilisation comme barrière à la diffusion du cuivre dans les circuits intégrés ainsi que dans les implants biomédicaux grâce à sa résistance exceptionnelle à la corrosion. Du point de vue de la fin de vie des matériels, le tantale est un métal difficilement recyclable

Dans ce travail et la spécialisation-cadre (**la physique des matériaux**) contribuent à cette nouvelle directive technologique mondiale grâce à notre étude de la structure cristalline des propriétés électroniques d'un composé TaN et déterminer ses magazines d'utilisation en utilisant des méthodes théoriques plus sollicitées dite *méthodes ab-initio* dans le cadre la théorie de la densité fonctionnelle (DFT)

La DFT (densité fonctionnelle théorie) implantée dans ces codes c'est imposée comme meilleur méthode, pour le calcul quantique de la structure électronique de la matière. L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multi

électronique (étude de la structure de la matière par les méthodes traditionnelles), par la densité électronique de charges.

Après cette introduction sur les motivations de ce travail, il convient que le présent mémoire est structuré de la façon suivante :

Dans **1<sup>ere</sup> chapitre** consacré à la présentation par les métaux de transition et des différentes propriétés et aussi étude les nitrures de métaux de transition des applications des nitrures de tantale.

Dans **2<sup>eme</sup> chapitre** J'ai présentée dans ce chapitre la méthodologie qui me servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. En ce qui me concerne, la mise en œuvre est faite à l'aide des codes de calcul ABINIT et La DFT nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans les simulations atomistiques.

Dans **3<sup>eme</sup> chapitre** nous présentons et discutons les résultats de nos calculs Concernant les propriétés structurales.  
Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion et perspectives.

# **CHAPITRE I**

## **Les Métaux de Transition**

## I.1. Introduction

Les métaux de transition sont l'un des éléments métalliques dans les Groupes 3 à 12 la sous-couche d partiellement remplis, dans le Tableau Périodique orbitales décrivent comment les électrons peuvent être organisés autour d'un noyau. Les éléments sont appelés métaux "de transition" parce que la chimie anglaise Charles Bury a utilisé le terme en **1921** pour décrire la série d'éléments de transition qui faisait référence à la transition d'une couche d'électron interne avec un groupe stable de 8 électrons à un avec 18 électrons ou La transition de 18 électrons à 32. (**Voir la Figure I.1**)

Ces métaux se cristallisent en CFC ou HC et forment une grande variété d'oxydes, de carbures, de **nitrides**, ..., très dure. il y existe 38 éléments chimiques.

Ces matériaux ont la nature intéressante avec des caractéristiques physiques typiques des propriétés céramiques et électroniques similaires aux métaux. Possessions leur donner une variété d'applications de matériaux de construction, que ce soit des catalyseurs électroniques, magnétiques, optiques et qui sont examinés en détail dans cette présentation.

Les alliages interstitiels sont formés par l'incorporation de carbone, d'azote et d'oxygène dans les réseaux de premiers métaux de transition pour produire une classe de composés à caractère métallique. La structure cristalline des matériaux est semblable à celle des métaux, les atomes métalliques forment généralement des réseaux fermés. Les composés peuvent maintenant être préparés sous une forme de surface très élevée par un certain nombre de méthodes. Ils ont une excellente activité catalytique dans une grande variété de réactions.

Group→ ↓Period	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo
Lanthanides			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
Actinides			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

Figure I.1. Le tableau périodique des métaux de transition.

## I.2. Caractéristiques générales

Les métaux de transition en générales sont possédés des propriétés intéressantes pour l'industrie. Parmi ces matériaux, les nitrures à base de métaux de transition des groupes **IV (Ti, Zr et Hf)** et **V (V, Nb et Ta)**, occupent une place de choix.

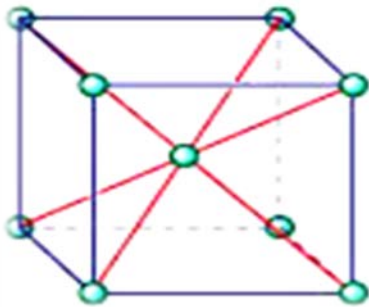
Les éléments de transition ont en général une forte densité, une température de fusion et de vaporisation élevée. Ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la couche d de se délocaliser dans le réseau métallique. Dans les substances métalliques, plus le nombre d'électrons partagés entre les noyaux est grand, plus fort est le métal ils se caractérisent par un haut point de fusion et une densité élevée. Ils présentent quelquefois des propriétés physiques anormales (ferromagnétisme, supraconductivité). Leur grande aptitude à former entre eux ou avec certains non-métaux (H, C, N, O) des alliages ou des solutions solides très résistants leur vaut un rôle primordial en métallurgie avancée (aciers spéciaux), en aéronautique (alliages au titane) et en physique nucléaire (piles)[1.2].

## I-3. Les Propriétés des métaux

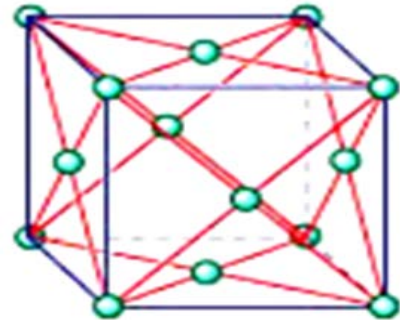
### I.3.1. Propriétés structurales :

Tous les métaux de transition cristallisent avec des structures à coordinence élevée (hexagonal compact(HC), cubique à faces centrées(CFC), cubique centré(CC) c'est dire

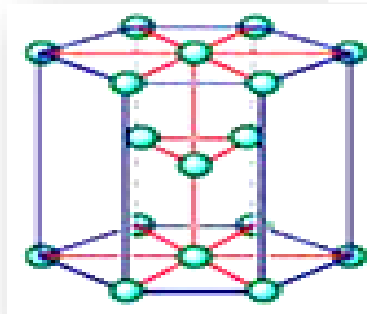
ayant une symétrie essentiellement sphérique Ils forment soit entre eux, soit avec d'autres métaux des solutions solides.



*Figure I.2 Cubique Centre  
(CC)*



*Figure I.3 Cubique à Face Centre  
(CFC)*



*Figure I.4 Hexagonal*

### I.3.2. Propriétés physiques :

Les éléments de transition et leurs composés présentent une température de fusion souvent très élevée ( $T = 3\ 000\ \text{C}$ ), ces propriétés qui les fait utiliser comme résistors de fours électriques et comme réfractaires (aciers spéciaux en aéronautique, gaines de protection) et en autre coté l'état physique des métaux de transition varie avec la température des moyens de solide à liquide à gaz.

Ces éléments partagent des propriétés en commun les unes avec les autres:

- 1- Les métaux de transition sont brillants et métalliques. La plupart des métaux de transition sont gris ou blancs (comme le fer ou l'argent), mais l'or et le cuivre ont des – Couleurs uniques, pas vu dans d'autres éléments sur le tableau périodique.
- 2- Ils sont d'excellents conducteurs de chaleur et d'électricité
- 3- Les métaux de transition sont malléables (facilement martelés en forme ou courbés).
- 4- Ces métaux ont tendance à être très difficiles.

- 5- Les métaux de transition, en tant que groupe, ont un point de fusion élevé et ont également des points d'ébullition élevés.

#### I.3.4. Propriétés chimiques :

Les métaux de transition ont généralement été caractérisés par certains nombres de propriétés chimiques qui ont plusieurs états d'oxydation.

Les métaux de transition contiennent des atomes de tailles similaires qui se trouvent dans la même ligne du tableau périodique. Par exemple, les atomes de métaux de transition dans la rangée **d**, ont à peu près le même rayon, de sorte qu'ils sont faciles à mélanger, la création d'un alliage métallique. Les alliages sont utiles parce que le métal combiné comprend les avantages d'un métal, comme la résistance à la corrosion, et peut réduire les inconvénients de l'autre métal, tels que le coût élevé.

Des métaux de transition dans la rangée **d**, permettant un mélange facile à contrefaire des pièces et des sculptures de métal d'alliage [5.6] Les éléments de transition forment avec l'oxygène et l'azote de nombreux composés binaires ou ternaires.

### I-4. Les nitrures de métaux de transition binaire

La plupart des nitrures de métaux de transition comme (TaN, VN, TiN, ZrN, ...) sont des matériaux intéressants du point de vue pour leurs excellentes propriétés. Les revêtements à base de nitrure sont aujourd'hui largement étudiés tant du point de vue technologique que fondamental en raison de leurs propriétés physiques et mécaniques uniques.

Dans la première, nous allons faire un bilan des travaux existant sur les propriétés structurales et mécaniques des alliages binaires des métaux de transition, un aperçu sur leurs propriétés et performances, leurs applications, leurs structures cristallines.

#### I.4.1. Propriétés structural :

La plupart des composants des nitrures de métaux de transition NMT (MT=Ta;Ti;Nb; Zr, ...) disposent d'une structure **B1** (de type **NaCl**) avec un réseau de Bravais cubique à faces centrées (CFC) [12 – 19] et un groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  (225).

Le tableau I-1 donne les paramètres de maille expérimentaux et calculés pour ces éléments.

.a (Å°)		TiN	ZrN	VN	NbN
	Expt.	4.244 [1] 4.239 [2] 4.240 [8]	4.566 [1] 4.585 [2]	4.134 [1] 4.136 [2] 4.141 [8]	4.391 [1] 4.394 [2]
Calc.	4.275 [3] 4.260 [4a]	4.583 [3] 4.570 [4a]	4.11 [3] 4.120 [4a] 4.030 [4]	4.41 [3] 4.42 [4a]	


Tableau I.1. Paramètres de maille expérimentaux et calculés pour NMT (TiN, NbN, ZrN et VN).


