

## *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 Benhemida  
Mohamed*

*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*

*Je dédie ce mémoire à mes très chers parents*

*Pour leur soutien moral et matériel pour leurs encouragements et*

*les sacrifices*

*qu'ils ont endurés dans les moments les plus ardues.*

*A mes frères*

*A toute ma famille*

*A mon encadreur Monsieur Benhemida Mohamed*

*Et à tous mes amis*

---

# Sommaire

## Sommaire

Liste des figures .....	i
Liste des tableaux .....	ii
Introduction générale .....	1

### *Chapitre I : Nitrure de Titane*

I.1. Introduction .....	3
I.3. Le nitrure de titane TiN.....	4
I.3.1. Méthodes d'élaboration de nitrure de titane .....	4
I.4. Structure et propriétés .....	5
I.5. Quelques propriétés du Ti.....	5
I.6. Propriétés mécaniques de TiN .....	5
I.7. Application de TiN .....	6
Bibliographie.....	7

### *Chapitre II : Aperçu sur le cadre théorique*

II.1. Introduction .....	9
II.2. Équation de Schrödinger d'un solide cristallin .....	9
II.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	10
II.2.2. Les approximations Hartree et Hartree-Fock .....	11
II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	11
II.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn .....	12
II.4. Equations de Kohn et Sham .....	13
II.4.1. La fonctionnelle d'échange-corrélation .....	14

II.4.1.1.Approximation de la densité locale (LDA) .....	15
II.4.1.2.Approximation du gradient généralisé (GGA).....	16
II.4.2.Résolution des équations de Kohn-Sham .....	16
II.5. Méthode de pseudo-potentiel .....	19
II.5.1.Théorème de Bloch .....	19
II.5.2. base d'onde plane .....	20
II.5.3.L'approximation du cœur gelé .....	21
II.5.4.Le pseudopotentiel .....	21
II.5.5.Pseudopotentiel à norme conservée .....	23
II.6.Code de calculs abinit .....	24
II.6.1. Géométrie atomique .....	25
II.6.2. Propriétés électroniques .....	26
Bibliographie .....	27
 <b><i>Chapitre III : Résultats et discussion</i></b> 	
III.1.Introduction .....	29
III.3.Propriétés structurales de nitrure de titane .....	30
III.4. Densité d'états électronique (DOS).....	32
Bibliographie .....	35
<b>Conclusion Générale .....</b>	<b>36</b>



## Introduction Générale :

La physique de la matière condensée et la science des matériaux comporte un grand nombre des domaines importants tel que les métaux. Elles jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologique, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup des domaines. Avant d'employer les matériaux solides dans l'industrie. Il faut voir leurs propriétés structurales, électroniques, optiques .....etc.

Actuellement le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux est devenu par ordinateur. Ceci reflète les développements récents dans la théorie électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été conçus, ou bien des nouveaux matériaux fabriqués avec des nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature. Depuis cette dernière décennie, une grande quantité d'études expérimentales et théoriques ont été consacrées à l'étude des métaux de transition :  $XN$  (où  $X=Ti, Zr, Hf, Nb, Ta \dots$ ). Ils forment une structure cubique de type « $NaCl$ » lorsque le métal de transition appartient au groupe  $IVb$  ou  $Vb$  du tableau périodique.

L'objet de cette mémoire est d'investir théoriquement les propriétés structurales et électroniques de nitrure de titane. Cette étude théorique 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 (HK) puis Kohn et Sham (KS) 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.

La mise en pratique de la  $DFT$  à travers des codes de calculs, tel que l'  $ABINIT$  , et le développement des capacités informatique des calculs permettent d'obtenir les propriétés physiques plus rapide que jamais et de se rapprocher le plus que possible à l'expérience.

Le travail que nous présentons dans cette thèse comprend trois chapitres :

Dans le premier chapitre, on a fait un rappel sur les métaux de transition et on a défini la nitrure de titane, on parle à leurs déférent propriété et son importance dans l'industriel

Dans le deuxième chapitre, nous exposons un rappel sur les fondements théoriques et la résolution de l'équation de Schrödinger de système à plusieurs particule à la notion de la quasi-particule apportée par la *DFT*. On exposera la théorie de *HK* et l'approche de *KS* et comment cette approche est mise en pratique à travers des différentes approximations telles que l'approximation de la densité locale (*LDA*) et l'approximation du gradient généralisé (*GGA*) et on définit ABINIT qui est parmi de méthode ab-initio.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats de nos calculs des propriétés structurales telles que le paramètre de réseau, du nitrure de titane et les propriétés électronique.

Finalement, on termine par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

## I.1. Introduction :

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, 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  $3000^{\circ}\text{C}$  [1-3] jusqu'aux métaux les plus durs après le diamant ( $\text{TiN}$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{TaN}$  [6]). Dans cette vaste gamme des propriétés on trouvera aussi ces propriétés optiques intéressantes où l'utilisation des Nitrures des métaux de transition tel que  $\text{TiN}$ ,  $\text{ZrN}$  et  $\text{HfN}$ ... dans les capteurs solaires à haute performance [4, 5]. En outre, quelque nitrure des métaux de transitions présentent aussi des propriétés magnétiques, comparables à celles des phases pures des métaux de transition, dus à leur organisation interne ( $\text{ZrN}$ ,  $\text{HfN}$ ,  $\text{VN}$ ,  $\text{NbN}$ ,  $\text{CrN}$ ,...) [1, 6]. Les nitrures sont aussi connus par leurs applications comme des céramiques réfractaires. Ces propriétés physico-chimiques, qui sont dues à leurs structures électroniques qui varient avec la composition et la structure géométrique, rendent les nitrures des métaux importants dans des applications technologiques variées. Dans le cadre de cette thèse, on s'intéressera essentiellement aux propriétés mécaniques dictées par la structure électronique de quelque nitrure de métaux de transition. La dureté est la propriété principale parmi les propriétés mécaniques qui est la plus élevée pour les nitrures des métaux. Cette dureté est directement liée à la structure électronique qu'on peut ajuster soit par varier la composition (Alliage, défauts, ...) ou par varier la structure géométrique. La structure électronique des nitrures MN varier d'un semi-conducteur [2, 3,7] (tel que  $\text{GaN}$  utilisé dans des diodes électroluminescente) au supraconducteur (tel que  $\text{NbN}$  qui a une température critique élevée) passant par un bon conducteur (tel que de même, leur conductivité électrique est comparable à celle des métaux [1, 8, 9,5]). Dans cette mémoire Le matériau étudié sera le nitrure de titane ( $\text{TiN}$ ).

### I.3. Le nitrure de titane TiN :

Le nitrure de titane (TiN) est un composé chimique formé des éléments titane et azote. Ce composé solide à température ambiante présente un éclat métallique doré caractéristique. C'est un matériau céramique qui se distingue par sa haute dureté et sa résistance élevée à la corrosion, ce qui explique ses importantes applications industrielles.

