

N° d'ordre: 42 / 2012 - M / CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE

FACULTE DE CHIMIE



Mémoire

Présenté pour l'obtention du Diplôme de MAGISTER

En Chimie

Spécialité: Chimie Physique et Théorique

par: M^{elle} ZOUAMBIA Soumia

***CONTRIBUTION THEORIQUE A L'ETUDE DE
L'ADSORPTION SUR DES NITRURES
DE METAUX DE TRANSITION***

Soutenu publiquement, le 16/07/2012, devant le Jury composé de:

Mr M. TRARI	Professeur	à l'USTHB	Président
Mme D. HAMMOUTENE	Professeur	à l'USTHB	Directeur de mémoire
Mr Y. BOUDOUMA	Professeur	à l'USTHB	Examineur
Mme O. BENTURKI	Maître de Conférences/A	à l'USTHB	Examineur
Mme H. GUEDDAOUI	Maître de Conférences/B	à l'USTHB	Invitée

Remerciements

Un très grand merci au bon DIEU qui est toujours présent avec moi dans le bonheur et dans le malheur. Merci de m'avoir donné la santé, la volonté, la foi et le courage pour réaliser ce modeste travail.

DIEU merci.

*Ce travail est le fruit de recherches effectuées au Laboratoire de Thermodynamique et Modélisation Moléculaire (LTMM) de la Faculté de Chimie, dirigé par Monsieur le Professeur **A. AIT KACI**, à l'Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENE (USTHB). Je lui exprime mes vifs remerciements et ma très profonde gratitude pour son accueil chaleureux et pour avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires, sans quoi je n'aurais pu réaliser mon travail et mes calculs.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement, vivement et chaleureusement Madame **D. HAMMOUTENE**, Professeur à la Faculté de Chimie de l'USTHB, pour m'avoir fait l'honneur de m'encadrer et de rendre ce travail si passionnant. Je la remercie pour son attitude amicale, son dévouement et sa confiance qu'elle m'a donnée au cours de ces années. Sa patience immuable, sa disponibilité de chaque instant, et la qualité scientifique de ses nombreux conseils, m'ont permis d'aboutir à la réalisation de ce travail. Merci pour votre savoir et votre expérience dont j'ai pu si généreusement bénéficier. Merci pour m'avoir fait entrer dans le monde de la recherche et pour m'avoir initiée aux méthodes de calcul de la Chimie Théorique. Merci pour la grande autonomie que vous m'avez laissée et qui m'a aussi permis d'acquérir une plus grande confiance en moi. Néanmoins, ces quelques mots ne sont pas suffisants pour exprimer toute ma gratitude.*

*Ce travail a été proposé et réalisé en collaboration avec Madame **H. GUEDDAOUI**, Maître de Conférences à la Faculté de Physique de l'USTHB. Je lui exprime ma plus grande gratitude pour sa disponibilité, sa générosité, pour ses conseils et ses encouragements, et pour toutes les discussions fructueuses que nous avons eues le long de ce travail.*

*Je remercie vivement Monsieur **M. TRARI**, Professeur à la Faculté de Chimie de l'USTHB, pour avoir accepté de présider mon jury. Mes vifs remerciements vont également à Monsieur **Y. BOUDOUMA**, Professeur à la Faculté de Physique de l'USTHB, pour avoir pris le temps*

d'examiner ce modeste travail. De même, je remercie Madame O. BENTURKI, Maître de Conférences à la Faculté de Chimie de l'USTHB, pour ses conseils et ses encouragements ainsi pour s'être intéressée à ce travail et pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame S. KADDOUR, Maître de Conférences à la Faculté de Chimie, qui par son acte ou par son soutien moral et matériel a apporté sa contribution à la réalisation de ce travail.

J'ai un grand plaisir à remercier l'ensemble de mes collègues du Laboratoire de Thermodynamique et Modélisation Moléculaire (LTMM) de la Faculté de Chimie, sans oublier Madame O. ZEKRI, Maître de Conférences à la Faculté de Chimie, qui m'ont accueillie chaleureusement, et avec lesquelles j'ai passé d'agréables moments. Je les remercie pour leur soutien et leur encouragement.

Mes remerciements vont également à Monsieur A. DEKHIRA pour sa disponibilité et son aide.

J'adresse aussi un grand merci à vous, mes chères amies intimes et fidèles.

Il m'est impossible et ça serait vraiment prétentieux de ma part de citer l'ensemble des personnes grâce auxquelles j'ai tant appris et qui, par leur soutien matériel et moral, par leur bonté et leur générosité ont permis à ce travail de voir enfin le jour. Je tiens à ce que chacune d'elles trouve ici l'expression d'un hommage sincère. Que celles qui ne figurent pas ci-après ne pensent point à un oubli ou à une ingratitude de ma part.

Je ne saurais oublier, dans ces remerciements, mes très chers sœurs et frères, pour leur confiance, leur soutien, leur aide et l'affection qu'ils n'ont cessé de me témoigner. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes très sincères remerciements.

Mes sincères gratitude et remerciements vont à ma sœur Lynda et son Mari qui m'ont accueillie chaleureusement durant mes années de Magister.

Enfin, je remercie particulièrement mes chers parents, qui ne cessent de me soutenir sur tous les plans, dans mes études. Je vous souhaite une longue vie, que Dieu me mène toujours sur la voie que vous m'avez montrée et m'aide à vous chérir et vous rendre un peu de tout ce que vous avez fait pour moi.

Merci à toi, mon ange, Karima. Merci encore.

S. ZOUAMBIA

Table des matières

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES.....	i
SYMBOLES ET ABREVIATIONS.....	1
LISTE DES FIGURES.....	2
LISTE DES TABLEAUX.....	4
INTRODUCTION GENERALE.....	5
REFERENCES.....	7

CHAPITRE I : LES NITRURES DE METAUX DE TRANSITION : ETAT DE L'ART

I.1. INTRODUCTION.....	8
I.2. GENERALITES SUR LES NITRURES DE METAUX DE TRANSITION	8
I.2.1. Les nitrures.....	8
I.2.2. Les nitrures de métaux de transition.....	9
I.2.3. Propriétés et caractéristiques des nitrures de métaux de transition.....	12
I.2.3.1. Caractéristiques générales.....	12
I.2.3.2. Propriétés chimiques.....	12
I.2.3.3. Propriétés mécaniques	13
I.2.3.4. Propriétés optiques	13
I.2.4. Application des nitrures de métaux de transition.....	13
I.3.PROBLEMATIQUE.....	14
I.3.1. Choix de l'adsorbant.....	14
I.3.1.1. Le mononitride de Hafnium.....	15
A. Structure cristalline.....	15
B. Caractéristiques et propriétés.....	16
C. Applications des mononitrides de Hafnium.....	17
I.3.2. Choix de l'adsorbat.....	18
A. Propriétés de l'adsorbat.....	18
B. L' Alumine.....	19

I.4. CONCLUSION	20
REFERENCES	21

CHAPITRE II:LES BASES DE LA CHIMIE QUANTIQUE: ASPECT THEORIQUE ET METHODOLOGIQUE

II.1. INTRODUCTION	26
II.2. LES BASES DE LA THEORIE	27
II.2.1. L'expression de l'opérateur Hamiltonien.....	27
II.2.2. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	28
II.2.3. Le problème à N corps.....	29
II.3. LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE	30
II.3.1. Aperçu historique.....	30
II.3.2. La densité électronique.....	31
II.3.3. Le modèle de Thomas-Fermi.....	31
II.3.4. Principes de la théorie DFT: Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	33
II.3.4.1. Premier théorème.....	33
II.3.4.2. Second théorème.....	34
II.3.5. Les équations de Kohn et Sham	35
II.3.5.1. L'approximation de la densité locale (LDA).....	39
II.3.5.2. Approximation de la densité de spin localisée (LSDA).....	40
II.3.5.3. Approximation de gradient généralisée (GGA).....	41
II.3.5.4. Fonctionnelles méta-GGA.....	42
II.3.5.5. Fonctionnelles hybrides.....	43
II.3.6. Performances et limitations de la DFT.....	43
II.4. LES PSEUDOPOTENTIELS	44
II.5. THEOREME DE BLOCH	46
II.6. METHODE DES ONDES PLANES	46
II.7. TECHNIQUE DE LA SUPERCELLULE	47
II.8. LE CODE CASTEP	47
II.9. CONCLUSION	49
REFERENCES	50

CHAPITRE III: ADSORPTION DE L'ALUMINIUM SUR LA SURFACE

HfN(001)

III.1. INTRODUCTION	53
III.2. ETUDE PRELIMINAIRE	54
III.2.1. Optimisation structurale du nitrure de Hafnium en volume.....	54
III.3. ETUDE DE LA SURFACE HfN(001)	60
III.3.1. Technique de la supercellule.....	61
III.3.2. Détermination de l'espace vide.....	61
III.3.3. Construction de la surface.....	62
III.3.4. Détermination du nombre de points-k et de l'énergie de coupure.....	63
III.4. ETUDE DE L'ADSORPTION DE L'ALUMINIUM	64
III.5. STRUCTURE ELECTRONIQUE ET DENSITE D'ETATS	66
III.5.1. Densité d'états du HfN en volume.....	66
III.5.2. Densité d'états du HfN en surface propre.....	67
III.5.3. Densité d'états de la surface Al/HfN (001).....	68
III.6. CONCLUSION	70
REFRENCES	71
CONCLUSION GENERALE	73
ANNEXES	76

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

a: paramètre de maille.

cc: cubique centré.

cfc: cubique à faces centrées.

hcp: hexagonal.