Référence [20]: Calcule (a) GGA

Noms	Densités Kg/m <sup>3</sup> × 10 <sup>-3</sup>	Structure cristal.	paramètres de maille (nm)
VN	6.08	cubique	0.4169
ZrN	7.35	cubique	0.4577
NbN	8.36	cubique	0.4392
HfN	13.94	cubique	0.4392

Tableau I.2. Donne les paramètres de maille, leurs densités de charges. Pour ces éléments.

Dans la maille, les atomes de métal forment un réseau cubique à faces centrées(CFC), alors dans la structure des nitrures, les atomes d'azote occupent des positions interstitielles du réseau métallique que les atomes sont localisés dans les interstices octaédriques.

Cl :  (0, 0, 0) ; ( 1/2, 1/2,0) ; (1/2, 0, 1/2) ; (0, 1/2, 1/2).

Na :  (1/2, 1/2, 1/2); (0, 0, 1/2) ; (0, 1/2,0) ; (1/2, 0,0)

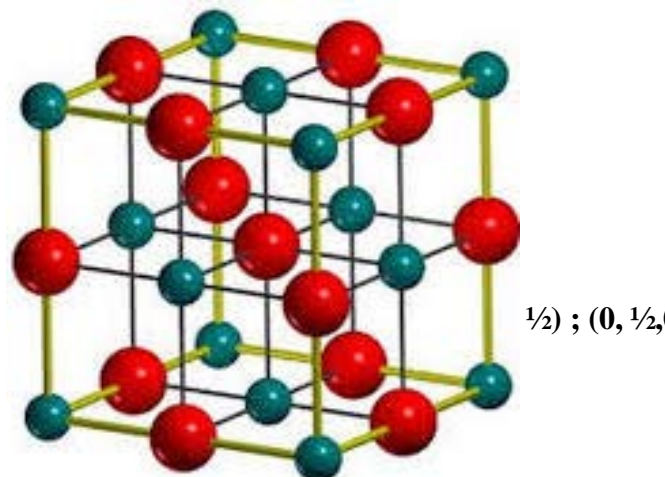


Figure I.5. Structure cristalline de type NaCl

#### I.4.2. Propriétés thermodynamiques :

Les nitrures, en général et ceux des métaux de transition en particulier, présentent une large variété des propriétés physico-chimiques exceptionnelles allant des matériaux à haute température de fusion aux alentours de 3000°C [9.10.11]

(Voir le tableau I-3)

Eléments	TaN	HfN	TiN	ZrN
Température de fusion (K)	3329	3600	3320	3250

*Tableau I.3. Des valeurs de Températures de fusion pour quelques éléments des nitrures des métaux de transition.*

Des propriétés thermodynamiques des nitrures de métaux de transition énumérés ci-dessus ont un point de fusion très élevé et sont très stables à température ambiante.

De sorte qu'ils sont largement utilisés comme revêtement à haute température et les matériaux de barrière de diffusion pour l'interconnexion de cuivre dans la technologie IC. Le revêtement dur détaillé et l'application Brander diffusion sera discuté dans les sections suivantes

#### I.4.3. Propriétés mécanique:

Les métaux de transition possèdent des propriétés mécaniques intéressantes pour l'industrie en particulier les métaux élaborés par **PVD** (Physical vapor deposition) présentent des propriétés mécaniques qui permettent divers type d'applications.

Des efforts considérables ont été dirigés sur les propriétés des nitrures de métaux de transition (TMN), mais du fait de leur **dureté élevée** et de leurs propriétés céramiques inhérentes, les mesures de propriétés mécaniques telles **que la résistance à la compression et la résistance à la traction** doivent être effectuées à **température élevée**.

Les propriétés mécaniques de certains de ces matériaux n'ont pas été rapportées. Mais en général, ils ont tous une micro dureté très élevée, et de haut module de Young et ont été largement utilisés comme matériaux de revêtement super dur.

Formule	Micro-dureté (GPa-N)	module d'Young E(GPa)	Résistance à la flexion $\sigma_{flex}$ (MPa)	résistance à la compression $\sigma_c$ (MPa)	Résistance à la traction $\sigma_t$ (MPa)
VN	13.0 ± 0.5	350	-	-	-
ZrN	15.0	328	190	-	35
NbN	18.3 ± 0.5	484	-	-	28

*Tableau I.4.* Des valeurs de Micro-dureté module de Young, la ration de Poisson, résistance à la flexion, résistance à la compression, résistance à la traction pour des nitrures de métaux de transition

### I.5. Le tantale:

Le tantale découvert en 1802 par Anders Gustaf Ekeberg [1], Le tantale (Ta) est un élément chimique rare de couleur grise . Son nombre atomique est 73, sa masse atomique, 180.94 g.mol<sup>-1</sup>. Il fond à 3290°K température de fusion, avec paramètres de maille a=b=c=3.31 à 3.33 Å. C'est un métal de transition qui se concentre dans certains magmas alcalins comme les syénites. Le tantale est souvent associé à d'autres éléments de cette famille comme le Nitrogène et carbone ou...



*Figure le métaux de Tantale*



*figure Anders Gustaf Ekeberg a découvert le tantale en 1802.*

<b>Propriétés physiques</b>	/
Densité / g.cm <sup>-3</sup>	16,7
Volume molaire / cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>	10,9
Résistivité électrique / μΩcm	13,1

*Tableau I.5. Propriétés physiques (à 293K) et thermiques du Tantale massif [14].*

Depuis quelques années, L'application aujourd'hui la plus importante du tantale, si l'on considère les quantités consommées, se rencontre dans la fabrication des condensateurs soit sous forme de feuille mince, soit surtout sous forme d'anode frittée. Les condensateurs qu'on réalise ont une très forte capacité et des caractéristiques très stables dans un large domaine de température (de 70 à + 200 0C).

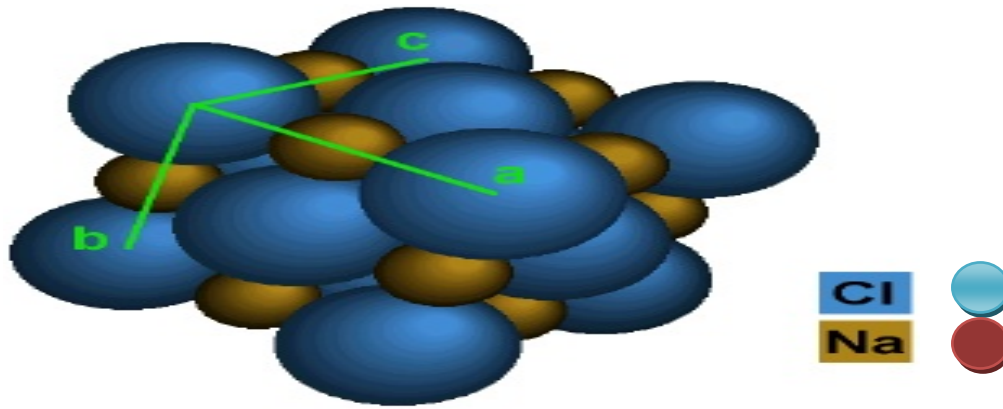
### **I.5.1. Le nitrure de tantale:**

Les travaux de Wang et autre scientifiques [21] ont montré que l'incorporation d'azote dans des couches de tantale, forme du TaN qui est utilisé comme barrière de diffusion dans l'industrie d'électronique. Les nitrures de tantale est classés en tant que matériaux à caractère métallique notamment de par leurs propriétés électriques ou thermiques.

Ce matériaux massifs ont respectivement une résistivité électrique et une conductivité thermique de 135 à 250 μΩ.cm et de 8,78 W/m.K pour TaN. Les plages de valeurs pour ces propriétés sont liées à la microstructure des matériaux. Cependant, ces matériaux présentent aussi des liaisons covalentes et de liaison ionique qui expliquent leurs propriétés mécaniques élevées.

### **1.5.2. Propriétés structural:**

Le nitrure de tantale TaN cristallisent dans le système cubique à faces centrées (CFC), de type NaCl. Son group spatial est Fm3m (225). Dans la maille, les atomes de métal forment un réseau cubique à faces centrées, alors La structure du nitrure de tantale dépend du débit d'azote utilisé lors de la croissance de la couche .les atomes d'azote sont localisés dans les interstices octaédriques avec un paramètre de maille  $a=4.33$  (Å)(**FigureI.6**).



*Figure I.6. Structure cristalline de type NaCl (B1)*

La structure du nitrure de tantale dépend du débit d'azote utilisé lors de la croissance de la couche. Séquence de changement de phases produites en augmentant ce débit d'azote peut être présenté comme suit [30]:

TaN	Ta <sub>2</sub> N	TaN	$\delta - TaN$	$\varepsilon - TaN$	Ta <sub>5</sub> N <sub>6</sub>	Ta <sub>5</sub> N <sub>5</sub>	Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub>
<i>phase <math>\beta</math></i>	<i>phase <math>\gamma</math></i>		<i>phase <math>\delta</math></i>	<i>phase <math>\varepsilon</math></i>	-	-	-
<b>BCC</b>	<b>HCP</b>	<b>CFC</b>	<b>Hex</b>	<b>Hex</b>	<b>Hex</b>	<b>Titragonal</b>	<b>Titragonal</b>

### I.5.3. Des couches minces de nitrure des métaux de transition:

Une couche mince est un matériau qui a pour principale vocation la modification des propriétés de surface du substrat sur lequel il est déposé sans altérer les caractéristiques intrinsèques de celui-ci. Son épaisseur peut varier de quelques nanomètres à quelques microns. Ces matériaux déposés sous forme de couches minces occupent une place importante pour la modification des excellentes propriétés physiques et chimiques (stable thermiquement, bon conducteur électrique et de chaleur, ductile, très dur mécaniquement, bonne inertie chimique), le matériau tantale et son nitrure TaN sont utilisés comme revêtement de surface des outils [25.26.27]. Résistance électrique [28], Nous pouvons citer à titre d'exemple leur application dans le domaine de la chimie, de la mécanique, de la médecine, de la micro-électronique ou bien encore de l'optique).