TiN cristallise dans le système cubique à faces centrées (*cf*c), de type *NaCl*. Son groupe spatial est  $Fm\bar{3}m$  (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 (fig I-1).

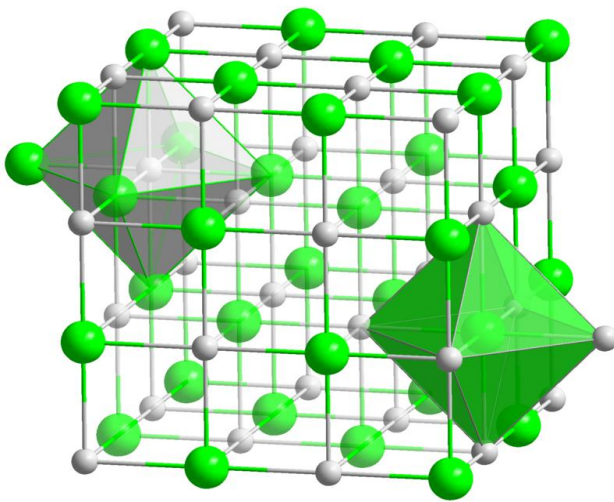


Figure I-1 : Structure cristalline de type NaCl de TiN.

#### I.3.1. Méthodes d'élaboration de nitrure de titane :

Il existe plusieurs méthodes pour élaborer la poudre de nitrure de titane. Citons les trois les plus utilisées : la nitruration directe du titane métallique par l'azote  $N_2$  à une température d'environ  $1400^\circ C$  ou dans une atmosphère d'ammoniac ( $NH_3$ ), la réduction de  $TiO_2$  par un mélange de carbone et d'azote qui forme TiN et CO, ou la réaction entre  $TiO_2$  et l'ammoniac ( $NH_3$ ) à  $1300^\circ C$ .

### I.4.2. Structure et propriétés :

Quelques propriétés d'un nitrure TiN stœchiométrique sont données dans le Tableau I- 1.

	Température de fusion	Couleur	Paramètres de maille (nm)	Résistivité électrique	Structure cristalline	Densité
TiN	2950±50°C	Or - bronze	0,4235	72 10 <sup>-6</sup> Ω cm 50 10 <sup>-6</sup> Ω cm	Cubique face centrée F m3m	5,43 5,39

Tableau I- 1: Paramètres de maille et quelques propriétés du nitrure TiN [11].

Le nitrure de titane TiN<sub>x</sub> existe dans un large domaine de stœchiométrie ( $0,41 \leq x \leq 1$ ). Le paramètre de maille augmente avec la stœchiométrie, ainsi que la densité théorique.

### I.4.3 .Quelques propriétés de TiN :

Le tableau II- 2 présente quelques propriétés de nitrures TiN frittés sous pression (HP, HIP).

	HIP TiN sans ajout	HP TiN + Ni (0,9 %vol)
$\sigma$ (MPa) temp. ambiante	383±41	471±72
$K_{ic}$ (MPa m <sup>0,5</sup> )	2,78±0,08	6,79±0,74
Dureté H <sub>v</sub> (GPa)	18,5±0,5	9,5±0,4
E- Module d'Young (GPa)	436	404
Coeff. dilat. Thermique $\alpha$ (10 <sup>6</sup> K <sup>-1</sup> )	8,92	8,79

Tableau II- 2 : Quelques propriétés de TiN fritté par HP [12] ou HIP [13].

### I.4.4 .Propriétés mécaniques de TiN :

Les revêtements à base de TiN élaboré par PVD présente des propriétés mécaniques qui permettent divers type d'applications. En premier lieu, il possède une très grande résistance à l'abrasion ce qui en font de très bons candidat pour des couches de protection d'outils et spécialement d'outils tranchants (TiN [14] ). Plus généralement, il a une vocation à être utilisés comme revêtements de protection (TiN [15]). Le principal avantage de ce composé est qu'il est aussi performant que les superalliages à base de nickel (aux propriétés mécaniques excellentes) tout en étant moins cher.

**I.4.5 .Application de TiN :**

Les céramiques à base de nitride TiN présentent une très bonne résistance mécanique et à la corrosion. Le nitride de titane est couramment utilisé comme dépôt pour sa grande dureté et sa très bonne tenue à l'usure. Ces revêtements réalisés par PVD, PECVD et CVD permettent d'augmenter la durée de vie des outils de coupe. Le nitride de titane est aussi employé pour améliorer la résistance à la rupture et la dureté de matériaux massifs. Il peut être associé à des matériaux tels  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{AlN}$  pour en augmenter les caractéristiques mécaniques. Il est également utilisé pour sa couleur or en joaillerie.

**Bibliographie :**

1. Gillan, E.G. and R.B. Kaner, *Inorg. Chem.* **33**, 5693 (1994)
2. Dwilinski R., Wysmolek A., Baranowski J., Kaminska M., Doradzinski R., Garczynski J., Sierzputowski L., Jacobs H., *Act. Phys. Polonica A.* **88 (5)** 833 (1995)
3. Dwilinski R., Doradzinski R., Garczynski J., Sierzputowski L. Baranowski J.M., Doradzinski R., *Mater. Sci. Eng. B.* **50**, 46 (1997)
4. C. Troadec, R. Fillit, P. Goeuriot, P. Verdier, Y. Laurent, J. Vicens, G. Boitier, J. L. Chermant and B. L. Mordike, *Materials Science Forum*, **217-222**, 1877 (1996).
5. Fitzmaurice J.C., A.L. Hector, I.P. Parkin, *J. chem. society dalton trans.* 2435 (1993)
6. Graziani, T., C. Melandri, A. Bellosi, *J. Hard Mater.* **4**, 29 (1993).
7. Collado, C., G. Demazeau, B. Berdeu, A. Largeteau, J.-C. Garcia, J.-L. Guyaux, J. Massies, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC – Chemistry*, **2**, 483 (1999).
8. 9. M. D. Aguas, A. M. Nartowski, I. P. Parkin, M. MacKenzie, A. J. Craven. *J. Mater. Chem.* **8**, 1875 (1998).
9. Iwama, S., K. Hayakawa, and T. Arizumi, *J. Cryst. Growth*, **66**, 189 (1984).
10. T. Yamada, M. Shimada, and M. Koizumi, *Densification of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by high pressure hot-pressing*, *Ceramic Bulletin*, 1981, 60(12), 1281-1288
11. K. Tanaka, K. Ishizaki, and C. Martin, *Sintering of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-HIP map for liquid phase sintering*, *International Conference on Hot Isostatic Pressing*, 1987, Lulea, 57-64
12. O.V.D. Biest, S. Valkiers, L. Garguet, P. Tambuyser, and I. Baele, *Creep, Oxidation and Microstructure in Silicon Nitrides*, *British Ceramic Proceedings*, 1987(39), 33-44
13. R.K. Govila, *Fracture and intermediate temperature instability in yttria-doped hot-pressed silicon nitrides*, *American Ceramic Society Bulletin*, 1986, 65(9), 1287-1292
14. A. Bellosi, F. Monteverde, C. Melandri, and S. Guicciardi, *Sintering behavior, microstructure and properties of fine silicon nitride ceramics*, *Ceramic Microstructure:*