IRS: Infra-Red Spectroscopy.

MT: Métaux de Transition.

NMT: Nitrures de métaux de transition.

PZB: Première Zone de Brillouin.

R_{io}: Rayons interstitiels octaédriques.

R_{it}: Rayons interstitiels tétraédriques.

Codes Ab initio

CASTEP: Cambridge Sequential Total Energy Package.

SIESTA: Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms.

VASP: Vienna Ab initio Simulation Package.

Méthodes

BFGS: Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shannon.

BLYP: Becke-Lee-Yang-Parr.

BP86: Becke-Perdew 86.

B3LYP: Becke, three-parameters, Lee-Yang-Parr.

CA-PZ: Ceperley, Alder - Perdew, Zunger.

FPLAPW: Full-Potential Linearised Augmented Plane Wave.

FPMD: First Principle Molecular Dynamic.

HF: Hartree-Fock.

LAPW: Linearised Augmented Plane Wave.

OLYP: OPTX Lee-Yang-Parr.

PDOS: Partial Density Of States.

PWPP: Plane-Wave Pseudo-Potential.

PW91: Perdew-Wang.

X α : Méthode de Hartree-Fock-Slater.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Structure cristalline de type NaCl.....	9
Figure I.2. Structures (a) cubique centrée et (b) cubique à faces centrées avec les sites interstitiels tétraédriques (au milieu) et octaédriques (à droite).....	10
Figure I.3. Les orbitales principales du métal MT (cercles pleins) et non métal N (cercles transparents) dans les plans (001) d'une structure NaCl.....	11
Figure I.4. Structure cristalline de type NaCl : présentée par le HfN.....	15
Figure I.5. Diagramme de phase du système Hf-N	17
Figure II.1. Progression de la DFT au cours des années.....	26
Figure II.2. Illustration de l'hypothèse de Kohn-Sham: le système réel de gauche est supposé avoir la même densité que le système auxiliaire de droite.....	35
Figure II.3. Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham	38
Figure II.4. Représentation schématique du remplacement d'une fonction d'onde tous-électrons $\Psi(r)$ et du potentiel du cœur $V(r)$ par une pseudo-fonction d'onde $\Psi_{\text{pseudo}}(r)$ et un pseudopotentiel $V_{\text{pseudo}}(r)$ respectivement.....	45
Figure III.1. Vue de la structure cristalline Maille du HfN (B1-NaCl).....	54
Figure III.2a. Convergence de l'énergie totale d'une maille de HfN en fonction l'énergie de coupure $E_{\text{cut-off}}$ dans l'approximation GGA/PW91.....	55
Figure III.2b. Convergence de l'énergie totale d'une maille de HfN en fonction l'énergie de coupure $E_{\text{cut-off}}$ dans l'approximation LDA/CA-PZ.....	55
Figure III.3a. Convergence de l'énergie totale d'une maille de HfN en fonction du k-points dans l'approximation GGA/PW91 (Calculs effectués avec $E_{\text{cut-off}} = 550$ eV).....	56
Figure III.3b. Convergence de l'énergie totale d'une maille de HfN en fonction du k-points dans l'approximation LDA/CA-PZ (Calculs effectués avec $E_{\text{cut-off}} = 550$ eV).....	56

Figure III.4. Convergence de l'énergie totale d'une maille de HfN en fonction du paramètre de maille dans l'approximation GGA/PW91 (calculs effectués avec un maillage de 11x11x11 et $E_{\text{cut-off}}=550\text{eV}$).....	58
Figure III.5. Convergence de l'énergie totale d'une maille de HfN en fonction du paramètre de maille dans l'approximation LDA/CA-PZ (calculs effectués avec un maillage de 11x11x11 et $E_{\text{cut-off}}=550\text{eV}$).....	58
Figure III.6. Vue du motif utilisé dans les calculs périodiques pour représenter la surface HfN(001).....	61
Figure III.7. Variation de l'énergie du système en fonction de d'espace vide.....	62
Figure III.8. Représentation de la surface (1x1) de HfN (001).....	63
Figure III.9. Représentation de la surface HfN(001) avec les sites d'adsorption A (on top N), B (on top Hf), C (hollow) et D (bridge).....	64
Figure III.10. Densité d'état totale et partielle de HfN en volume	67
Figure III.11. Densité d'états totale et partielle de la surface propre de HfN(001)	68
Figure III.12. Densité d'états totale et partielle de l'adatom d'Aluminium dans le site on top N sur la surface HfN(001).....	69

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Variation des rayons interstitiels R_{io} et R_{it} dans les différentes structures cristallines en fonction du paramètre de maille.....	10
Tableau I.2. Propriétés et caractéristiques du nitrure de Hafnium.....	16
Tableau I.3. Propriétés d'Aluminium.....	19
Tableau III.1. Comparaison des valeurs du paramètre de maille de HfN avec celles de la littérature.....	59
Tableau III.2. Energie d'adsorption de l'Aluminium sur la surface HfN(001) pour différents sites d'adsorption.....	65

De tout temps, les matériaux ont guidé le développement de la civilisation. Preuve en est, l'histoire de l'Homme est découpée en périodes qui portent souvent le nom des matériaux qu'il met en œuvre: l'âge de la pierre, de cuivre, de bronze, de fer, ou encore de diamant.

La science des matériaux a toujours été une préoccupation majeure de l'Homme.

Un des principaux challenges scientifiques et technologiques actuels concerne donc le développement des matériaux.

La science des matériaux est l'un des secteurs d'activité le plus concerné par cet engouement puisqu'elle est, le plus souvent, à l'origine des matières premières nécessaires au développement de nouvelles applications technologiques et ce, dans divers domaines.

La combinaison de deux éléments chimiques donne en général une nouvelle substance dont les propriétés sont tout à fait nouvelles. Ceci donne une latitude salubre aux chercheurs pour mettre au point de nouveaux matériaux ayant des qualités particulières recherchées.

Les nitrures de métaux de transition font actuellement l'objet d'un intérêt croissant en plusieurs domaines (mécanique, microélectronique, optique, magnétisme, et catalyse) [1,2]. Ces composés peuvent être une alternative peu onéreuse aux métaux nobles, avec une meilleure résistance à la température [3-5].

Une particularité de ces matériaux est le fait qu'ils s'oxydent à l'air et plus précisément à des températures élevées [6,7]. Leur performance vis-à-vis d'une sollicitation particulière est souvent améliorée par l'addition d'un troisième élément tel que B, Al, Cr ou Si, par un traitement de surface, en utilisant un phénomène d'adsorption pour améliorer la dureté et/ou la résistance à l'oxydation [7]. Cette dernière est généralement assurée par la formation et la croissance d'une couche d'oxyde, à la surface du matériau [7,8].

Les outils de la chimie théorique offrent une alternative intéressante aux techniques expérimentales. En outre, ils permettent de les compléter et constituent, dans certains cas, un apport essentiel pour la compréhension des mécanismes de réactivité des surfaces, mis en jeu dans les phénomènes d'adsorption et de modifications structurales.

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'amélioration de la résistance des nitrures de métaux de transition, à l'oxydation, via un traitement de surface par adsorption de l'aluminium. Ce travail constitue donc une contribution théorique pour une meilleure compréhension des propriétés structurales, de l'aluminium adsorbé sur une surface de mononitride de hafnium HfN. Les calculs effectués ont été menés en utilisant une approche périodique *ab initio*, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [9-11], en ayant recours au code CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package) [12], développé dans l'approximation des pseudopotentiels et des ondes planes.

Ce manuscrit s'articule autour des trois chapitres suivants:

Le premier chapitre a pour but de dresser l'état de l'art des nitrures de métaux de transition et leur utilisation dans divers domaines. Un intérêt particulier sera accordé au nitride de hafnium. Nous y décrivons sa structure cristallographique, ainsi que ses applications.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons le cadre théorique des calculs *ab initio* dans lequel sera effectué ce travail. Nous rappellerons brièvement le développement des méthodes de calcul de la structure électronique, et nous exposerons les fondements de la DFT. Les approximations utilisées pour traiter la partie échange et corrélation de l'énergie, seront rappelées. Nous présenterons également d'autres approximations relatives aux pseudopotentiels et au développement en ondes planes.

Enfin, nous y présenterons une description sommaire du code *ab initio* CASTEP avec ses caractéristiques essentielles [13-15].