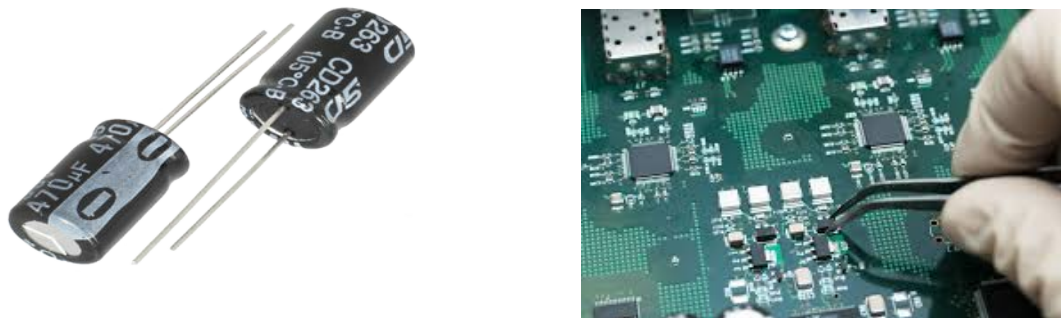
## I.6. Applications

Le nitrure de tantale possède des propriétés mécaniques très intéressantes. Il a été utilisé depuis les années **1940** comme matériau biomédical en orthopédie grâce à sa grande résistance à la corrosion. TaN 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..

Produits Tantale ont une utilisation très large dans plusieurs domaines:

### I.6.1. Electronique:

La principale utilisation de tantale, un métal en poudre, est dans la production de composants électroniques, principalement des condensateurs et des résistances de forte puissance.



*Figure I.7. Le tantale entre dans la fabrication de condensateurs électrolytiques.*

**I.6.2. Médical et la chirurgical :**

Le matériau de tantale les plus résistants à la corrosion, et l'a trouvé de nombreuses utilisations basées sur en particulier dans le domaine médical et la chirurgie en raison de sa résistance aux attaques des fluides du corps humain de cette propriété et d'être un non irritant, l'utilisation fréquente de tantale dans la fabrication d'instruments chirurgicaux et des dispositifs plantés dans le corps humain. Par exemple, les revêtements de tantale sont utilisés dans la fabrication d'éléments de compensation d'os poreux en raison de la capacité de tantale pour former une liaison directe avec le tissu solide.



**Figure I.8.** *Outils médical, la chirurgie*

**Bibliographies**

- [1] F. BASOLO, Transition Metal Chemistry, 2 vol., Amer. Chem. Soc., Washington (D.C.), 1973-1977
- [2] F. BASOLO & J.L. BBURMEISTER dir., On being well-coordinated : a half-century of research on transition metal complexes, World Scientific, New Jersey, 2003
- [5] J.M. BREGEAULT, Catalyse homogène par les complexes des métaux de transition, Masson, Paris, 1992
- [6] P.A. COX, Transition Metal Oxides: An Introduction to their Electronic Structures and Properties, Oxford Univ. Press, New York, 1992
- [7] J.B. GOODENOUGH, Les Oxydes des éléments de transition (Metallic Oxides, 1971), trad. A. Casalot, Gauthier-Villars, Paris, 1973.
- [8] Chimie moléculaire des éléments de transition, cours de l'École d'été, C.N.R.S., Paris,
- Gillan, E.G. and R.B. Kaner, *Inorg. Chem.* **33**, 5693 (1994)
- [10]. Dwilinski R., Wysmolek A., Baranowski J., Kaminska M., Doradzinski R., Garczynski J.,
- Sierzputowski L., Jacobs H., *Act. Phys. Polonica A.* **88 (5)** 833 (1995)
- [11]. Dwilinski R., Doradzinski R., Garczynski J., Sierzputowski L. Baranowski J.M., Doradzinski R., *Mater. Sci. Eng. B.* **50**, 46 (1997)
- [12]. A.I. Gusev, A. A. Rempel, A. J. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds, Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Springer (2001).
- [13]. P. Villars and L. D. Calvet, *Pearson's A Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, American Society for Metals, Metals Park, OH, (1985).

- [14]. E. I. Isaev et al, *J. Appl. Phys.* **101**, 123519 (2007)
- [15]. C. Stampf, W. Mannstadt, R. Asahi and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B.* **63** 155106 (2001).
- [16]. A. Zaoui, B. Bouhafs, P. Ruterana, *Mater. Chem. Phys.* **91**, 108 (2005).
- [17]. Erjun Zhao, Zhijian Wu, *J. Phys. Chem. Solids*, **49(7)**, 841 (1988).
- [18]. Poonam Ojha, Bipul Rakshit, G Pagare and Sankar P. Sanyal, *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, **46**, 375 (2008).
- [19]. V. P. Zhukov, V. A. Gubanov, O. Jepsen, N. E. Christensen, and O. K. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* **49**, 841 (1988)
- [20]. C. Stampf, W. Mannstadt, R. Asahi and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B.* **63** 155106 (2001).
- [21]. M. T. Wang, Y. C. Lin, and M. C. Chen, *Journal of the Electrochemical Society* 145 (1998) 2538.
- [22]. Liu A. Y. and Cohen M. L., *Science* 245, 841 (1989).10.1126/science.245.4920.841 [PubMed]
- [23]. He J. L., Guo L. C., Yu D. L., Liu R. P., Tian Y. J., and Tian H., *Appl. Phys. Lett.* 85, 5571 (2004).10.1063/1.1832756
- [24]. Liang Y., Li C., Guo W., and Zhang W., *Phys. Rev. B* 79, 024111 (2009).10.1103/PhysRevB.79.024111
- [25] Y. Kang, C. Lee, et J. Lee, « Effects of processing variables on the mechanical properties of Ta/TaN multilayer coatings », *Materials Science and Engineering B*, vol. 75, p.17, 2000.
- [26] Y. X. Leng et al., « Biomedical properties of tantalum nitride films synthesized by reactive magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 398-399, p. 471, 2001.

- [27] S. K. Kim et B. C. Cha, « Deposition of tantalum nitride thin films by D.C. magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 475, p. 202, 2005.
- [28] T. Riekkinen, J. Molarius, T. Laurila, A. Nurmela, I. Suni, et J. K. Kivilahti, « Reactive sputter deposition and properties of TaN thin films », *Microelectronic Engineering*, vol. 64, p. 289, 2002
- [29] N. Terao, *Japanese Journal of Applied Physics* 10 (1971) 24829.
- [30] Holl, *Journal of the American Chemical Society* 112 (1990) 7989.
- [31]. 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.
- [32]. 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.
- [33] carbide, nitride and Boride Materials Synthesis and processing ,Ed. By A. Wweimer. Chapman and Hall, London; 1997

## **CHAPITRE II**

# **Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)**

## II.1. Introduction

La plupart des recherches de science physique de matériaux est basé sur la théorie quantique des solide a pour objet l'étude des différentes propriétés Pour déterminer ces propriétés exige une bonne compréhension des systèmes atomique et cristalline (ou problème à N corps). Cette dernière décrit son des équations comportement exigent souvent recours à des approximations aidons facilitent nous calculs complexes afin de donner des résultats font l'interprétation logique de ces phénoménal Le problème à N corps n'admettant pas de solution analytique, plusieurs méthodes ont été proposées afin de résoudre l'équation de Schrödinger

Le processus de la connaissance des différentes propriétés physiques des solides, nous étudions le système électronique d'interagir les uns avec les autres et les ions, et le calcul des propriétés de base de la situation ont une composante très difficile du système d'un électron dans un cristal, parce que ces matériaux contiennent des noyaux et électrons interagissent électriquement entre eux (noyau-noyau interaction, électron-noyau électron-électron). Pour cette solution insoluble équation de Schrödinger mathématiquement, donc mettre plusieurs approximations.

Dans ce chapitre, nous décrivons les méthodes de calcul utilisées dans notre travail est basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*, sigle pour Density Functional Theory). Nous avons montré au premier lieu l'évolution de cette fonctionnelle dès l'apparition de l'équation de Schrödinger, jusqu'à ce qu'elle devenue un choix pour le calcul quantique de la structure électronique de la matière, passant par les approximations de Hohenberg-Kohn, puis de Kohn-Sham.

La thèse se propose d'adopter une approche théorique, utilisant à la fois des calculs ab initio de type Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Les modélisations ab-initio permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans une connaissance expérimentale a priori des systèmes étudient.

## II.2. Equation de Schrödinger d'un solide cristallin

C'est cette équation qui est appelée centrale se son rôle important en physique de solide. Établie en **1925** par Erwin Schrödinger qui basé à décrire électronique un système matériel constitué par  $n$  électrons et  $N$  noyaux atomiques

En Théorie quantique un système constitué d'un ensemble des particules est décrit par la fonction d'onde  $\Psi$  il faut résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps[1]

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

$\mathbf{H}$  : est l'Hamiltonien du système.