Control at the Atomic Level, 1998, Plenum Press, New York, A.P. Tomsia and A. Glaeser  
263-275

15. J. Adlerborn, M. Burstroem, L. Hermansson, and H.T. Larker, Development of high  
temperature high strength silicon nitride by glass encapsulated hot isostatic pressing,  
Materials and Design, 1987, 8(4), 229-232

## II.1. Introduction :

La théorie quantique des solides a pour objet l'étude des propriétés physiques des solides à partir de leurs constituants microscopiques. Il s'agit de décrire et ou de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure microscopique, et des interactions entre particules élémentaires, les ions et les électrons qui le composent. La description quantique d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de *Schrödinger*. 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. Néanmoins, ce problème est impossible à résoudre de manière exacte, pour cette raison, des approximations doivent être faites.

## II.2. Équation de Schrödinger d'un solide cristallin :

Un système cristallin est constitué d'une collection de particules (noyaux plus électrons), en principe, il peut être déterminé à partir des lois de la mécanique quantique à l'aide de la résolution de l'équation de *Schrödinger* qui s'écrit sous la forme :

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

Où :  $H$  : est l'Hamiltonien du système

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

$E$  : l'énergie totale du système L'hamiltonien d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction (répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons)) est donné par la relation suivante :

$$H = T_e + T_n + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (\text{II-2})$$

Soit

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{M_A} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{II-3})$$

$i$  et  $j$  indiquent les électrons,  $A$  et  $B$  indiquent les noyaux,  $M_A$  et  $Z_A$  sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré  $R_{Ai}$ ,  $r_{ij}$  et  $R_{AB}$  sont respectivement les distances noyau/électron, électron/électron et noyau/noyau.

Ces formules utilisées sont exprimées en unités atomiques (u.a.) ( $\hbar^2 = e^2 = m = 4\pi\epsilon_0 = 1$ )

L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle.

$T_e = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2$  : L'énergie cinétique des électrons.

$T_n = -\frac{1}{2}\sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A}$  : L'énergie cinétique des noyaux.

$V_{ne} = -\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}}$  : L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

$V_{ee} = \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}$  : L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

$V_{nn} = \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$  : L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux

La solution de l'équation de Schrödinger d'un système complexe conduit à la résolution d'un problème à N corps. Dans ce cas il faut envisager différents niveaux d'approximations pour contourner ce problème.

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

L'approximation de *Born* et *Oppenheimer* [1] permet de simplifier l'équation de *Schrödinger* en supposant que le mouvement des électrons peut être séparé du mouvement des noyaux. Les noyaux sont bien plus lourds que les électrons et par conséquent on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_n$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_T = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II -4})$$

Cette approche considère que les électrons se déplacent dans le champ de noyaux fixes et ceci ne suffit pas de résoudre l'équation de *Schrödinger* à cause de la dépendance des mouvements des électrons et la présence des interactions. Cette approximation est appelée également approximation adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau.

### II.2.2. Les approximations Hartree et Hartree-Fock :

L'une des premières tentatives de résoudre l'équation de *Schrödinger* est proposée par *Hartree* [2]. Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de  $H$  sous la forme approchée :

$$\Psi = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3) \dots \psi_N(r_N) \quad (\text{II-5})$$

L'approximation *Hartree* est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale  $V_{e-e}$  du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour corriger ce défaut, *Fock* [3] 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 spin orbital mono-électronique qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\psi^{HF}(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-6})$$

Où  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est la constante de normalisation. Il est à noter que les méthodes précédentes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides.

### II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Pour résoudre l'équation de *Schrödinger* avec  $N$  électrons, on doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations. Il existe une théorie plus moderne, probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) permettant d'obtenir la densité électronique  $\rho$ . Cette méthode est basée sur le postulat proposé par *Tomas* [4] et *Fermi* [5] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange et de corrélation qui surgissent entre les électrons. Cependant, ce défaut fut corrigé par *Dirac* [6], qui a introduit l'approximation d'échange de la densité électronique.

### II.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Les fondements du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont basés sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par **Hohenberg** et **Kohn** [7]. Le premier théorème établit la correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental  $\rho(r)$  et le potentiel externe  $V_{\text{ext}}$ . En conséquence, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, telle que :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II-7})$$

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. C'est le résultat fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Deuxièmement, **Hohenberg** et **Kohn** montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II-8})$$

Où  $\rho_0$  : la densité de l'état fondamental. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3 \vec{r} \quad (\text{II-9})$$

Où

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (\text{II-10})$$

Soulignons que la fonctionnelle  $F[\rho]$  est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle  $F[\rho]$  est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de **Hohenberg** et **Kohn** ne donne aucune indication sur la forme de  $F[\rho]$ .

## II.4. Equations de Kohn et Sham :

**Kohn** et **sham** [8] ont développé une approche (basée sur la DFT) dans laquelle ils ramènent le système réel composé de  $N$  électrons interagissant à un système fictif de  $N$  électrons indépendants de même densité électronique que le système réel. En effet, l'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle, pour un système sans interaction sont connues. Pour le système fictif, les théorèmes de **Hohenberg** et **Kohn** s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité  $F[\rho(\vec{r})]$  pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-11})$$

Où :  $T_0[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction,  $E_H[\rho(\vec{r})]$  désigne le terme de **Hartree**,  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  le terme qui comprend les effets de l'échange et corrélation, et  $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le choix de **Kohn** et **sham** de se référer à un système fictif de  $N$  électrons sans interaction implique la résolution de  $N$  équations de **Schrödinger** « mono électroniques ». Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes. Les équations de **Kohn** et **Sham** sont les suivantes :

- La première donne la définition du potentiel effectif ressenti par les électrons :

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext}[\rho(\vec{r})] + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{II-12})$$

Où le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-13})$$

- La seconde équation utilise le potentiel  $V_{eff}$  estimé dans les  $N$  équations de **Schrödinger** afin d'obtenir les  $\varphi_i$  :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-14})$$

$$i = 1, \dots, N.$$

- La troisième  $\varphi_i$  équation donne l'expression de la densité électronique en fonction des  $N$  fonctions d'onde *obtenues* :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-15})$$

Vu leur interdépendance, ces trois équations doivent être résolues de manière auto-cohérente. En débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel  $V_{eff}[\rho(\vec{r})]$  est obtenu pour lequel l'équation (II-11) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, *i.e.* jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé)

#### II.4.1. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : L'effet d'échange, encore appelé corrélation de fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de *Hartree-Fock* le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde  $\varphi$

La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en  $\frac{1}{r-r'}$ . Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de 'self-interaction', qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. L'approche de *Kohn-Sham* impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde. A ce stade, il

est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et de corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations qui sont *LDA* et *GGA*.