Le troisième chapitre est consacré à l'adsorption de l'aluminium sur la surface HfN(001). Des études préliminaires seront nécessaires. Elles comprendront la détermination du paramètre de maille théorique de HfN et de la taille de l'espace vide, la construction de la surface avec le choix de la taille du slab, la détermination du nombre de points-k et celle de l'énergie de coupure pour la base d'ondes planes choisie. Les résultats obtenus seront analysés puis comparés à ceux de la littérature. Nous en déduirons ensuite, l'énergie d'adsorption que nous analyserons en fonction du site d'adsorption.

Au terme de ce mémoire, les principales conclusions sont tirées, elles résument nos résultats les plus saillants et enfin, plusieurs perspectives sont proposées.

Références

- [1] E.W. Niu, L. Li, G.H. Lv, H. Chen, X.Z. Li, X.Z. Yang, S.Z. Yang, *Applied Surface Science*, **254** (2008) 3909.
- [2] H.O. Pierson, *Handbook of refractory carbides and nitrides. Properties, Characteristics, Processing and Applications*, Noyes Publications, New Jersey, USA., (1996).
- [3] Y.C. Hong, H.S. Uhm, *Scripta Materialia*, **59** (2008) 262.
- [4] C. Giordano, M. Antonietti, *Nano Today*, **6** (2011) 366.
- [5] N.C. Hernandez, J. Graciani, J.F. Sanz, *Surface Science*, **541** (2003) 217.
- [6] A. Joshi, H.S. Hu, *Surface and Coatings Technology*, **76-77** (1995) 499.
- [7] D. Liu, J. Deng, Y. Jin, *Computational Materials Science*, **47** (2010) 625.
- [8] A.M. Huntz, B. Pieraggi, *Oxydation des matériaux métalliques: comportement à haute température*, Hermes Science, Paris, (2003), pages 456.
- [9] P. Hohenberg, W.Kohn, *Physical Review*, **136** (1964) 864.
- [10] A.D. Becke, *Physical Review A*, **38**(1988) 3098.
- [11] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics*, **37**(1988) 785.
- [12] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **14** (2002) 2717.
- [13] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, *Reviews of Modern Physics*, **64**(1992) 1045.
- [14] D.B. Jesson, *CSAR Optimisation Support, CASTEP: Quantum Mechanical Atomistic Simulation Code, CSAR Focus*, Edition 5, (2000).
- [15] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K.Refsn,
- [16] M.C. Payne, *Zeitschrift für Kristallographie*, **220** (2005) 567.

I.1. INTRODUCTION

Ces dernières années, les nitrures de métaux de transition ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés particulières [1].

Les nitrures de métaux de transition (NMT) sont des composés d'insertion. Des atomes de petite taille, tels que l'azote, sont insérés dans les interstices d'un métal de transition, conférant à ce matériau des propriétés physico-chimiques nouvelles. Les matériaux ainsi formés sont connus sous le nom de nitrures de métaux de transition. Leurs propriétés, de stabilité thermique et de dureté similaire à celle des céramiques, leur confèrent un large champ d'étude et d'utilisation dans diverses applications [2].

Les composites, métaux de transition/azote (MT/N), constituent des matériaux très largement utilisés dans différents domaines tels que l'aéronautique, tribologie, mécanique, optique ou encore la catalyse. Les excellentes propriétés chimiques, physiques, mécaniques ainsi que les propriétés optiques de ces matériaux sont autant de bonnes raisons qui poussent les chercheurs à les étudier et les développer [3].

I.2. GENERALITES SUR LES NITRURES DE METAUX DE TRANSITION

I.2.1. Les nitrures

Ce sont des composés chimiques associant l'azote à un corps simple qui est souvent un métal ayant une électronégativité inférieure ou égale à celle de l'azote [4].

La formation des nitrures est essentiellement contrôlée par trois facteurs [4,5]:

❖ **La différence d'électronégativité entre l'élément azote et l'autre élément formant le nitrure.** Il est à noter que l'électronégativité d'un élément n'est pas une valeur fixe, car elle dépend de l'état de valence et que le rayon atomique peut aussi varier, car la taille est associée à une fonction d'onde et à son état d'hybridation.

❖ **La taille des atomes.** Le carbone et l'azote possèdent un rayon atomique très petit. Lorsque la différence de taille est grande, la formation d'un composé interstitiel (tels que TiC et TiN) est favorisée et lorsque cette différence de taille est faible, nous sommes en présence de la formation d'un composé covalent (tel que SiC).

❖ **La nature de la liaison chimique de ces atomes.** Une grande différence en électronégativité favorise une liaison ionique, alors qu'une faible différence favorise la liaison covalente.

Selon les structures électroniques et les caractéristiques de liaison dans la cohésion, les nitrures sont classés en cinq catégories [4,6]:

- Nitrures interstitiels (de grande différence d'électronégativité).
- Nitrures covalents (de faible différence d'électronégativité).
- Nitrures intermédiaires.
- Nitrures de type sels.
- Nitrures volatil.

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons essentiellement à l'étude des nitrures interstitiels, qui sont des composés d'insertion des atomes d'azote dans les sites interstitiels. Ces derniers sont des emplacements entre les atomes du cristal, où l'atome d'azote peut se loger ou entrer en solution d'insertion, si l'espace est suffisant.

Les nitrures sont remarquablement durs et inertes et sont utilisés comme abrasifs ou matériaux de structure à haute température.

Leur stabilité est obtenue lorsque les rayons R_N et R_M de l'azote et du métal vérifient la loi de Hägg suivante: $0,41 \leq R_N/R_M \leq 0,59$ [6].

I.2.2. Les nitrures de métaux de transition

Les nitrures des métaux de transition cristallisent, le plus souvent, dans la structure B1 (NaCl) [7-11].

La structure du réseau est cubique à faces centrées **cfc** des atomes de métal de transition (MT), et les interstitiels octaédriques sont occupés par les atomes d'azote [4,12] (**Figure I.1**).

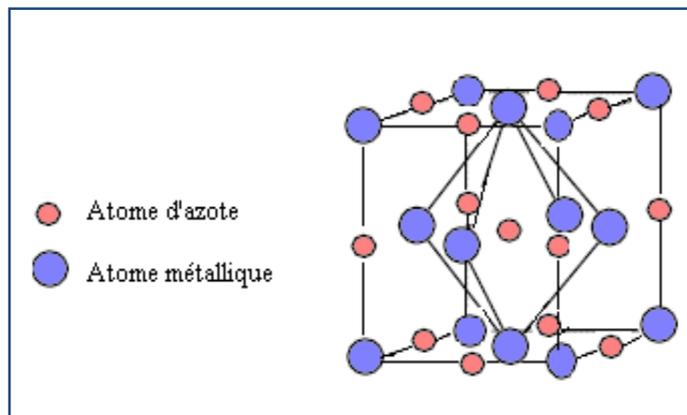


Figure I.1: Structure cristalline de type NaCl

En effet, la structure des MT présente deux types de sites interstitiels (**Figure I.2**): les sites octaédriques et les sites tétraédriques [6]. La dimension de ces derniers diffère d'une structure cristalline à une autre.

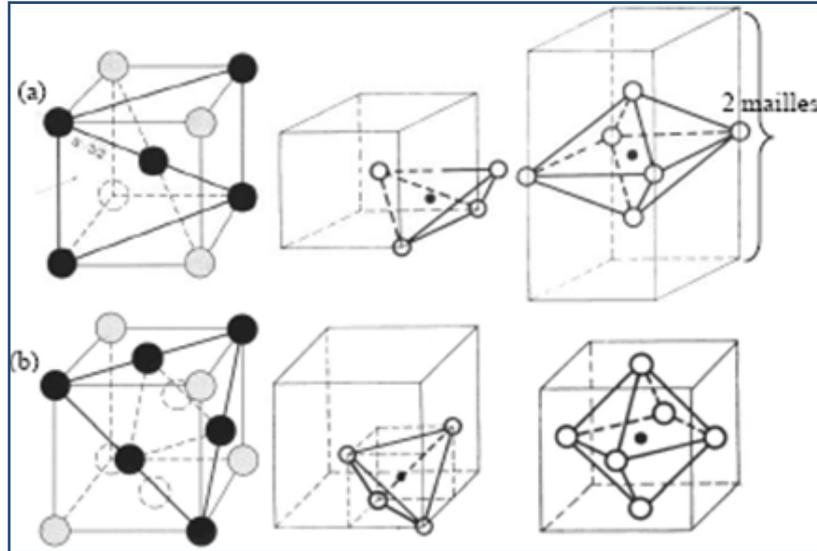


Figure I.2: Structures (a) cubique centrée et (b) cubique à faces centrées avec les sites interstitiels tétraédriques (au milieu) et octaédriques (à droite) [13,14]

Le **Tableau I.1** récapitule les valeurs du rayon interstitiel en fonction du paramètre de maille a , des systèmes: cubique (cubique centré (cc) et cubique à faces centrées (cfc)) et hexagonal (hcp).