$\Psi$ : la fonction d'onde du système (fonction propre).

$\mathbf{E}$  : est l'énergie totale du système.

Pour un système ayant  $N$  noyaux et  $n$  électrons L'Hamiltonien est donné par la relation suivant

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_n + \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_{e-e} + \mathbf{V}_{e-n} + \mathbf{V}_{n-n} \quad (II-2)$$

Dans laquelle les termes  $\mathbf{T}_e, \mathbf{T}_n, \mathbf{V}_{n-n}, \mathbf{V}_{n-e}, \mathbf{V}_{e-e}$  correspondant respectivement aux termes suivant :

Dans cette partie, toutes les équations sont écrites en unités atomiques (u.a.), c'est-à-dire avec  $\hbar = m_e = 1$  étant la masse de l'électron et  $A$  la charge élémentaire (un électron a donc une charge égale à 1

$$\mathbf{T}_e = -\frac{\hbar}{2m} \sum_i \Delta_i : \text{est l'énergie cinétique des électrons.} \quad (I-3)$$

$$\mathbf{T}_N = -\frac{\hbar}{2M} \sum_i \Delta_i : \text{est l'énergie cinétique des noyaux.} \quad (I-4)$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \mathbf{U}_{ij} = \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{4\pi\epsilon|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{Interaction répulsive (électron -électron)} \quad (I-5)$$

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

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

**e**: la charge de l'électron.

**m** : la masse de l'électron.

**M** : la 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.

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{M_A} - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{P_{A,i}} + \sum_{i\pi\phi} \frac{1}{\rho_{i\phi}} + \sum_{A\pi B} \frac{Z_A Z_B}{P_{AB}} \quad (I-8)$$

Équation de Schrödinger indépendant du temps permet de trouver des états stationnaires parmi tous les états possibles du système

Cette équation contient **3(z+1) N** variables et puisque on trouve dans un  $1\text{cm}^3$  d'une solide cristallin près de 10 atomes il est plus qu'évident que l'on saurait obtenir un solution car il s'agit d'un problème d'un N croup qui Il n'est cependant pas possible de résoudre rigoureusement une telle équation, des approximations donc ont dû être introduites afin de pouvoir résoudre cette équation de façon approchée. On commence par la première approximation, celle de Born-Oppenheimer

### L'approximation de Born-Oppenheimer: 2.1

L'approximation de **Born-Oppenheimer** est nommée souvent l'approximation adiabatique[2], En 1927 les physiciens Born et Oppenheimer ont publiés une méthode théorique permet de simplifier l'équation de Schrödinger en supposant que le mouvement des électrons put être séparé du mouvement des noyaux

C'est l'approximation de Born-Oppenheimer. Dans ce cadre, on considère que les atomes sont beaucoup plus lents (car plus gros) que les électrons. Le mouvement électronique peut ainsi être séparé de celui des noyaux : les électrons se déplacent alors sur une surface d'énergie potentielle dans le champ des noyaux Pour les

électrons, et aussi peut être simplifié, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante mais qu'on peut la rendre nulle par un choix convenable de l'origine

L'Hamiltonien électronique s'écrit de la forme:

$$\mathbf{H}_T = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{n-e} + \mathbf{V}_{e-e} \tag{II-5}$$

Alors :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \tag{II-6}$$

On a donc réduit complexité problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe car l'équation de Schrödinger n'admet pas de solution analytique sauf dans des cas très simple comme celui de l'atome d'hydrogène. le développement d'autre approximation s'avère indispensable pour résoudre ce problème

### II.4. L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock

L'approximation introduit par **Hartree** [3] en **1928** consiste à substituer le système à  $N_e$  électrons en interaction par un système à  $N_e$  électrons indépendants chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons; désignant par  $U_i(\vec{r}_i)$  l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ, à chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde mono-électronique.

$$\psi(r_1 \dots r_{N_e}) = \prod_{i=1}^{N_e} \phi_i(r_i) \tag{II-7}$$

L'hamiltonien peut être écrit comme une somme des hamiltoniens chacun décrit le comportement d'un seul électron :

$$\mathbf{H} = \sum_i \mathbf{H}_i \tag{II-8}$$

Avec

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2} \nabla_i^2 + u_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (II-9)$$

Tel que :

$$U_i(r_i) = -\sum_K \frac{Z_K e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_K^0|} \quad (II-10)$$

$U_i(r_i)$  : L'énergie potentielle de l'électron(i).

$R_K^0$  : est La position fixe des noyaux.

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}$$

C'est le champ effectif de Hartree.

Et l'énergie totale écrit comme la somme des énergies de chaque cas électronique approuvé

$$E_e = \sum_i E_i \quad (II - 11)$$

Le système électronique dans l'approximation de Hartree [3] est non complètement décrit puisque fonction d'onde  $\Psi$  ne satisfait pas au principe de Pauli.

En 1930, Fock [4] a montré que la fonction d'onde de Hartree [3] viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Il a remplacé la fonction d'onde  $\phi(r_1, r_2, \dots, r_n)$  Pour corriger ce défaut, **Fock** [4] a proposé le principe d'exclusion de **Pauli**, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de **Slater** composé de spinorbitales mono-électroniques qui respect l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\psi^{HF}(X_1 \dots X_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{X_1} & \dots & \varphi_{X_n} \\ \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{X_n} & \dots & \varphi_{X_n} \end{vmatrix}$$

## II.5. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) fournit une méthodologie de mécanique quantique alternative à la méthode Hartree-Focke [3.4]. un outil théorique largement utilisé pour la description et l'analyse des propriétés électroniques des systèmes physiques et chimiques, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons

Pour pouvoir traiter des atomes complexes, ces auteurs ont l'idée d'adopter une méthode statistique, qui traite globalement le nuage électronique Cette approche permet d'obtenir, une forme approchée du potentiel et de la fonction d'onde et donc de l'énergie électronique.[7]

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité[7.8.9] pneumatique de ses origines du modèle de Thomas-Fermi, Développé par Llewellyn Thomas[5] et Enrico Fermi[6] en 1927.Comme nous l'avons vu précédemment, Thomas et Fermi ont été les premiers à envisager un modèle pour le problème des électrons à plusieurs corps fondé uniquement sur la densité électronique. En raison des graves insuffisances de cette méthode, ils n'ont probablement jamais imaginé qu'une théorie exacte pourrait être basée sur la densité. Cependant, près de quarante ans plus tard, Hohenberg et Kohn[10] ont prouvé dans un document séminal que c'était effectivement possible. Dans deux théorèmes remarquablement puissants, ils ont formellement établi la densité d'électrons comme la quantité centrale décrivant les interactions d'électrons, et ainsi conçu la méthode de l'état de base formellement exacte connue sous le nom de théorie de la fonction de densité (DFT). Les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn sont maintenant décrits.

## II.6. L'approximation de Thomas-Fermi

Dans le modèle de Thomas et Fermi(1927)[5.6]montrèrent que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons est fonction de sa densité.Les approches conventionnelles utilisent la fonction  $\Psi$  d'onde comme la quantité centrale, puisqu'elle contient

l'information complète d'un système. Cependant, il s'agit d'une quantité très complexe qui ne peut être expérimentée expérimentalement et qui dépend de variables,  $N$  étant le nombre d'électrons. On suppose, cette modèle de Thomas Fermi laquelle considère l'énergie d'un système d'un électron en interaction dans un potentiel dépendant de la distribution de densité de cas électrons.

$$E = \int \varepsilon_i [\rho(\mathbf{r})] d\rho \quad (II-12)$$

La densité du gaz homogène

$$\rho = \left( \frac{2m_e}{3\pi^2} \right)^{\frac{2}{3}} E_f^{\frac{3}{2}} \quad (II-13)$$

Avec :

Est l'énergie de fermi.  $E_f$

L'énergie cinétique du gaz homogène :  $T = \frac{3}{5} \rho E_f$

$$\mathbf{T} = \mathbf{3h}^2 / \mathbf{10m} (\mathbf{3\pi}^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{(5/3)} \quad (II-14)$$

L'énergie cinétique de thomas-fermi par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité  $\rho$  des électrons donnée comme suit :

$$T_{TF} = \int T d\mathbf{r} \rightarrow T_{TF} = \frac{3h^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} d\mathbf{r} \quad (II-15)$$

$$E_{TF} = \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} \left( \frac{h^2}{2m_e} \right)^{4/9} \int \rho^{5/3} d\mathbf{r} + \int V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (II-16)$$

## II.7. Le théorème de Hohenberg-Kohn

En 1964 Hohenberg-Kohn [10] on replit le modèle de Thomas et fermi [5.6] selon lequel les pèpèrites électronique d'un système en interaction sont déterminées par la densité électronique que ils ont montré qu'il existe un unique fonctionnelle de l'énergie

$E = [(\rho(\mathbf{r}))]$  Associée au principe variationnel .Cette théorie repose sur deux théorèmes fondamentaux

**Théorème 01 :**

Les principes de base peuvent s'exprimer d'après *Hohenberg* et *Kohn* en considérant un système de  $N_e$  électrons en interaction soumis à un potentiel extérieur ( $V_{\text{ext}}$ ) .

$$E = E(\rho) = \langle \varphi | H | \varphi \rangle \quad (II-17)$$

$$E(\rho) = F(\rho) + \int V_{\text{ext}} \rho(r) d(r) \quad (II-18)$$

$$F[\rho] = \langle \varphi | U + T | \varphi \rangle \quad (II-19)$$

$$F(\rho) = T[\rho] + V_{e-e}[\rho(r)] \quad (II-20)$$

Sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur.