#### II.4.1.1. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation LDA*) [9] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point  $\vec{r}$  dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point  $\vec{r}$  [10 ,11]. Ainsi, en un point  $r$  auquel correspond une densité  $\rho(\vec{r})$ , il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité  $\rho(\vec{r})$ . L'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II-16})$$

Où  $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  désigne l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons, de densité  $\rho$ . Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II-17})$$

Enfin, le terme  $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  de la relation (II-16) peut être approximé par une somme de deux contributions (cas linéaire), l'une correspondant au terme d'échange, l'autre au terme de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-18})$$

Où le terme d'échange, terme dit « d'échange de *Dirac* » et donné par :

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-19})$$

La partie corrélation  $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ , quant à elle, ne peut pas être exprimée de manière exacte. Pour cela, des paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par *Wigner* [12], *Vosko-Wilk-Nussair* [13], *Perdew-Zunger* [14] à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (*Variational Quantum Monte-Carlo VQMC*) effectué par *Ceperley et Alder* [15].

### II.4.1.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

La plupart des corrections qui ont été introduites à la (*LDA*) reposent sur l'idée qui consiste à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette, raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (*GGA*, *generalized Gradient Approximations*), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II-20})$$

Où  $\mathcal{E}_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. En revanche, il existe plusieurs paramétrisations pour la (*GGA*) dont celles de *Perdew et al* (1991) [16] et *Perdew et al* (1996) [17] et les versions les plus utilisées sont celles de *Perdew et Wang* [18] et *Perdew* [19]. Dans ce travail, on a systématiquement préféré la formulation de *Wu et Kohn* (*WC*) d'où la construction est transparente et libre de paramètres.

### II.4.2. Résolution des équations de Kohn-Sham :

Pour résoudre les équations de *Kohn-Sham*, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelée orbitales de *Kohn-Sham* (*KS*) :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II-21})$$

Les  $\phi_j(\vec{r})$  sont les fonctions de la base et les  $C_{ij}$  les coefficients du développement en série de  $\Psi_i(\vec{r})$ . Ces coefficients sont les seules variables du problème, puisque la densité ne dépend que des orbitales de *Kohn* et *Sham*. En utilisant le principe variationnel, les solutions 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. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (II-1).

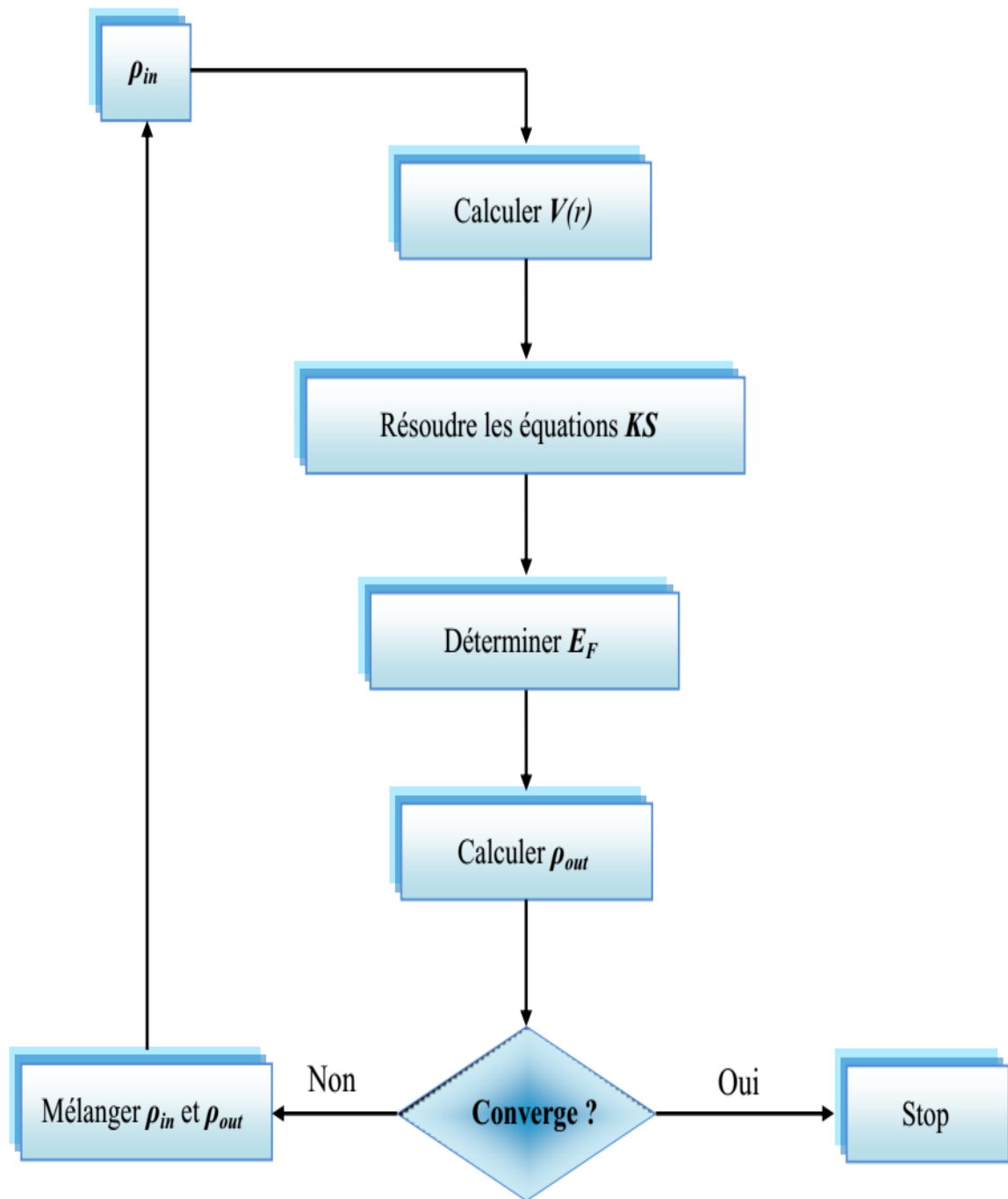
On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_j S)C_j = 0 \quad (\text{II-22})$$

Où  $H$  représente la matrice hamiltonienne et  $S$  la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II-15). Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{j+1} = (1+\alpha)\rho_{in}^j + \alpha\rho_{out}^j \quad (\text{II-23})$$

Où  $i$  représente la  $i^{ème}$  itération et  $\alpha$  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.



**Figure II-1** : Le diagramme du calcul self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.

## II.5. 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.5.1. Théorème de Bloch :

Bloch démontra un important théorème [20] 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 :

$$\psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (\text{II-24})$$

Avec:

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II-25})$$

$\vec{k}$  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 :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G c_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (\text{II-26})$$

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.5.2. Base d'onde plane :

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 [21]. 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 "Frozen core approximation", et le deuxième peut être limité par l'utilisation de la méthode du pseudopotentiel.