Tableau I.1: Variation des rayons interstitiels R_{io} et R_{it} dans les différentes structures cristallines en fonction du paramètre de maille a

Structure	R_{it}	R_{io}
cubique centrée (cc)	$0,127a$	$0,067a$
cubique à faces centrées (cfc)	$0,080a$	$0,147a$
hexagonal (hcp)	$0,112a$	$0,207a$

Les nitrures des métaux de transition sont classés comme matériaux à liaison métallique (une liaison entre les paires d'atomes MT-MT), cependant, ils ont, en surcroît, un degré de liaison covalente et de liaison ionique [4,6].

La nature covalente (entre les atomes métal-azote et métal-métal) résulte de l'interaction entre l'état p de l'azote et l'état d du métal (pd_{σ} et pd_{π}), et aussi de l'interaction entre les atomes métalliques MT-MT de type dd_{σ} (**Figure I.3**) [4].

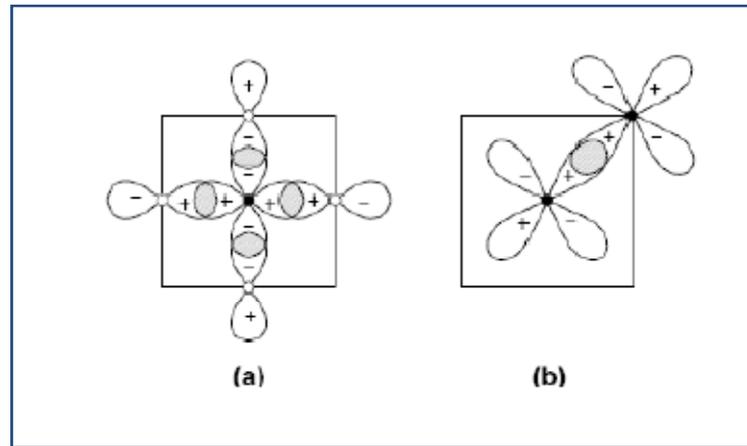


Figure I.3: Les orbitales principales du métal MT (cercles pleins) et non métal N (cercles transparents) dans les plans (001) d'une structure NaCl
(a) Liaisons entre les orbitales d (MT) et p (N).
(b) Liaisons entre les orbitales d (MT) des atomes voisins.

La formation de la liaison ionique $p-d$ de N-MT résulte d'un transfert de charge entre des atomes MT et N. Ce transfert de charge est responsable de la contribution ionique de la liaison MT-N, qui peut être considéré comme une interaction électrostatique entre les charges des atomes de MT et N. La direction du transfert d'électrons se fait des atomes du métal vers l'azote [4,5].

Plusieurs calculs de structure de bandes et de leurs densités d'états électroniques ont été menés sur certains NMT et ont mené leurs auteurs à donner des informations sur les propriétés physiques de ces matériaux. Leur extrême dureté a été expliquée par le caractère covalent caractérisant la majorité des liaisons assurant la cohésion, alors que la grande conductivité métallique, décelée chez ce type de matériaux, a été reliée à la présence du niveau de Fermi aux états 3d du MT. Quant à leur caractère réfractaire, il a été lié d'une part aux liaisons des états $N2p$ (complètement remplis) et d'autre part aux anti-liaisons des états $MT3d$ et $MT4sp$ (partiellement remplis) [5,6].

Les propriétés d'usage des nitrures de métaux de transition, que nous présentons ci-après, permettent à ces matériaux d'être des candidats potentiels pour de nombreuses applications [15].

I.2.3. Propriétés et caractéristiques des nitrures de métaux de transition

La multitude des caractéristiques générales des nitrures de métaux de transition et la diversité de leurs domaines d'application ont suscité des recherches intensifiées tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental [3].

I.2.3.1. Caractéristiques générales

La plupart des nitrures de métaux de transition ont la particularité d'être réfractaires en particulier ceux des groupes IV et V du tableau périodique [16,17]. Leurs points de fusion sont élevés et se situent généralement aux alentours de 3000°C [18-29]. Ces matériaux peuvent donc prétendre à des applications en ingénierie à haute température (cas de TiN, ZrN et TaN). Grâce à leur grande stabilité à des températures élevées [30,31], ces matériaux peuvent être utilisés sous forme de poudres, plus ou moins fines, pour renforcer des composites ou des superalliages sollicités à hautes températures, utilisés dans les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique et de l'aérospatiale. Les poudres de nitrures, tels que CrN, ZrN, HfN, VN, constituent également, la matière première pour la fabrication de céramiques réfractaires [32,33].

En outre, les nitrures de métaux de transition ont des conductivités thermiques et électriques similaires à celles des métaux [34,35].

De plus ces NMT, et plus précisément ceux des groupes IV et V du tableau périodique, ont une faible fonction de travail (HfN : 4.7-4.80 eV, VN:5.05-5.15 eV) [11,21,27,30] et des comportements magnétiques particuliers [28,38] dus à leur organisation interne (ZrN, VN, CrN).

I.2.3.2. Propriétés chimiques

La plupart des nitrures de métaux de transition ont la particularité d'être stables aux attaques chimiques et aux environnements réducteurs [39,40]. Leur grande stabilité est principalement due à la nature des liaisons qui assurent une forte cohésion du système. Plus précisément, il s'agit d'un ensemble de liaisons covalentes et de liaisons ioniques (TiN, ZrN, HfN) [4]. Ils ont ainsi une bonne inertie chimique [18,22,27,41], une bonne résistance à l'oxydation [18,30] et à la corrosion [25-28,31,35,37].

Quant aux propriétés catalytiques, les NMT présentent dans ce domaine des propriétés proches de celles des métaux nobles [16,28,42].

I.2.3.3. Propriétés mécaniques

Les NMT présentent des propriétés mécaniques qui permettent divers types d'applications. Ils possèdent une excellente résistance à l'usure [9], une très grande résistance à l'abrasion et aux chocs [36,41,43] et une très haute dureté superficielle (jusqu'à 23,5 GPa[36])[16-22,31,39].

I.2.3.4. Propriétés optiques

Une des particularités des NMT concerne leurs propriétés optiques. Certains d'entre eux, préparés sous forme de films, présentent une sélectivité optique très intéressante dans diverses applications technologiques (TiN, ZrN, HfN).

I.2.4. Application des nitrures de métaux de transition

Après avoir décrit brièvement les principales propriétés des nitrures de métaux de transition, voici un récapitulatif de leurs applications technologiques:

- ✓ **Electronique**: Les NMT servent de barrières de diffusion pour les semi-conducteurs [21,35,41,42] et les circuits intégrés [44], et de couches minces pour les dispositifs électroniques [9].
- ✓ **Microélectronique et optoélectronique**: Ces matériaux permettent l'élaboration de diodes électroluminescentes et de lasers bleus. [26,36,41].
- ✓ **Optique**: Les films de TiN, ZrN, HfN et de CrN sont utilisés comme capteurs solaires de haute performance (fonctionnant à très hautes températures). De plus, le film de ZrN est utilisé comme filtre optique [36,45].
- ✓ **Magnétisme**: Certains films de NMT sont utilisés comme support d'enregistrement magnétique de haute densité [46].
- ✓ **Mécanique**: Pour le traitement de surfaces, des couches protectrices de NMT [43,47], sont utilisées sur des outils de coupe [9,18,20,22,36,39] et de décoration [36,41,48].
- ✓ **Tribologie**: Certains NMT servent à limiter le grippage et l'usure, et à accroître la dureté [41,48,49].
- ✓ **Catalyse**: Les NMT à grande surface spécifique peuvent être utilisés comme catalyseurs [34,50,51].

Ils présentent également une forte activité catalytique [52] dans différentes réactions d'hydrogénation [53], d'hydrodésulfuration et d'hydrodénitrogénéation [42,54-57].

I.3. PROBLEMATIQUE

Bien que la plupart des NMT, soient relativement stables dans des environnements inertes, ils subissent une oxydation et/ou une corrosion à des températures élevées dans des environnements oxydants [43].

Mais le fait qu'ils soient des composés interstitiels [12], qui peuvent libérer de l'azote à partir du réseau et créer des sites actifs pour des réactions d'adsorption et catalytiques [58], leur performance vis-à-vis d'une sollicitation particulière, est souvent améliorée par l'addition d'un troisième élément tel que le bore, l'aluminium, le chrome ou le silicium, et cela, via un traitement de surface en utilisant un phénomène d'adsorption (**Annexe I**) pour améliorer la dureté et/ou la résistance à l'oxydation. Cette dernière est généralement assurée par la formation et la croissance d'une couche d'oxyde qui se forme à la surface du matériau (**Annexe II**).

En matière de protection des matériaux, nous cherchons de plus en plus souvent, un compromis entre coût et résistance.