Au sein de l'approximation de Hartree les fonctionnelles de la densité électronique s'écrivent comme suit :

$$F[\rho] = \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + G[\rho] \quad (II-21)$$

**Théorème 02 :**

La fonctionnelle de l'énergie total de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamentale. la densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (II-22)$$

**II.8. Les équations de Kohn–Sham**

En 1965 **W.Kohn** et **L.J. Sham** [11] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. L'idée générale est de remplacer le système de particules réelles par un système équivalent à particules indépendantes, tel que dans l'état fondamental ces deux systèmes aient la même densité. Afin de profiter de la puissance de DFT sans sacrifier la précision (c'est-à-dire incluant les effets d'échange et de corrélation) Proposé de travailler à la place avec un système d'électrons sans interaction Par conséquent, peut être exprimée l'énergie comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}\rho(\vec{r})dr^3 \quad (II-23)$$

Où :

$T[\rho(\vec{r})]$ : L'énergie cinétique du gaz d'électrons sans réaction.

$E_H[\rho(\vec{r})]$ : L'étendue des électrons Hartree.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $[E_{xc}[\rho(\vec{r})]]$ .

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme suivante :

$$H_S \Psi_i(r) = [-\nabla^2 + v_{eff}(r)] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (II-24)$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff} = V_{ext}(r) + \int \frac{1}{|r_i - r_j|} \rho(r) dr + V_{XC}(r) \quad (II - 25)$$

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 :

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (II-26)$$

Et la densité est donnée par une somme de l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (II-27)$$

### II.9. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation LDA est l'approximation [13.14] la plus simple qui présente la continuité de la démarche de Kohn et Sham [11]. Pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation, plusieurs approximations basées généralement sur la nature des distributions de charges des atomes ont été développées, l'idée de LDA est de substituer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électron homogène. L'énergie d'échange et de corrélation est donnée par :

$$E_{XC} [\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC} [\rho(r)] dr \quad (II-28)$$

Où:

$\varepsilon_{xc}$  est l'énergie d'échange et de corrélation par électron d'un gaz homogène d'électrons en interaction et de densité totale uniforme  $\rho(r)$

LDA est Approximation  $\varepsilon_{XC}$  Energie totale et est divisé en deux parties afin que:

$$\varepsilon_{XC} (\rho) = \varepsilon_X (\rho) + \varepsilon_C (\rho) \quad (II-29)$$

Avec l'énergie et lien  $\varepsilon_c$  énergie d'échange de  $\varepsilon_x$ , cette approximation est utilisé non seulement dans le cas d'un gaz électronique régulier et nous savons que dans les systèmes

Densité électronique réel ne sont pas réguliers sur place) dans un domaine particulier (pour cette raison utilisé approximation du gradient généralisé la plupart du temps(GGA)

Il existe d'autres types d'approximations qui tiennent compte des caractéristiques des systèmes étudiés. Parmi elles, on peut citer celle du gradient généralisé (GGA) qui prend en considération la variation locale de la densité à travers son gradient et l'approximation qui traite les corrections dues à la polarisation orbitale.

### II.10. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Approximation du gradient Généralisée (GGA) [15.16] (venu corriger la position du zoom) permet d'introduire une combinaison des termes locaux et des termes dépendant du gradient.

Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille.

De manière générale, l'approximation du gradient généralisé (GGA), l'énergie d'échange corrélation  $E_{xc}$  est une fonction de la densité électronique et son gradient:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (II-30)$$

$\nabla\rho(\vec{r})$ : Exprimé le gradient de la densité électronique.

Les travaux montrent que l'approximation GGA fait des améliorations importantes substrats obtenus par rapport à ceux des LDA

### II.11. Résolution des équations de Kohn-Sham

La fonctionnelle de la densité(DFT) est considérée comme un moyen important des différentes méthodes Ab- initio de calculs de structure bandes et sont classifiées selon les représentations utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn et Sham[11].les orbitales de (KS) peuvent être écrites sous la forme :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum c_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (II-31)$$

$\phi_j(\vec{r})$ : sont les fonctions de base.

Et

$c_{ij}$ : les coefficients de développement en série de  $\psi_i(\vec{r})$

La solution des équations de KS permettent de déterminer les  $c_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent bien évidemment l'énergie totale. La résolution des équations de **KS** pour les points de symétrie dans la première zone de **Brillouin** permet de simplifier les calculs. L'équation séculaire est définie comme suit :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (II-32)$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement

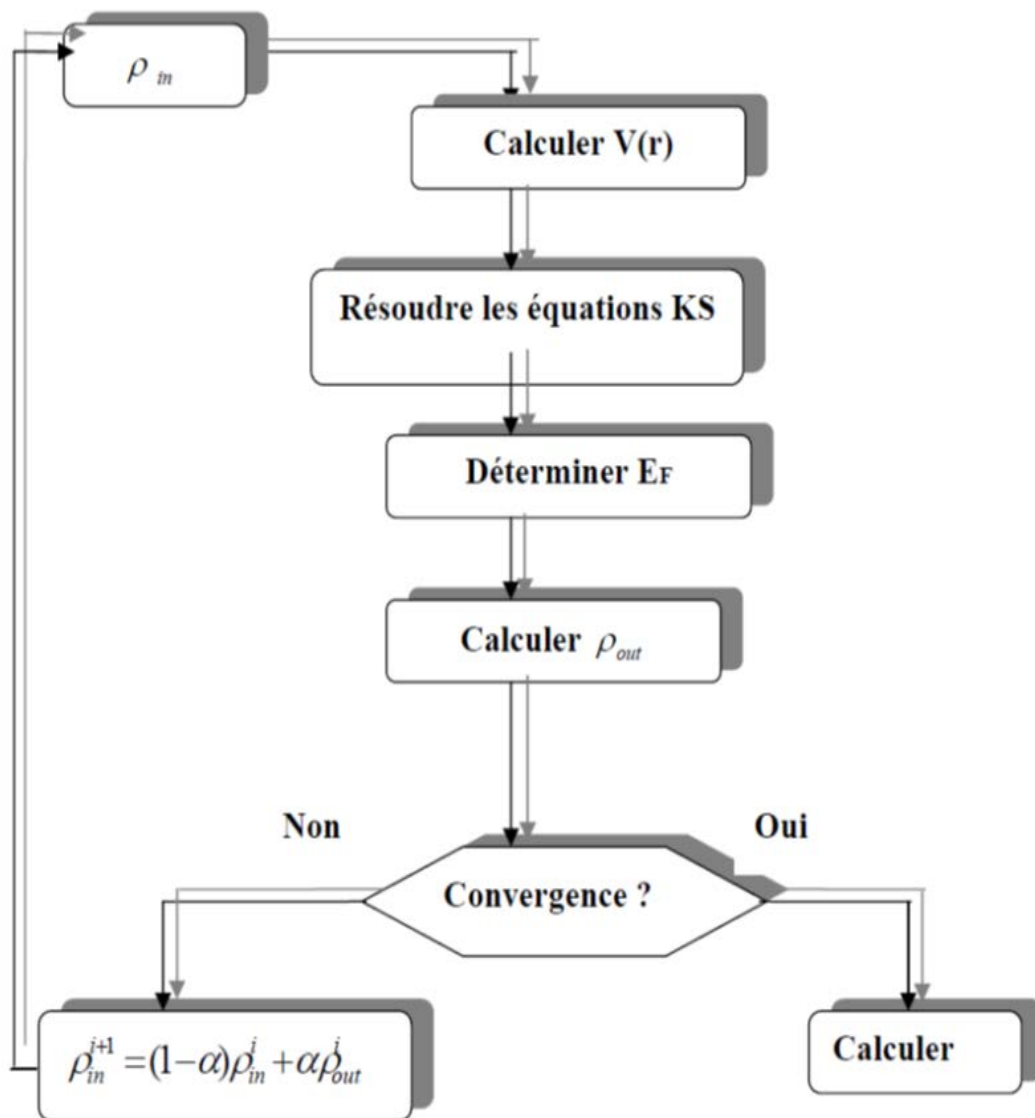


Fig. II.1. Diagramme de la théorie fonctionnelle de densité (DFT)

## II.12. Méthodes utilisées dans les simulations numériques

J'ai présente dans ce chapitre la méthodologie qui me servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. En ce qui me concerne, la mise en œuvre est faite à l'aide des codes de calcul ABINIT et La DFT nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans les simulations atomistiques.

### II.12.1. Calculs ab-initio:

Les modélisations ab initio[17] ou du premier Principe permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans une connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés. Elles passent par une résolution variationnelle de l'équation de Schrodinger qui est lourde d'un point de vue computationnel. Il existe donc toute une hiérarchie de modèles, plus ou moins sophistiqués, qui sonde plus ou moins la solution exacte du problème.

Le code ABINIT est un paquet dont le programme principal permet de trouver l'énergie totale, la densité de charge et étudier la structure électronique des systèmes constitués d'électrons et de noyaux (molécules et solides périodiques). Principalement de ce code est basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

## II.13. Technique de la super cellule

Pour étudier les propriétés des alliages construits par plusieurs types d'atomes A et B et le traitement de l'alliage binaires ordonné  $A_xB_{1-x}$ , par exemple est aléatoirement distribuée sur les sites d'un réseau cristallin nous avons utilisé la méthode de la super cellule.