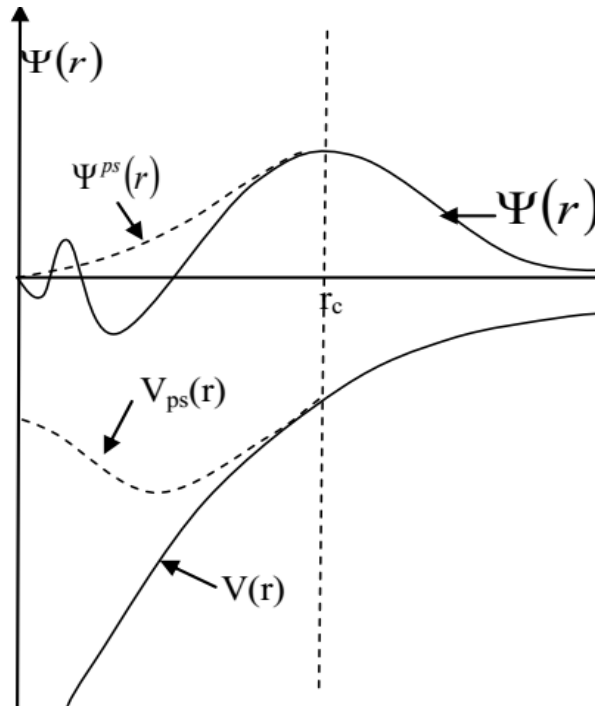
### II.5.3. L'approximation du cœur gelé :

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** [22]. 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.5.4. 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 remplacées 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 nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [21]



**Fig. 2.1.** Pseudisation des fonctions d'onde des électrons de valence et du potentiel  
(Illustration tirée de la référence [23]).

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 pseudopotentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [23]. 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 pseudopotentiel [21]. 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 pseudopotentiel seront lisses [23]. La figure (2-1) illustre la «pseudisation» des fonctions d'onde et du potentiel.

### II.5.5.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 pseudo-fonction 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) [24] 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

Le code ABINIT est principalement basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (*DFT*) [27, 28]. 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 [29- 30] a été mis en place, offrant une efficacité et une facilité d'utilisation. (Voir l'article de revue 31). 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 œuvre de la théorie de perturbation à N corps, le soi-disant «approximation *GW*» [32]. Density Functional Theory, 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 œuvre, y compris les différents saveurs de l'approximation de densité locale et approximation du gradient généralisée. 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 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 pseudopotentiel normeconservés, pour toute la table périodique. Récemment, la technique des ondes projetées et augmentée (Projected Augemented Waves *PAW*) [33] a été mise en œuvre.

Métaux ainsi que les isolants peuvent être facilement étudiés : des grilles, de vecteurs d'onde sont nécessaires échantillonner les 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 traité : ferromagnétique ainsi que des antiferromagnétiques sont aussi accessibles que les non-magnétiques. Les calculs y 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 [34]. 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 [34]. 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 pseudopotentiels, 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 pseudopotentiels 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. M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, (1927) 457.
2. D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, (1928) 89.
3. V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, (1930) 795.
4. L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, (1930) 376.
5. E. Fermi, Z. Phys., 48, (1928) 73.
6. P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas -Fermi atom" Proc. Cambridge Phil. Roy.Soc. 26: (1930) 376-385.
7. P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 864, (1964) 136.
8. W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. B 140, (1965) 1133.
9. R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (1985), (Plenum, NewYork)
10. A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, (1988) 3098.
11. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, (1992), 6671.
12. E. P. Wigner, Trans. R. Faraday Soc., 34, (1938) 678.
13. S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, Can. J. Phys. 58, (1980), 1200.
14. J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, (1981) 5048.
15. D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, (1980) 566.
16. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C.Fiolhais, Phys. Rev. B 43, (1992) 6671.
17. J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, (1996) 3865.
18. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, (1986) 8800.
19. J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
20. P. Kireev, La physique des semiconducteurs, 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- 21.M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. Rev. Mod. Phys., 64, (1992) 1045
- 22.U. Von Barth, C.D. Gelatt. Phys. Rev. B, 21, (1980) 2222
- 23.Warren E. Pikett, Computer Physics Repport 9, (1989) 115
- 24.D. R. Hamman, M. Schluter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, (1981) 1494

25. N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, (1991) 1993
26. Goedecker and J. Hutter, *Phys. Rev. B* **58**, (1998) 3641
27. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
28. W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
29. R. Parr and W. Yang, in *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, (1989).
30. E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei*, **6**, 602 (1927).
31. L.H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
32. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
33. D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
34. G. Ortiz et P. Ballone. *Phys. Rev. B*, **50(3)**, (1994).

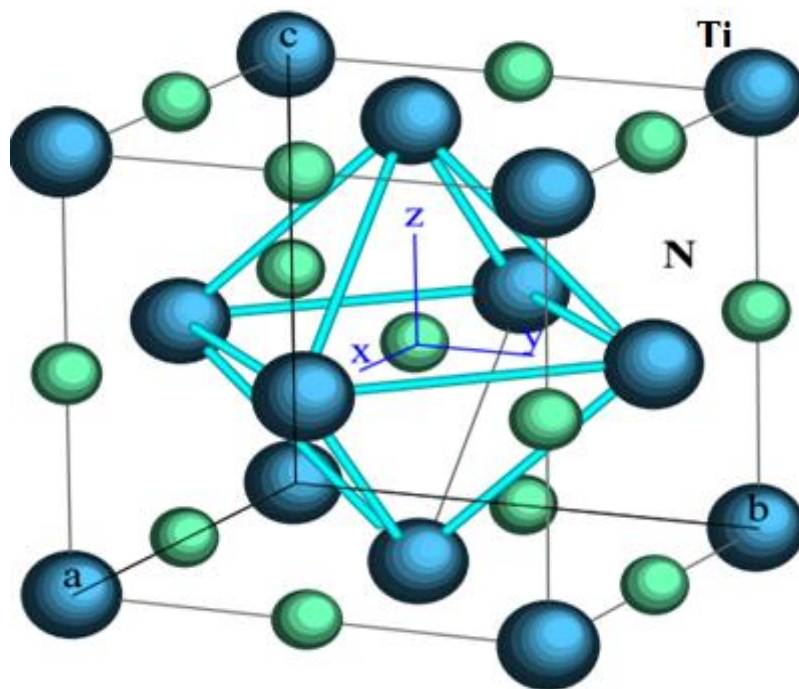
### III.1.Introduction :

Dans ce chapitre nous avons utilisé une méthode de calculs ab-initio pour explorer les propriétés structurales et électroniques de ce composé. Les calculs ont été réalisés en utilisant le code Abinit avec un pseudopotentiel de TroullierMartin. On détermine le paramètre de maille, le bulk modulus, et nous avons calculé aussi la densité d'états pour déterminer la nature de liaison.