Pour l'amélioration du comportement de ces matériaux, la tendance est donc, d'une part, à utiliser des matériaux durs et réfractaires tel que le HfN et d'autre part, à adapter des solutions faisant intervenir des matériaux, comme l'aluminium, ayant la particularité de pouvoir former une couche protectrice à haute température (entre 1000°C et 1300°C), constitué d'oxyde ralentissant l'oxydation.

I.3.1. Choix de l'adsorbant

Depuis plusieurs années, la multitude des propriétés des TiN leur permet d'être amplement utilisés dans un large éventail de matériaux. Des propriétés similaires peuvent être prévues en utilisant des métaux semblables à du titane, tel que le hafnium. Le développement d'utilisation du hafnium était uniquement lié à l'industrie nucléaire [6] non seulement parce qu'il absorbe les neutrons thermiques, mais aussi en raison de ses propriétés mécaniques exceptionnelles et de son excellente résistance à la corrosion. Mais après les travaux réalisés sur les nitrures et les carbures de métaux de transition, il est maintenant très utilisé sous forme de carbures, de nitrures ou d'oxydes.

I.3.1.1. Le mononitrure de hafnium

Le mononitrure de hafnium HfN est composé d'un alliage de hafnium Hf et d'azote N qui est obtenu par divers processus expérimentaux.

Il est considéré comme étant l'unique phase intermédiaire dans le système Hf-N connue jusqu'ici [6]. Sa gamme de composition est large $HfN_{0.75} - HfN_{1.12}$ et sa stabilité dépend du mode de préparation. En outre, le HfN stœchiométrique est le composé le plus stable parmi les mononitrures en métal de transition à températures élevées [18].

A. Structure cristalline

Le mononitrure de hafnium HfN cristallise dans le système cubique à faces centrées (cfc), de type NaCl (B1) [7,10,11,59]. Son groupe spatial est le $Fm\bar{3}m$ avec un paramètre de maille (a) égal à 4.52 Å. Dans la maille, les atomes de hafnium forment un réseau cubique à faces centrées, alors que les atomes d'azote sont localisés dans les sites octaédriques (Figure I.4).

Bien que le HfN soit classé comme un matériau à liaison métallique, il a aussi un degré de liaison covalente et de liaison ionique. La nature covalente (entre les atomes métal-azote et métal-métal) résulte de l'interaction entre l'état $2p$ d'azote et l'état d du métal, et aussi de l'interaction entre les atomes métalliques. La nature ionique résulte du transfert d'électrons du métal vers l'azote. La dureté élevée est expliquée par le caractère covalent et la conductivité électrique et thermique l'est par le caractère métallique.

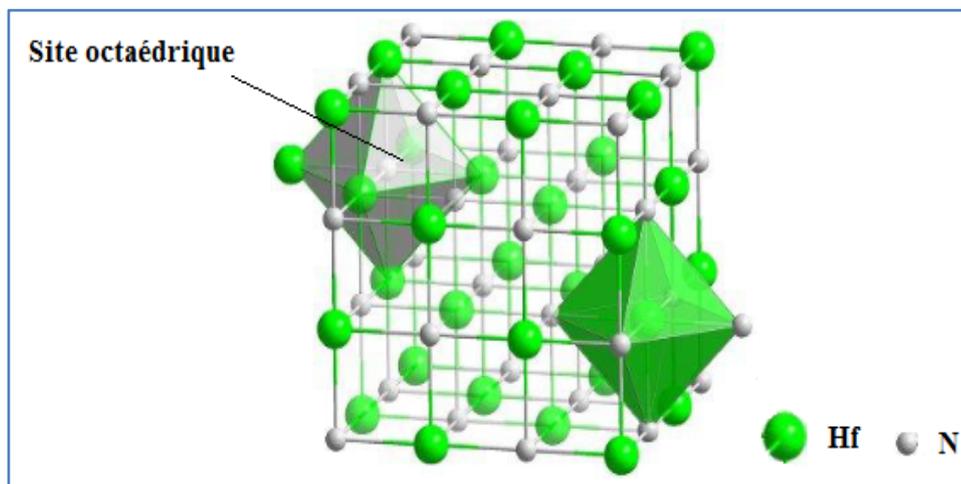


Figure I.4: Structure cristalline de type NaCl : présentée par le HfN

B. Caractéristiques et propriétés

Le nitrure de hafnium, comme tous les nitrures des métaux de transition, représente un potentiel technologique très attractif dans de nombreux domaines [11,60] en raison de ses excellentes propriétés mécaniques [11] et électroniques [59].

Il est considéré comme le NMT le plus réfractaire et le plus dur à des températures très élevées [10,18,61-63] et a la plus faible fonction de travail parmi tous les nitrures et carbures de métaux de transition [11,21,27,64].

De plus, le nitrure de hafnium affiche un certain nombre de propriétés uniques, parmi lesquelles nous citons une température de fusion très élevée (3387 °C) [4,11,60], une grande résistance à l'oxydation [21,60], ainsi que de hautes conductivité thermique [65] et électrique [11] et de grandes stabilités chimique et thermodynamique [10,59].

Le **Tableau I.2** montre un résumé des propriétés du composé HfN massif ayant la composition stœchiométrique.

Tableau I.2: Propriétés et caractéristiques du nitrure de hafnium

Propriétés et caractéristiques	HfN	Réf
Structure cristalline	cfc de type NaCl	[4,66]
Paramètre de maille (Å)	4.52	[4,66]
Phase δ -HfN.	δ -HfN	[4]
Groupe d'espace	Fm $\bar{3}$ m	[4]
Masse moléculaire (g/mol)	192.497	[4]
Couleur	jaune vert	[4]
Densité (g.cm ⁻³)	13.8	[4]
Température de fusion (°C)	3387	[4]
Capacité calorifique à pression constante C _p (J/mol.K)	38	[4]
Conductivité thermique K(W/m°C)	21.7	[4]
Module de Young (GPa)	480	[4]
Coefficient de dilatation thermique (CDT $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	69	[4]
Résistivité électrique à 20°C ($\mu\Omega$.cm)	33	[4,63,78]
Température de supraconductivité (K)	2-8.7 (varie avec la composition)	[4]
Dureté Vickers (GPa)	16.3	[4]
Résistance à l'oxydation	Commence à s'oxyder à 800°C	[4]
Résistance chimique	Stable aux températures ambiantes, attaque lente par les acides concentrés qui est favorisée par une levée de la température	[4]

Le système binaire hafnium-azote présente différents composés. Selon la construction du diagramme de phase présenté dans la **Figure.I.5** et en plus de la phase liquide, les principales phases constituant ce diagramme sont les suivantes :

- Une solution solide de structure cubique centrée (β -Hf).
- Une solution solide de structure hexagonale (α -Hf).
- Une phase cubique à faces centrées δ -HfN.
- Une phase ε -Hf₃N₂.
- Une phase ζ -Hf₄N₃.

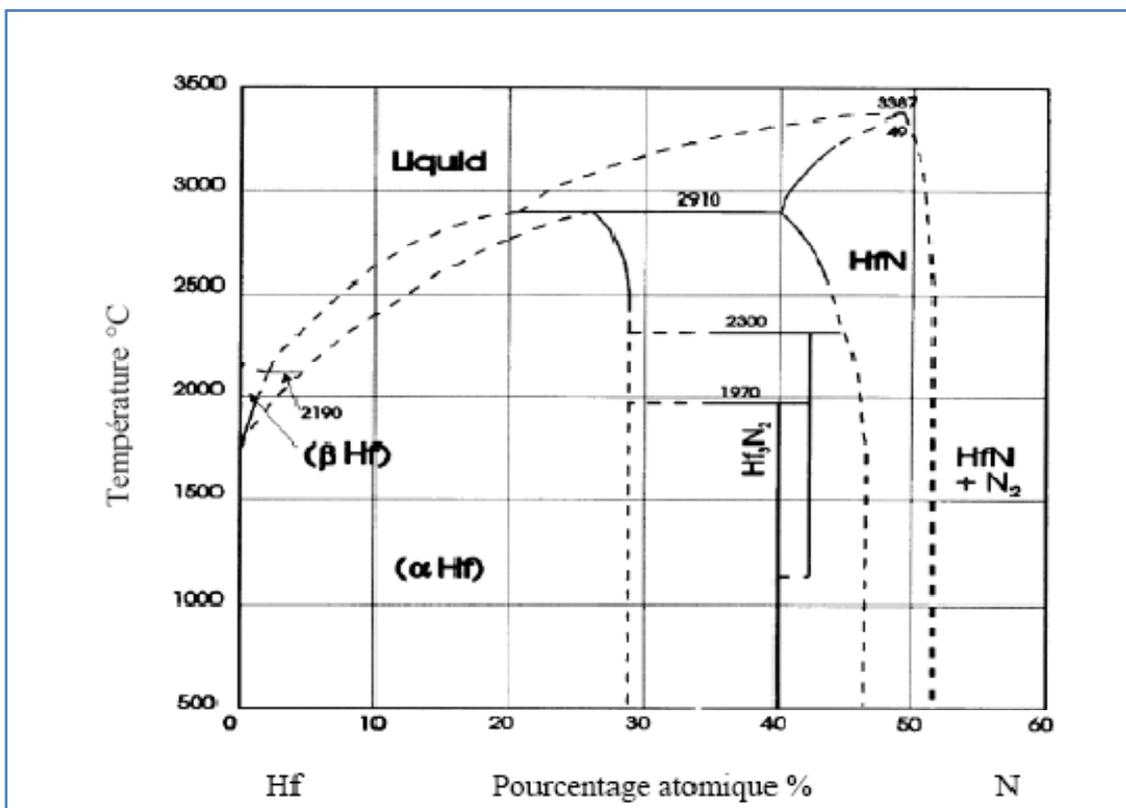


Figure I.5: Diagramme de phase du système Hf-N [4,67,80]

C. Applications des mononitrures de hafnium

Le mononitrure de hafnium, HfN est bien connu comme matériau réfractaire possédant une grande dureté, une bonne résistance à l'oxydation et une grande stabilité chimique et thermodynamique, il présente cependant une faible résistivité électrique [10].