Ces méthodes sont simples et devraient donner des résultats rapides et raisonnablement fiables. Le présent travail démontre que la simplicité compositionnelle de ces méthodes est non seulement pratique dans le calcul, mais est également utile pour fournir un moyen efficace et précis pour prédire les propriétés des matériaux dans la gamme d'un alliage.

## Bibliographie

- [1]. C. Kittel. Introduction à la physique d'état solide(1996)
- [2].M.Born;J.R.Ann.phys.87(1927)457
- [3].D. R. Hartree Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, (1928) 89
- [4].V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [5].L. H. Thomas. Proc. Camb. Philos. Soc. 23, 542 (1927).
- [6]. E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [7] Robert G. Parr and Weitao Yang, Density-Functional Theory of atoms and molecules, university of North Carolina, Oxford University press, New York 1989.
- [8] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, Density Functional Theory, An Approach to the Quantum many- Body Problem. Springer-Verlag, Berlin, 1990)
- [9] J. Callaway, N. H. March. Density Functional Methods: Theory and Applications. University of Oxford, England.
- [10]. P. Hohenberg and W.Kohn, Phys. Rev 136, 864 (1964).
- [11]. W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [12]. S.Cottennier,Density Fonctionnal Theory and the family of (L)Apwmethods :astep-by step introduction (institute voor Kern-en Staraling sfysica;K.ULeuven,Belgium),(2002)
- [13].R.M. Dreizler and J.da Provincia,Density functional Methodsin Physics,(Plenum,New york),1985
- [14]. Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [15]. J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev.Let.77 (1996) 3865.
- [16]. Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [17]. H. M'uller, R. Trommer, M. Cardona, et P. Vogl, "Pressure dependence of the direct absorption edge of inp," Phys. Rev. B, vol. 21, pp. 4879–4883, 1980

## **CHAPITRE III**

# **Résultats et discussion**

### III.1. Introduction

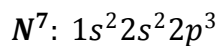
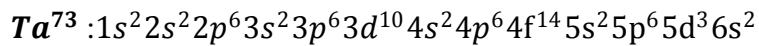
Nous présenterons dans ce chapitre, les résultats obtenus par un calcul **ab initio** des propriétés structurales, mécanique des nitrures de tantale (**TaN**).

Pour réaliser cette étude. Nous avons utilisé le code (**ABINIT**) dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (**DFT**). Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation suivante :

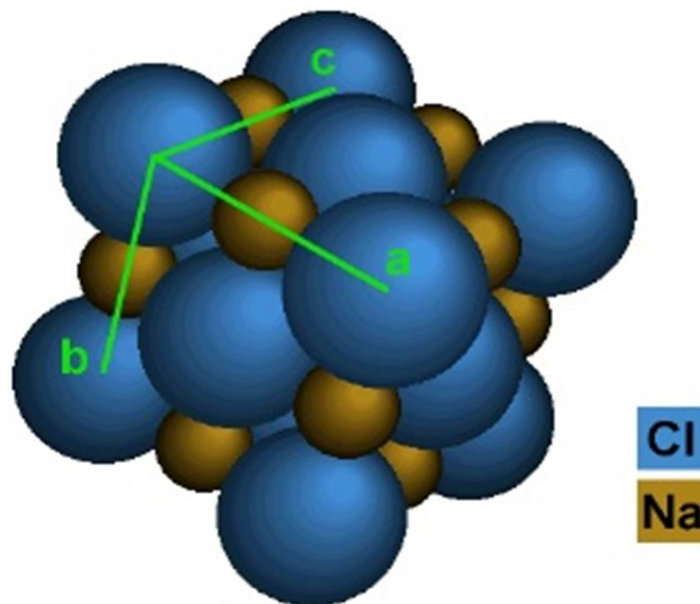
- L'approximation gradient généralisée (**GGA**).

### III.2. Détails de calcul

La configuration électronique de ces éléments est comme suit :



Le composé NX (X=Ta) dispose d'une structure **B1** (de type **NaCl**) avec un réseau de Bravais cubique à faces centrées (cfc) et un groupe d'espace **Fm $\bar{3}$ m**(225).



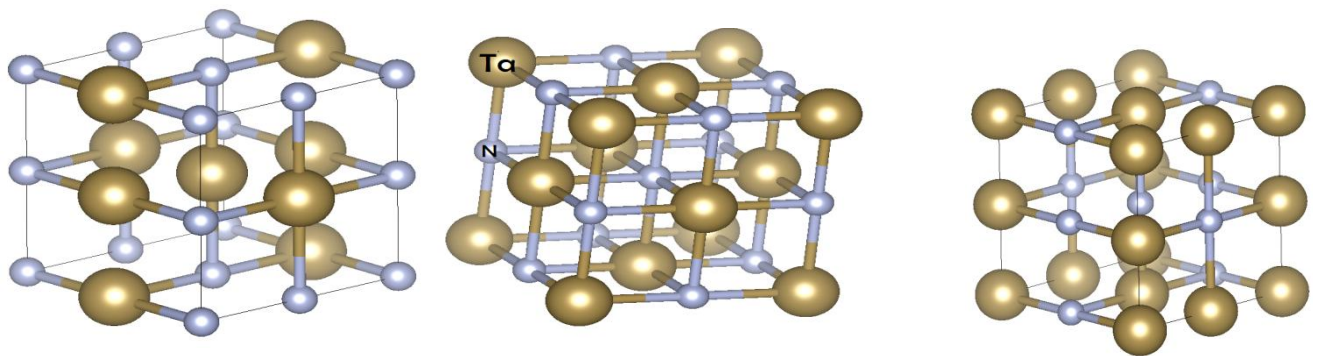
*Figure III.1. La Structure cristalline de type NaCl de TaN*

### III.3. Les propriétés structurales

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier.

#### La méthode super-celle

Dans la méthode super-celle du cristal ; on considère que les alliages construits par plusieurs types d'atomes A et B par exemple est aléatoirement distribués sur les sites d'un réseau cristallin.

*TaN<sub>3</sub>**TaN**Ta<sub>3</sub>N*

#### III.3.1. Détermination des paramètres structuraux :

Pour déterminer les propriétés structurales de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau  $a_i$ , le paramètre interne ; module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée par rapport à la pression  $B'$ , nous avons suivi les étapes ci-dessous:

Nous avons relaxé les atomes de nos matériaux en donnant au paramètre du réseau la valeur expérimentale

L'étape suivante consiste à déterminer  $a_0$ ,  $V_0$ ,  $E_0$ ,  $B_0$  et  $B'$ . Pour cela, nous avons calculé l'énergie totale  $E_{tot}$ .

De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant certaines approximations telles que celles du gradient généralisée (GGA)

Nous avons effectué à l'aide du code **Ab-initio** un calcul self consistant de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage de la valeur expérimentale.

Les valeurs d'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan[1]

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

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

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (III-3)$$

Avec:

**E** : l'énergie totale

**E0** : l'énergie de l'état fondamental

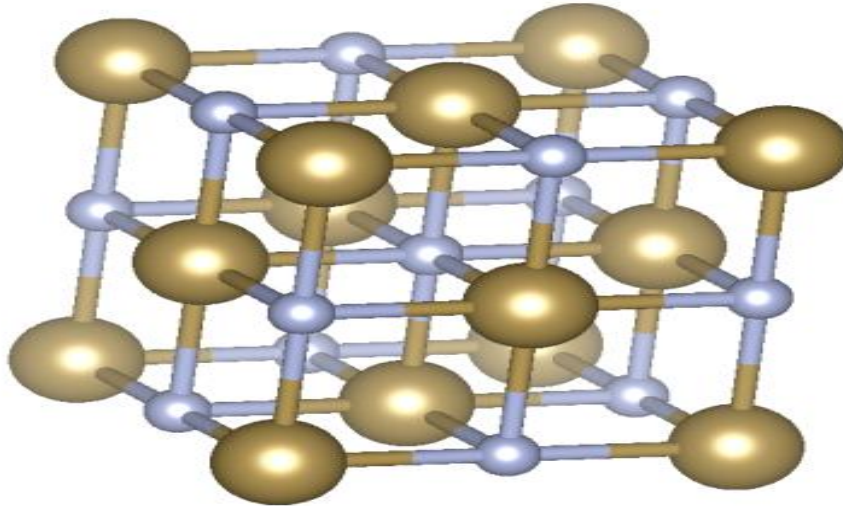
**B** : le module de compression

**B'** : la dérivée première du module de compression

**V** : le volume de la maille.

**V0** : le volume initial de la maille.

Dans le cas structure TaN:



*Figure.III.2. la Structure cristalline de TaN*

$8(1/8) + 6(1/2) = 4$  atomes Ta ●

Ta (0 0 0), Ta (1/2 1/2 0), Ta (1/2 0 1/2), Ta (0 1/2 1/2) **8 atoms** →

$12(1/4) + 1 = 4$  atomes N ●

N (1/2 1/2 1/2), N (0 0 1/2), N (0 1/2 0), N (1/2 0 0).