TiN se cristallise dans le système cubique à faces centrées (*fcc*), de type *NaCl* :

Ti (0, 0, 0)

N (1/2, 1/2, 1/2)



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

### III.3. Propriétés structurales de TiN :

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés (électronique ...). Pour déterminer les propriétés structurales à l'équilibre tel que le paramètre du réseau  $a_{the}$  le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée par rapport à la pression, on a effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du  $a$  au voisinage du paramètre expérimental  $a_0$ , ensuite on a interpolé ces valeurs à une équation d'état [EOS] de Murnaghan [37] donner par :

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

$E_0$  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 :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

- L'ensemble des résultats des paramètres structuraux de l'état fondamental de TiN est rassemblé dans le tableau (Tab III.1).

	GGA	LDA	Expérimental
<b>a (Å)</b>	4.2693	4.1578	4.244 [1]
			4.239 [2]
			4.24 [5]
			4.16 [4]
			4.18 [3]
<b>B (GPa)</b>	268.30	298.26	288 [5]
			318 [6]
<b>B'</b>	4.15259	4.37492	-

**Tableau III .1** : le paramètre du réseau, le module de compressibilité  $B$  et  $B'$  pour TiN .

- Le paramètre du réseau d'équilibre est le minimum de la courbe représentante de l'énergie totale de TiN en fonction du volume sur les Fig .III .2 Fig .III.3
- Les calculs sont effectués en utilisant l'approximation GGA et LDA.

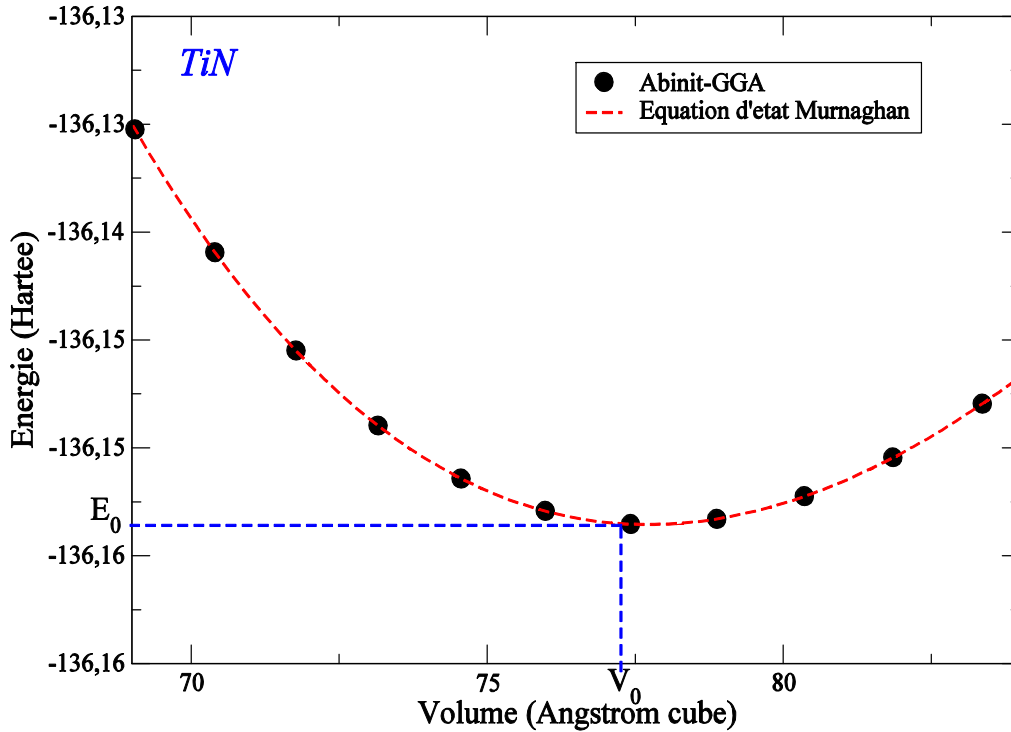


Figure .III.2 : la variation de l'énergie en fonction du volume du TiN calculée par GGA

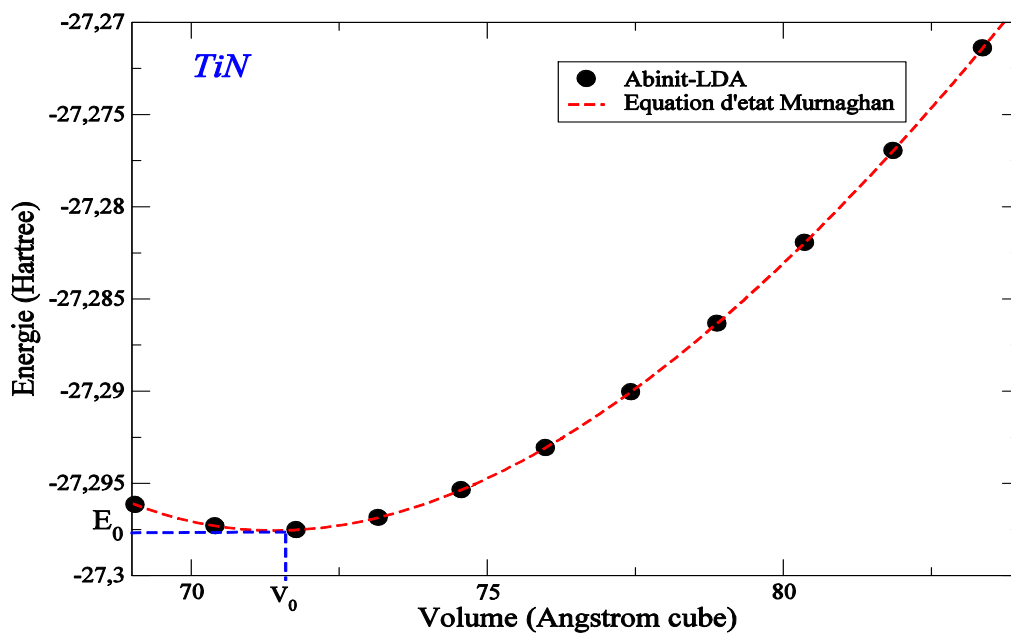
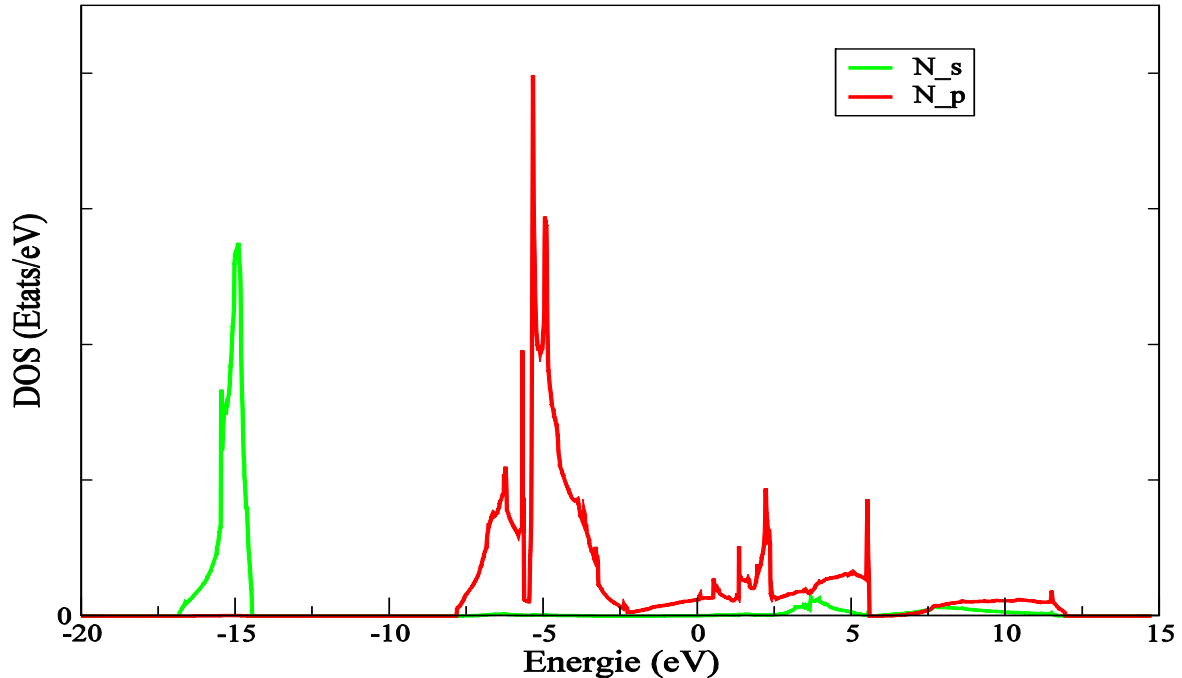