Compte tenu de ses propriétés remarquables, il n'est pas étonnant que le nitrure de hafnium représente un potentiel technologique très attractif et qu'il soit utilisé pour de

nombreuses applications, aussi bien sous forme de couches minces (épaisseur inférieure au micron) que de revêtements plus épais. Les applications les plus courantes sont énumérées ci-dessous :

- Barrière de diffusion [11,59-61].
- Revêtement dur et résistant à l'usure [11,60,68,].
- Promoteur d'adhésion dans des dispositifs électroniques [59].
- Revêtement idéal pour des outils de coupe, surtout à des températures élevées, afin d'améliorer leur résistance (à l'usure et à l'abrasion), leur dureté, leur stabilité chimique, leur coefficient de frottement et leur conductivité thermique [18,61-63,68- 70].
- La conception des dispositifs électroniques, comme les électrodes de grilles [11].
- Protection contre les rayures de surfaces vitrées [62,66].
- La conversion photo thermique de l'énergie solaire à haute température [62,66].
- Transmission sélective de la lumière [62,66].
- Elaboration de couches antireflets [62,66].

De plus, le nitrure de hafnium, lorsqu'il est proche de la stœchiométrie, a une couleur jaune dorée [63,66], ce qui lui permettra d'être très répandu en décoration [68] et même en bijouterie où il peut remplacer l'or. Sa haute résistance aux rayures et à la corrosion est un atout supplémentaire [66].

I.3.2. Choix de l'adsorbat

A l'heure actuelle, l'aluminium, le métal le plus utilisé après le fer grâce à sa légèreté et sa bonne conductivité électrique et thermique, est utilisé dans de nombreux secteurs comme les transports, l'emballage, la construction ou encore les biens de consommation. Sa généralisation vient des propriétés remarquables du métal mais aussi de la variété de ses alliages.

A. Propriétés de l'adsorbat

Sans être exhaustif, quelques-unes de ses propriétés peuvent, tout de même, être rappelées (**Tableau I.3**). Sa masse volumique est environ trois (3) fois plus légère que celle de l'acier. Il possède une bonne conductivité électrique (environ deux tiers de celle du cuivre), et peut donc être utilisé comme câblage électrique aérien. L'aluminium et ses alliages, suivant leur composition, ont une bonne conductivité thermique (60% de celle du

cuire). Cette propriété est mise à profit par les équipementiers de l'automobile pour les échangeurs thermiques.

Enfin, une autre propriété remarquable, qui lui vaut certainement son renom avec sa légèreté, est sa tenue à la corrosion dans son état pur. Cette propriété lui vient des caractéristiques de l'oxyde d'aluminium, l'alumine.

A la différence de la plupart des métaux, l'aluminium est utilisable même s'il est oxydé en surface. Il est possible d'augmenter artificiellement l'épaisseur de cette couche d'oxydation par anodisation, ce qui permet d'augmenter la protection. Contrairement à l'aluminium, qui est un très bon conducteur, l'oxyde d'aluminium est, quant à lui, un excellent isolant.

Tableau I.3: Propriétés d'aluminium

Propriétés d'aluminium		
Propriétés générales	Nom, Symbole, Numéro	Aluminium, Al, 13
	Série chimique	Métal pauvre
	Groupe, Période, Bloc	13 (IIIA), 3, p
	Masse volumique	2,6989 g·cm ⁻³
	Dureté	1,5
	Couleur	blanc lustre métallique
Propriétés atomiques	Masse atomique	26,9815386 ± 8×10 ⁻⁷ u
	Rayon atomique	125 pm (118 pm)
	Rayon de covalence	1,21 ± 0,04 Å
	Configuration électronique	[Ne] 3s ² 3p ¹
	Etats d'oxydation	3
	Structure cristalline	cubique face centrée
Propriétés physiques	Etat ordinaire	Solide
	Température de fusion	660,323 °C
	Température de vaporisation	2 519 °C
	Densité	2,7g.cm ⁻³
	Conductivité thermique	237 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹

B. L'alumine

L'oxyde d'aluminium ou alumine se forme quasi instantanément et spontanément quand l'aluminium est mis en contact avec un milieu oxydant comme l'oxygène de l'air [71]. Cet oxyde a la particularité d'exister dans une variété de structures métastables : a) les alumines dites de transition ($\theta, \kappa, \gamma, \chi, \delta, \eta, \dots$), et b) la phase α -Al₂O₃, la plus stable à haute température [72-75].

L'alumine en fonction de sa température d'élaboration, se présente principalement, sous deux aspects [76]. L'un, sous la forme d'alumines métastables obtenues à des températures inférieures à 1000-1200°C, est celui d'un matériau à petits grains (de quelques nanomètres), à grande surface spécifique, et possédant des propriétés de surface acido-basiques [76]. L'autre, sous la forme stable α [72,73,77], préparé à des températures supérieures à 1100-1200°C, se présente avec des grains pouvant atteindre quelques micromètres, une faible surface spécifique, une grande dureté et un emploi sous forme, généralement dense et frittée [76]. La nature des phases et la microstructure de ces deux matériaux conditionnent leurs domaines d'applications, tels que la catalyse pour les alumines de transitions (γ , κ , θ ,...) et les réfractaires pour l'alumine α -Al₂O₃ [76,79].

Il est à noter que, l'alumine (Al₂O₃), est l'un des matériaux les plus intéressants en céramique en raison de ses nombreuses applications et de ses propriétés physiques variées. Il est utilisé comme support catalytique, dans la fabrication de dispositifs électroniques, comme matériaux d'outil de coupe, ou de barrière protectrice contre la corrosion, et même en tant qu'alternative pour le matériel chirurgical utilisé pour les implants [77]. De plus, il forme une couche compacte de cinq à dix nanomètres, peu conductrice, jouant le rôle de véritable protecteur du métal contre la corrosion.

I.4. CONCLUSION

Retenons, de ce premier chapitre, que les nitrures de métaux de transition possèdent de nombreuses propriétés pouvant être exploitées pour des applications technologiques diverses. Certains d'entre eux, comme le HfN par exemple, sont des composés "multitâches" sollicités pour plusieurs propriétés d'usage. Toutefois, leurs usages dans des conditions de température et de pression agressives, nécessitent le plus souvent un traitement de surface afin d'améliorer leur résistances et donc leur durée d'utilisation.

Références

- [1] M.A. Roldan, V. López-Flores, M.D. Alcala, A. Ortega, C. Real, Journal of the European Ceramic Society, **30** (2010) 2099.
- [2] S. Chouzier, P. Afanasiev, M. Vrinat, T. Cseri, M. Roy-Auberger, *Synthèse de carbures et nitrures de métaux de transition monométalliques et bimétalliques hautement dispersés par décomposition de précurseurs moléculaires*, Conférence Matériaux, 13-17 Novembre, 2006, Dijon, France
- [3] A. Srivastava, M. Chauhan, R.K. Singh, Physica Status Solidi B, **248** (2011) 2793.
- [4] H.O. Pierson, *Handbook of refractory carbides and nitrides. Properties, Characteristics, Processing and Applications*, Noyes Publications, New Jersey, USA., (1996).
- [5] J.A.M.D.O. Valero, Thèse Doctorat en Physicochimie de la Matière Condensée, Université Bordeaux I, Ecole Doctorale des Sciences Chimiques, 2002.
- [6] H. Gueddaoui, Thèse Doctorat en Physique des Matériaux et Composants, Université des Sciences et de la Technologie, HOUARI BOUMEDIENE, 2008.
- [7] J. Zhou, Z. Sun, R. Ahuja, Journal of Alloys and Compounds, **472** (2009) 425.
- [8] K. Kobayashi, Surface Science, **493** (2001) 665.
- [9] T. Chihi, S. Boucetta, D. Maouche, Acta Physica Polonica A, **116** (2009) 1085.
- [10] E.W. Niu, L. Li, G.H. Lv, H. Chen, X.Z. Li, X.Z. Yang, S.Z. Yang, Applied Surface Science, **254**(2008) 3909.
- [11] J.S. Jeng, C.H. Liu, J.S. Chen, Journal of Alloys and Compounds, **486** (2009) 649.
- [12] M. Fuchigami, K. Inumaru, S. Yamanaka, Journal of Alloys and Compounds, **486** (2009) 621.
- [13] A-F. G. Lorenzon, J-M. Haudin, *Matériaux pour l'ingénieur*, Mines Parie, 2006, page 10.
- [14] J. Philibert, A. Vignes, Y. Brechet, P. Combrade, *Métallurgie, du minerai au matériau*, Masson, Paris, 1998, page 289-291.
- [15] S.T. Oyama, *The chemistry of transition metal carbides and nitrides: Blackie Academic and professional*, New York, 1996.
- [16] N.C. Hernandez, J. Graciani, J.F. Sanz, Surface Science, **541** (2003) 217.