Dans les figures ci –dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume de **TaN** dans sa structure **phase B1(NaCl )**

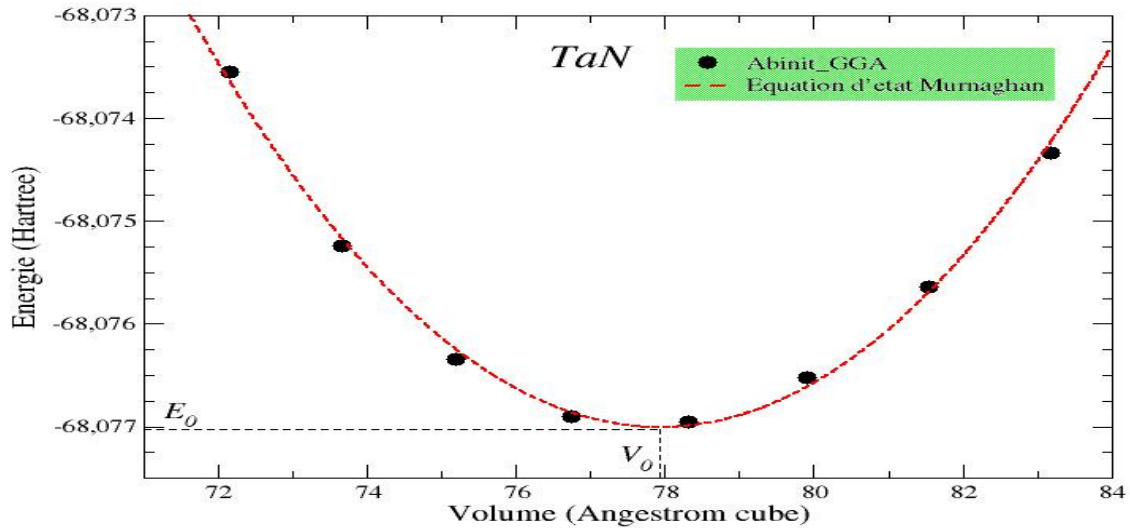


Figure.III.3.la variation de l'énergie en fonction du volume du TaN calculée par GGA

Le composé	La phase	Les grandeurs	GGA	Exp
TaN	B1	a (Å°)	4.3117	4.385 [3] 4.33 [2]
		B(Gpa)	147.81	
		B'	4.32	

Tableau III.1.Laparamètre de réseaut le module de compression B (GPa) TaN, dans la phase B1 NaCl

Dans le cas structure Ta<sub>3</sub>N:

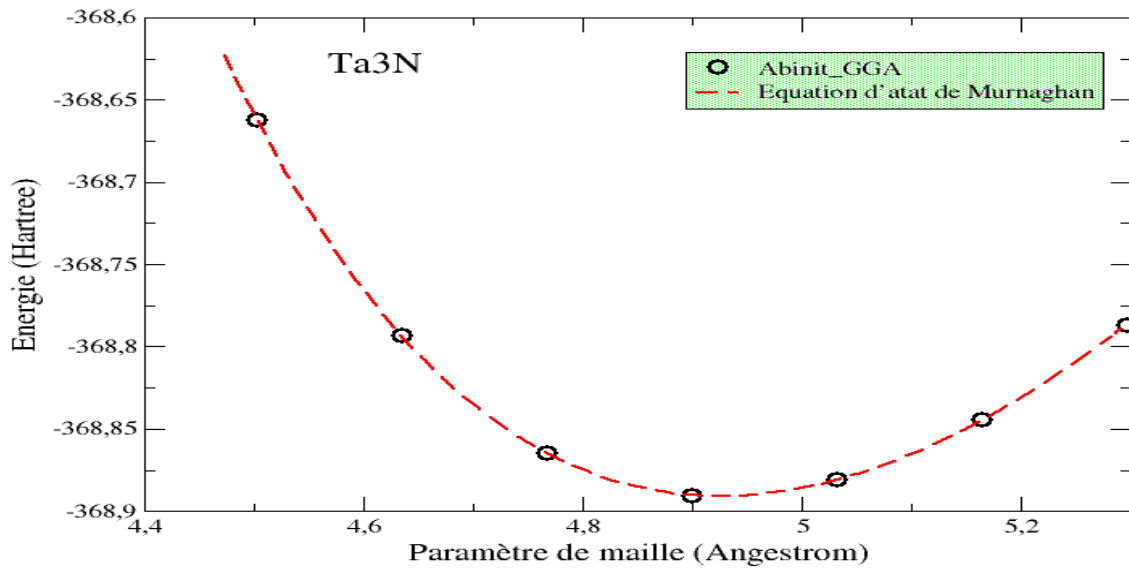
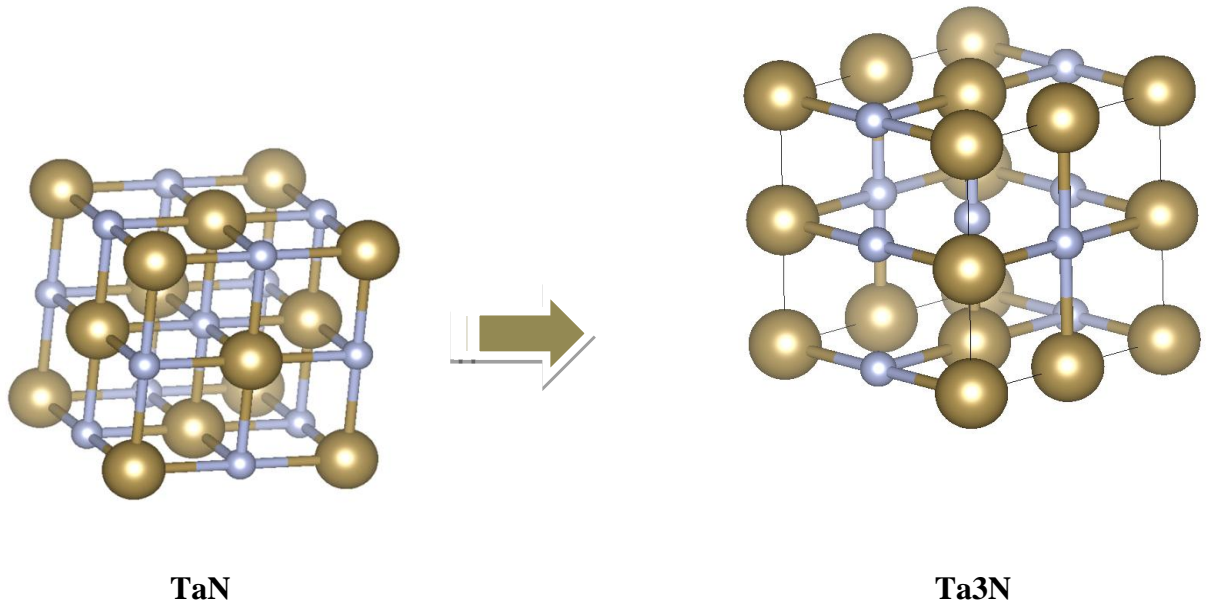
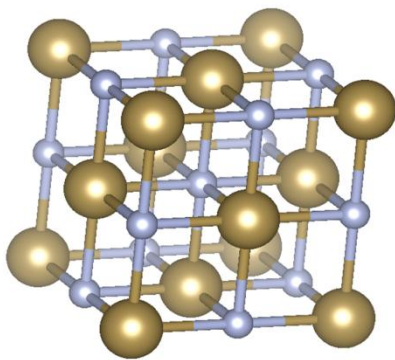


Figure III.4. La variation de l'énergie en fonction du volume du Ta<sub>3</sub>N calculée par GGA.

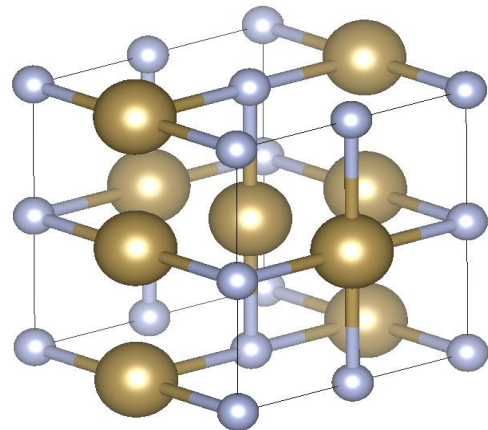
Le composé	La phase	Les grandeurs	GGA
Ta3N	B1	a (Å)	4.9265
		B(Gpa)	73.66
		B'	4.26

Tableau III.2. La paramètre de réseau et Le module de compression de Ta3N

Dans le cas structure TaN3:



TaN



Ta3N

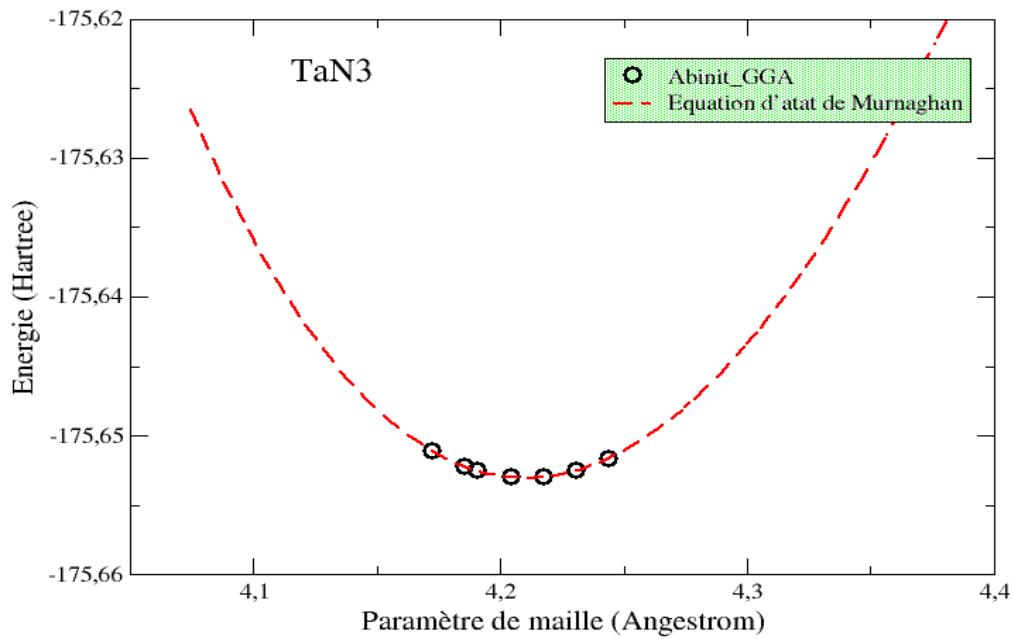


Figure III.5. La variation de l'énergie en fonction du volume du Ta3N calculée par GGA