Figure .III.3 : la variation de l'énergie en fonction du volume du TiN calculée par LDA

### III .4. Les Densité d'états électronique (DOS) :

Sur la figure (III-4, III-5, III-6) représentés les densités d'états (DOS) totale et partielle de  $TiN$  stœchiométrique. Les courbes de densités d'états électroniques se distinguent par deux régions de part et d'autre du 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 -15 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 Titane ( $Ti3d$ ); la deuxième, a deux sous structures centrées à environ -7.5 eV et 5.5 eV, correspond aux états électroniques de type «  $p$  » de l'azote; Quand à la troisième, elle est en très grande majorité due aux états électroniques de type  $3d$  de  $Ti$  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  $Ti$  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'états de N

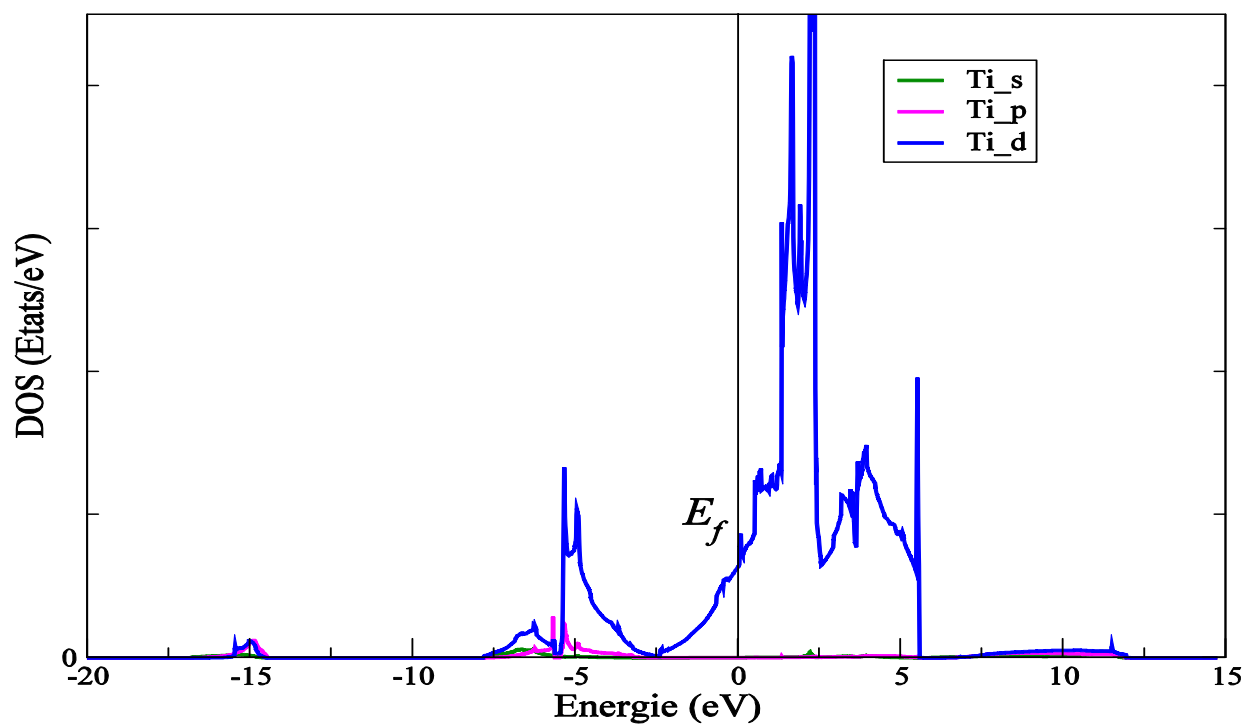


Figure III.5 : la Densité d'états de Ti

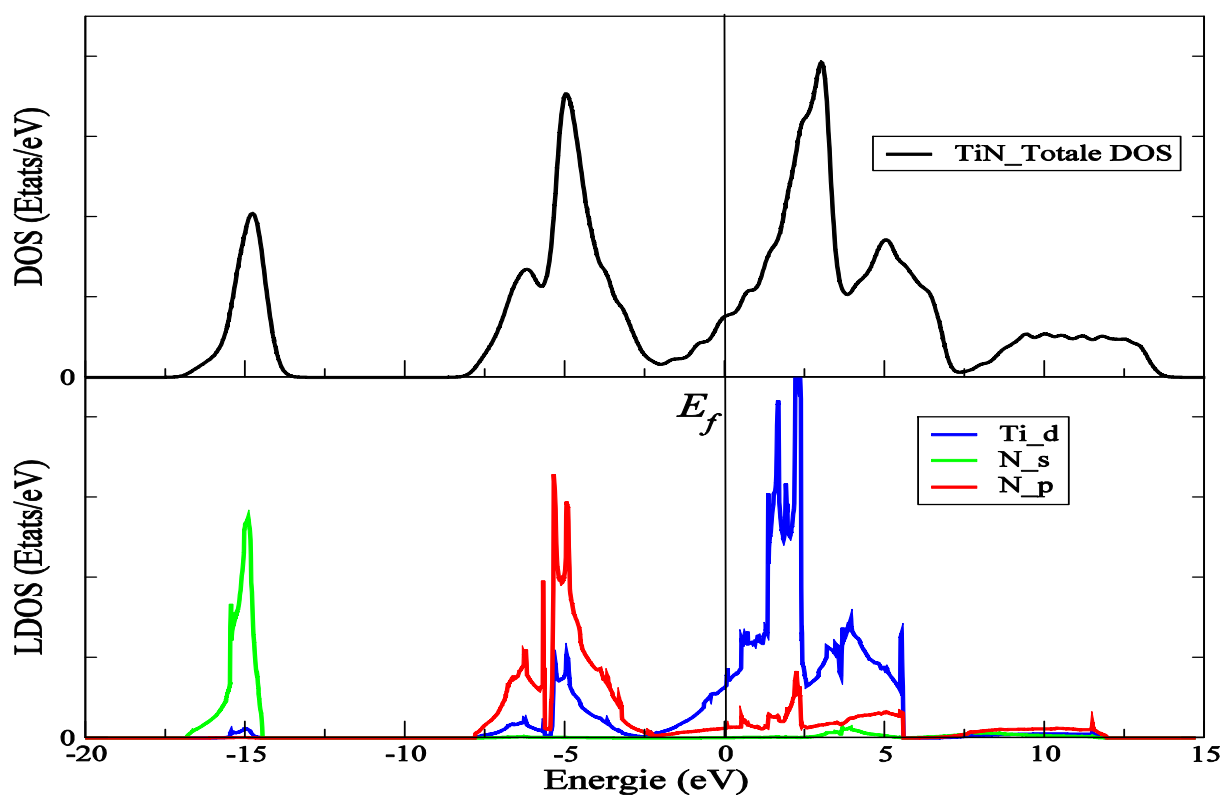


Figure III .6 : la Densité d'états totale de TiN

Dans la figure III.6, on montre la densité d'état (*DOS*) totale de *TiN* et la *DOS* partielle associée aux orbitales *3d* de *Ti* 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 *Ti*. Le Niveau de Fermi se trouve entre ses deux états (pseudogap) à  $2,5 \text{ eV}$  au-dessous des orbitales *d* de *Ti* et à  $6 \text{ eV}$  au-dessus de *2p* de *N*

**Bibliographie:**

1. A.I. Gusev, A. A. Rempel, A. J. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds, Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Springer (2001).
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. A. Zaoui, B. Bouhafs, P. Ruterana, *Mater. Chem. Phys.* **91**, 108 (2005).
4. Poonam Ojha, Bipul Rakshit, G Pagare and Sankar P. Sanyal, *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, **46**, 375 (2008).
5. V. P. Zhukov, V. A. Gubanov, O. Jepsen, N. E. Christensen, and O. K. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* **49**, 841 (1988).
6. J. O. Kim, J. D. Achenbach, P. B. Mirkarimi, M. Shinn, and S. A. Barnett, *J. Appl. Phys.* **72**, 1805 (1992).
7. M. Benhamida, A. Meddour, S. Zerkot, S. Achour, *Journal of Molecular Structure*, **777** (1-3), 41-44 (2006).

## *Conclusion Générale*

---

### **Conclusion Générale :**

Dans le cadre de cette mémoire on a étudié les propriétés structurales telles que les paramètres de réseau, le *Bulk Modulus B* et les propriétés électroniques de nitrure de titane. Les calculs ont été effectués dans le cadre de la fonctionnelle de la Densité (DFT) implémentée dans le code ABINIT. On utilise les deux approximations GGA et LDA pour le terme d'échange corrélation.

Nos résultats concernant les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau le Bulk Modulus qui sont obtenus par GGA et LDA est en excellent accord avec les résultats théorique et les données expérimentales. Parmi les grandeurs que nous avons calculées figurent les densités d'états totales (DOS) total et partiels de TiN, et nous avons remarqué que les courbes des densité d'états obtenues par (GGA) presque similaire.