- [17] M. Sahnoun, J.C. Parlebas, M. Driz, C. Daul, *Physica B-condensed Matter - PHYSICA B*, **405** (2010) 3822.
- [18] A. Arranz, *Surface Science*, **563** (2004) 1.
- [19] J.L. O'Loughlin, C.H. Wallace, M.S. Knox, R.B. Kaner, *Inorganic chemistry*, **40** (2001) 2240.
- [20] C. Kral, W. Lengauer, D. Rafaja, P. Etmayer, *Journal of Alloys and Compounds*, **265** (1998) 215.
- [21] T. Kanzawa, N. Setojima, Y. Miyata, Y. Gotoh, H. Tsuji, J. Ishikawa, *Vacuum*, **83** (2009) 589.
- [22] D.G. Sangiovanni, L. Hultman, V. Chirita, *Acta Materialia*, **59** (2011) 2121.
- [23] H. Gueddaoui, G. Schmerber, M. Abes, M. Guemmaz, J.C. Parlebas, *Catalysis Today*, **113** (2006) 270.
- [24] S. Chouzier, P. Afanasiev, M. Vrinat, T. Cseri, M. Roy-Auberger, *Journal of Solid State Chemistry*, **179** (2006) 3314.
- [25] M.G. Brik, C.G. Ma, *Computational Materials Science*, **51** (2012) 380.
- [26] H.M. Benia, M. Guemmar, G. Schmerber, A. Mosser, J.C. Parlebas, *Applied surface Science*, **200** (2002) 231.
- [27] R. Fujii, Y. Gotoh, M.Y. Liao, H. Tsuji, J. Ishikawa, *Vacuum*, **80** (2006) 832.
- [28] C. Giordano, M. Antonietti, *Nano Today*, **6** (2011) 366.
- [29] J. Russias, S. Cardinal, C. Esnouf, G. Fantozzi, K. Bienvenu, *Journal of the European Ceramic Society*, **27** (2007) 327.
- [30] C.H. Tsai, Y.S. Lai, J.S. Chen, *Journal of Alloys and Compounds*, **487** (2009) 687.
- [31] R. Hübner, *Surface and Coatings Technology*, **158–159** (2002) 680.
- [32] M.D. Aguas, A.M. Nartowski, I.P. Parkin, M. MacKenzie, A.J. Craven, *Journal of Materials Chemistry*, **8** (1998) 1875.
- [33] S. Iwama, K. Hayakawa, T. Arizumi, *Journal of Crystal Growth*, **66** (1984) 189.
- [34] D.S. Bem, H-C.Z. Loye, *Journal of Solid States Chemistry*, **104** (1993) 467.
- [35] S.K.R. Patil, N.S. Mangale, S.V. Khare, S. Marsillac, *Thin Solid Films*, **517** (2008) 824.
- [36] Q.N. Meng, M. Wen, C.Q. Qu, C.Q. Hu, W.T. Zheng, *Surface and Coatings Technology*, **205** (2011) 2865.
- [37] P. Tomes, D. Logvinovich, J. Hejtmanek, M.H. Aguirre, A. Weidenkaff, *ActaMaterialia*, **59** (2011) 1134.

- [38] W.R. L. Lambrecht, M. S. Miao, P. Lukashev, *Journal of Applied Physics*, **97** (2005) 10D306.
- [39] C. Heiligers, M. Herrmann, I.J. Sigalas, J.H. Neethling, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **25** (2007) 300.
- [40] S. Mahieu, W.P. Leroy, K. Van Aeken, M. Wolter, J. Colaux, S. Lucas, G. Abadias, P. Matthys, D. Depla, *Solar Energy*, **85** (2011) 538.
- [41] G.L.N. Reddy, J.V. Ramana, S. Kumar, S.V. Kumar, V.S. Raju, *Applied Surface Science*, **253** (2007) 7230.
- [42] Y.C. Hong, H.S. Uhm, *Scripta Materialia*, **59** (2008) 262.
- [43] A. Joshi, H.S. Hu, *Surface and Coatings Technology*, **76-77** (1995) 499.
- [44] L. Du, J.H. Edgar, R.A. Peascoe-Meisner, Y. Gong, S. Bakalova, M. Kubal, *Journal of Crystal Growth*, **312** (2010) 2896.
- [45] M. Veszeli, K. Andersson, C-G. Ribbing, K. Järrendahl, H. Arwin, *Applied Optics*, **33**(1994) 1993.
- [46] K.S. Weil, P.N. Kumta, *Materials and Design*, **22** (2001) 605.
- [47] C. Jiang, Z. Lin, Y. Zhao, *Scripta Materialia*, **63** (2010) 532.
- [48] S. Jayaraman, J.E. Gerbi, Y. Yang, D.Y. Kim, A. Chatterjee, P. Bellon, G.S. Girolami, J.P. Chevalier, J.R. Abelson, *Surface and Coatings Technology*, **200** (2006) 6629.
- [49] K. Volz, M. Kiuchi, W. Ensinger, *Surface and Coatings Technology*, **120-121** (1999) 353.
- [50] R. Kapoor, S.T. Oyama, *Catalysis Letters*, **34** (1995) 179.
- [51] C. Sayag, S. Suppan, J. Trawczynski, G. Djéga-Mariadassou, *Fuel Processing Technology*, **77-78** (2002) 261.
- [52] J.G. Chen, *Surface Science Reports*, **30** (1997) 1.
- [53] P. Da Costa, J-L. Lemberton, C. Potvin, J -M. Manoli, G. Perot, M. Breyse, G. Djéga-Mariadassou, *Catalysis Today*, **65** (2001) 195.
- [54] M.K. Neylon, S. Choi, H. Kwon, K.E. Kurry, L.T. Thompson, *Applied Catalysis A: General*, **183** (1999) 253.
- [55] P.A. Aegerter, W.W.C. Quigley, G.J. Simpson, D.D. Ziegler, J.W. Logan, K.R. McCrea, S. Glazier, M.E. Bussel, *Journal of Catalysis*, **164**(1996) 109.
- [56] Y. Li, Y. Fan, J. He, B. Xu, H. Yang, J. Miao, Y. Chen, *Chemical Engineering Journal*, **99** (2004) 213.

- [57] A.S. Rocha, V.T. Da Silva, A.C. Faro Jr, Applied Catalysis A: General, **314** (2006) 137.
- [58] M. Nagai, Applied Catalysis A: General, **322** (2007) 178.
- [59] T. Nozaki, Y. Hatano, E. Yamakawa, A. Hachikawa, K. Ichinose, International Journal of Hydrogen Energy, **35** (2010)12454.
- [60] Y. Chen, T. Laha, K. Balani, A. Agarwal, ScriptaMaterialia, **58** (2008) 1121.
- [61] B.O. Johansson, J.E. Sundgren, U. Helmersson, M.K.Hibbs, Applied Physics Letters, **44** (1984) 670.
- [62] E. Bruninx, A. F. P. M. Van Eenbergen, P. Van Der Werfet, J. Haisma, Journal of Materials Science, **21** (1986) 541.
- [63] S. Shinkai, K. Sasaki, Japanese Journal of Applied Physics, **38** (1999) 2097.
- [64] J. A. Rothschild, M. Eizenberg, Applied Physics Letters, **94** (2009) 081905.
- [65] M.M. Opeka, I.G. Talmy, E.J. Wuchina, J.A. Zaykoskia, S.J. Causey, Journal of the European Ceramic Society, **19** (1999) 2405.
- [66] E.D. Palik, *Handbook of optical constants of solids III*, Academic Press, USA., (1998), page 351-352.
- [67] E. Wuchina, M. Opeka, F. Gutierrez-Mora, R.E. Koritala, K.C. Goretta, J.L. Routbort, Journal of the European Ceramic Society, **22** (2002) 2571.
- [68] D.A. Dzivenko, A. Zerr, R. Boehler, R. Riedel, Solid State Communications, **139** (2006) 255.
- [69] K. Schwarz, A.R. Williams, J.J. Cuomo, J.H.E. HarperH.T.G. Hentzell, Physical Review B, **32** (1985) 8312.
- [70] A.J. Perry, L. Schlapbach, Solid State Communications, **56** (1985)837.
- [71] C. Vargel, *Corrosion of aluminium*, Elsevier Lid, English, 2004.
- [72] S. Canovic, S. Ruppi, J. Rohrer, A. Vojvodic, C. Ruberto, P. Hyldgaard, M. Halvarsson, Surface and Coatings Technology, **202** (2007) 522.
- [73] A. Boumaza, L. Favaro, J. Le'dion, G. Sattonnay, J.B. Brubach, P. Berthet, A.M. Huntz, P. Roy, R. Tétot, Journal of Solid State Chemistry, **182** (2009) 1171.
- [74] M. Huntz, P.Y. Hou, R. Molins, Materials Science and Engineering A, **467** (2007) 59.
- [75] A.M. Huntz, P.Y. Hou, R. Molins, Materials Science and Engineering A, **485** (2008) 99.