Le composé	La phase	Les grandeurs	GGA	Exp
Ta <sub>3</sub> N	B1	a (Å)	4.21	-
		B(Gpa)	118.3	-
		B'	4.26	-

Tableau III.3. Le paramètre de réseau et le module de compression B (GPa) Ta<sub>3</sub>N, dans la phase NaCl

La minimisation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille nous permet d'obtenir les propriétés structurales (le paramètre de maille et le module de rigidité) à l'équilibre de TaN ceci est fait par le Fit sur l'ensemble d'énergie totale calculées en fonction du volume donnée par l'équation d'état de MURNAGHAN

Dans les tableaux 1, 2, 3 nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau, le module de compression et l'énergie totale minimale calculées de façon ab-initio en utilisant la GGA. Nous avons aussi inclus dans la table les valeurs expérimentales quand celles-ci sont disponibles pour faciliter la comparaison.

Les composants	a (Å) GGA	Exp
TaN	4.3117	4.38[3] 4.33[2]
Ta <sub>3</sub> N	4.92	-
TaN <sub>3</sub>	4.21	-

Tableau III. 4. Le paramètre de réseau de TaN, Ta<sub>3</sub>N, TaN<sub>3</sub>

Nous remarquons que le paramètre du réseau à l'équilibre obtenu par GGA pour TaN et Ta<sub>3</sub>N et TaN<sub>3</sub> est en accord par rapport aux données expérimentales

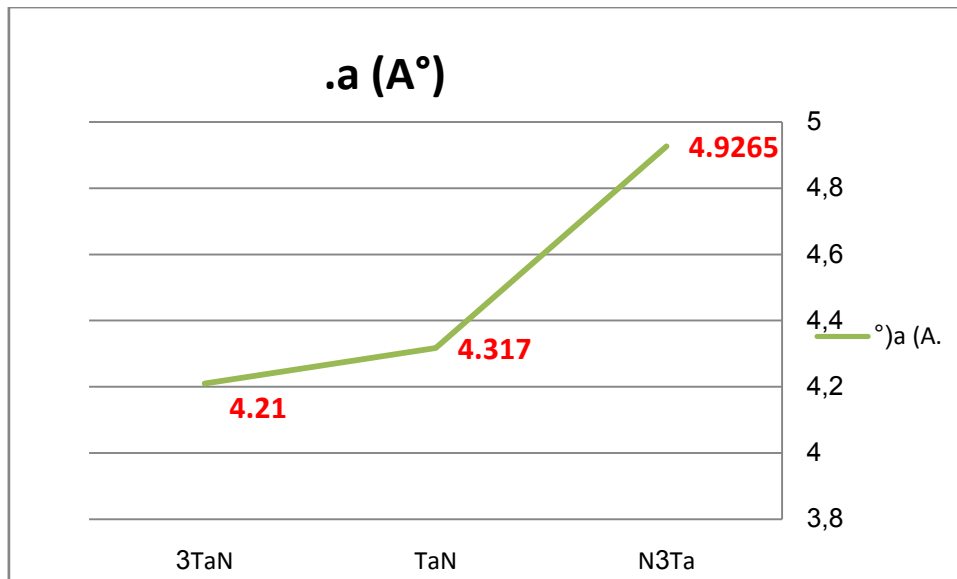


Figure III.5. Représente la courbe de la paramètre de réseau des composés TaN, TaN<sub>3</sub>, Ta<sub>3</sub>N

### Propriétés mécaniques :

#### Le module de compression:

Pour comprendre l'amélioration des propriétés mécaniques, on peut ainsi se contenter de réaliser des calculs théoriques des propriétés élastiques qui peuvent fournir les informations indispensables à l'identification des processus microscopiques qui conduisent à l'optimisation des matériaux de revêtement en relation avec les propriétés recherchées.

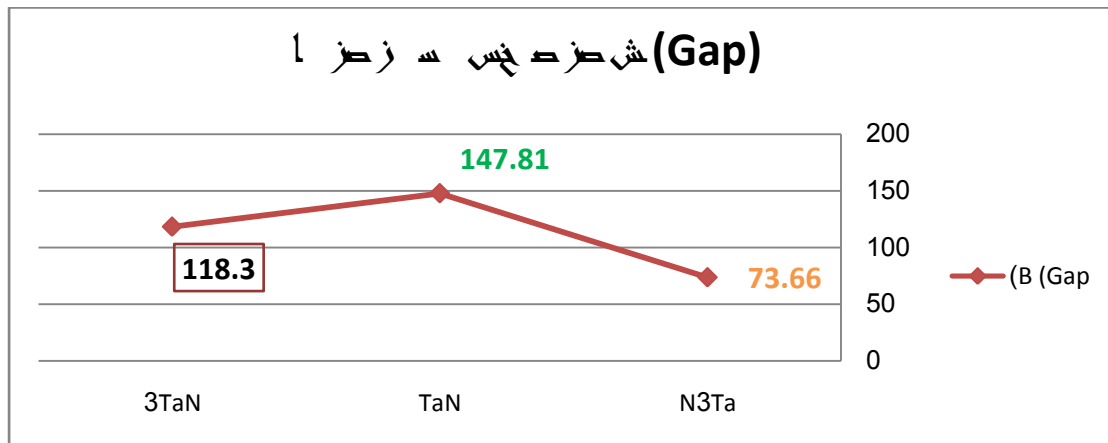
La dureté est la propriété principale parmi les propriétés mécaniques qui est la plus élevée pour les nitrures des métaux pour cela nous avons étudié, le module de compression  $B$  par les composés TaN ; Ta<sub>3</sub>N, TaN<sub>3</sub> dans la phase cubique .

Est donné par cette relation :

$$B = C_{11} + 2C_{12}/3$$

Le composé	B (Gap)	Expt.	Calc.
TaN	147.81	329 [5]	338 [6] <sup>a</sup> 378 [6] <sup>b</sup>
Ta <sub>3</sub> N	73.66	-	-
TaN <sub>3</sub>	118.3	-	-

La valeur calculée du module de compressibilité de nitrure de tantale entre que la structure la phase B1 est plus dur.



**Figure III.6.** Represent les curb de Le module de compression B (GPa), de les composants TaN, TaN<sub>3</sub>, Ta<sub>3</sub>N

L'addition de l'azote augmente la dureté des films de Ta -ont observé, pour des couches minces de TaN, En plus, le TaN peut remplacer le TiN dans les valves cardiaques artificielles grace à sa compatibilité avec le sang supérieure à celle du TiN.

## 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]. X. Chen, V. V. Struzhkin, S. Kung, H.-K. Mao, R. J. Hemley, A. N. Cristensen, *Phys. Rev. B* **70**, 014501 (2004).
- [6]. C. Stampf, W. Mannstadt, R. Asahi and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B.* **63** 155106 (2001).

# Conclusion générale.

Dans le cadre de cette thèse on a étudié les propriétés structurales, et mécaniques de nitrures de tantale TaN en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité et comparé aux résultats expérimentaux. On constate ainsi que la DFT et surtout la GGA est appropriée pour cette étude, et que les différentes approches : méthode de la super-cellule (SC Super-Cellule) et l'approximation GGA pour le code ABINIT.

Nos résultats concernant les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau le Bulk Modulus qui sont obtenus par GGA est en excellent accord avec les résultats théorique et les données expérimentales.

## Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et mécanique de nitrure de tantale .les calculs effectués dans le cadre d'une densité théorique (DFT) en utilisant le code ab-initio nous avons utilisé approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange pour calculer les propriétés structures .les résultats obtenus ont été comparés avec les résultats expérimentaux disponibles et semblaient compatibles entre eux.

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

## ملخص

في بحثنا هذا تم استخدام طريقة الحساب (ab-initio) لدراسة الخواص البنيوية , الإلكترونية والميكانيكية لسبائك نيتريد معدن التنتال TaN. الحسابات أجريت في إطار نظرية تابع الكثافة (DFT) باستخدام البرنامج ABINIT مع الخلية العظمى (SC)) لقد قمنا باستخدام تقريب التدرج المعمم GGA لأجل حساب مون تبادل -ارتباط بغية حساب الخواص وثابت الصلادة ثابت الشبكة البلورية ومعامل الانضغاط مع مشتقة. النتائج المتحصل عليها تمت مقارنتها مع النتائج التجريبية المتوفرة والتي بدت متوافقة مع بعضها البعض.

## ABSTRACT

In this work, we studied the structural properties and elastic of tantalum nitride calculation within density function theory DFT using the ABINIT .we employed generalizes gradient approximation (GGA) for the exchange correlation potential used structural properties .the resultants obtained were compared with experimental results available and that seemed compatible with each.