## Liste des figures :

Figure I -1 : Structure cristalline de type NaCl de TiN.....	4
Figure II-1 : Le diagramme du calcul self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.....	18
Fig. II.2. Pseudisation des fonctions d'onde des électrons de valence et du potentiel.....	22
Figure III-1: Structure cristalline de type NaCl de TiN.....	29
Figure .III.2 : la variation de l'énergie en fonction du volume du TiN calculée par GGA....	31
Figure .III.3 : la variation de l'énergie en fonction du volume du TiN calculée par LDA....	32
Figure III.4 : la Densité d'états de N.....	33
Figure III.5 : la Densité d'états de Ti .....	33
Figure III .6 : la Densité d'états totale de TiN.....	34

## Liste des tableaux

Tableau I- 1: Paramètres de maille et quelques propriétés du TiN.....	5
Tableau I- 2 : Quelques propriétés de TiN fritté par HP [12] ou HIP.....	5
Tableau III .1 : le paramètre du réseau d'équilibre, le module de compressibilité B et sa dérivée $B'$ de TiN.....	31

## ملخص :

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص البنيوية والإلكترونية لسبائك نيتريد التيتان باستخدام حساب مبادئ أولية. الحسابات أجريت في إطار نظرية تابع الكثافة *DFT* باستخدام البرنامج *ABINIT* ولقد استخدمنا تقريب التدرج المعمم *GGA* وكثافة الموضع *LDA* لكمون التبادل و الترابط لبرنامج *ABINIT*. النتائج المتحصل عليها تمت مقارنتها مع النتائج التجريبية المتوفرة لبعض السبائك والتي بدت متوافقة مع بعضها البعض.

أما بالنسبة للخواص الإلكترونية (كثافة الحالة) استخدمنا تقريب التدرج المعمم (*GGA*) وجدنا أن النتائج المتحصل عليها قريبة من النتائج العملية.

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

## Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques de nitrure de titane, utilisant le calcul Ab-initio. Les calculs effectués dans le cadre d'une théorie de la densité *DFT* en utilisant *ABINIT* on a utilisé la paramétrisation *GGA et LDA* du potentiel d'échange et de corrélation. Les résultats obtenus ont été comparés avec les résultats expérimentaux disponibles pour certains alliages et qui semblaient compatibles entre eux. Pour les propriétés électroniques (la densité d'états), on utilisè l'approximation du gradient généralisé (*GGA*) et avons trouvé le niveau de fermi est égal à zéro, y compris la note que les résultats obtenus à proximité des résultats pratiques.

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

## Abstract :

In this work we studied the structural properties of titanium nitride, using first-principles calculations. The calculations were performed using *ABINIT* code, the codes is based on the density functional theory *DFT* where the parameterization *GGA and LDA* for the exchange and correlation potential. The results obtained were compared with experimental results available for some alloys and that seemed compatible with each other.

The results of the DOS obtained using the approximation (*GGA*), we note that the resultants obtained close to the resultants of this process.

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