- [76] J-L. Vigne, L. Mazerolles, C. Frappart, T. Di Costanzo, D. Michel, *Alimines poreuses nanostructurées: d'un nouveau procédé d'élaboration aux applications potentielles*, Conférence Matériaux, 21-25 Octobre, 2002, Tours, France.
- [77] L. Favaro, A. Boumaza, P. Roy, J. Le'dion, G. Sattonnay, J.B. Brubach, A.M. Huntz, R.Tétot, *Journal of Solid State Chemistry*, **183** (2010) 901.
- [78] R.A. Araujo, X. Zhang, H. Wang, *Journal of Electronic Materials*, **37** (2008) 1828.
- [79] W.W. Peng, P. Roy, L. Favaro, E. Amzallag, J.B. Brubach, A. Congeduti, M.A. Guidi-Cestelli, A.M. Huntz, J. Barros, R. Tétot, *Acta Materialia*, **59** (2011) 2723.
- [80] W. Lengauer, D. Rafaja, G. Zehetner, P. Ettmayer, *Acta Materialia*, **44** (1996) 3331.

II.1. INTRODUCTION

Au fil des dernières décennies, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), de son acronyme anglais ‘Density Functional Theory’ [1-6], est devenue l’une des méthodes les plus utilisées (**Figure II.1**) pour la description et l’analyse des propriétés électroniques et physico-chimiques des atomes, des molécules et même des solides [7-9]. Elle est devenue assez rapidement très compétitive, comparée aux méthodes *ab initio* plus traditionnelles de type Hartree–Fock (HF) et post-Hartree-Fock [10,11].

Ces méthodes HF, malgré une meilleure précision quantitative, sont connues pour être trop onéreuses en temps calculs (CPU) et en taille mémoire. De plus, elles ne sont applicables que sur des petits systèmes. Contrairement aux méthodes HF, les méthodes DFT permettent le traitement des systèmes de taille importante (plusieurs dizaines d’atomes) [5,6,12,13]. Grâce à son utilisation dans l’étude théorique de gros complexes inorganique et organométallique, la DFT devenue l’outil théorique principal des quantochimistes et des théoriciens en général [12,14,15].

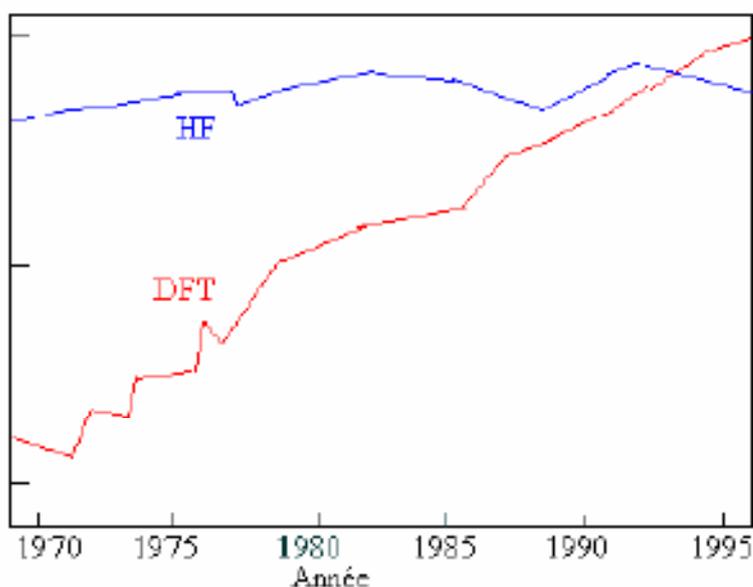


Figure II.1: Progression de la DFT au cours des années

II.2. LES BASES DE LA THEORIE

La structure géométrique, les modes de vibration, les enthalpies de réaction ainsi que d'autres observables dérivent de la structure électronique du système étudié. Cette structure électronique se déduit de l'équation de Schrödinger multiélectronique indépendante du temps:

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

Avec h l'opérateur hamiltonien, Ψ la fonction d'onde du système et E son énergie.

Sous l'apparente simplicité de sa formulation se cachent en fait plusieurs problèmes insolubles qui ont entraîné des approximations et des méthodes de résolutions originales. Nous détaillerons certaines d'entre elles au cours des paragraphes suivants, en particulier celles que nous avons employées, issues de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.2.1. L'expression de l'opérateur hamiltonien

Pour un système chimique donné, le hamiltonien total du système est un opérateur qui peut s'écrire :

$$H = \hat{T} + \hat{V} \text{ (II. 2)}$$

Avec \hat{T} et \hat{V} les opérateurs associés respectivement à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle.

Pour un système constitué d'électrons (e) et de noyaux (n), nous avons :

$$\hat{T} = \hat{T}_e + \hat{T}_n \text{ (II. 3)}$$

$$\hat{V} = \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} \text{ (II. 4)}$$

Plus précisément, si le système est composé de N électrons et M noyaux, nous exprimons ces opérateurs sous la forme d'une somme d'opérateurs:

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2 ; \quad \hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_a^M \frac{\nabla_a^2}{M_a} \text{ (II. 5)}$$

Avec $\hbar = h/2\pi$ la constante de Planck universelle, m_e la masse d'un électron et M_a la masse du noyau a . L'opérateur ∇^2 correspond au Laplacien, et:

$$\hat{V}_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} ; \quad \hat{V}_{nn} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a<b}^M \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} ; \quad \hat{V}_{ne} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{i,a}} \text{ (II. 6)}$$

avec e la charge élémentaire, ϵ_0 la permittivité du vide, Z_a, Z_b les numéros atomiques des noyaux a et b , r_{ij} la distance entre deux électrons i et j et r_{ab} la distance entre deux noyaux a et b et $r_{i,a}$ la distance entre un électron i et un noyau a .

II.2.2. L'approximation de Born-Oppenheimer

Le hamiltonien total d'un système comportant N électrons et M noyaux s'écrit, en unités atomiques (u.a):

$$H = \sum_i^N \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{i,a}} \right\} + \sum_a^M \left\{ \frac{-1}{2M_a} \nabla_a^2 + \frac{1}{2} \sum_{b \neq a} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \right\} \quad (\text{II. 7})$$

L'hamiltonien ainsi défini dans l'équation (II.7) est très complexe. Afin de pouvoir travailler à la résolution de l'équation de Schrödinger, on considère que l'on peut séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer [16].

Dans le cadre de cette approximation, l'électron est considéré comme une particule beaucoup plus légère que n'importe quel noyau (masse du proton environ 2000 fois celle de l'électron) [17]. 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 supposés fixes.

Pour les électrons, l'énergie cinétique des noyaux est considérée comme négligeable et le terme de répulsion entre les noyaux est considéré comme constant. Le hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme:

$$H_{\text{elec}} = \sum_i^N \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{i,a}} \right\} \quad (\text{II. 8})$$

dont l'équation aux valeurs propres :

$$H_{\text{elec}} \Phi_{\text{elec}} = E_{\text{elec}} \Phi_{\text{elec}} \quad (\text{II. 9})$$

permet d'obtenir la fonction d'onde Φ_{elec} qui ne dépend des coordonnées atomiques que de façon paramétrique, il en est de même pour l'énergie électronique E_{elec} . L'énergie totale doit donc tenir compte de la répulsion nucléaire:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{elec}} + \sum_a^M \sum_{b>a}^M \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \quad (\text{II. 10})$$

Une fois les équations électroniques résolues, il est possible de résoudre le problème nucléaire. Comme les électrons bougent beaucoup plus vite que les noyaux, les coordonnées électroniques sont remplacées par leur valeur moyenne.

Le hamiltonien nucléaire pour le mouvement des noyaux dans le champ moyen des électrons est donné par:

$$\begin{aligned}
 H_{\text{noyau}} &= \left\langle \sum_i^N \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{i,a}} \right\} - \sum_a^M \frac{1}{2M_a} \nabla_a^2 + \sum_a^M \sum_{b>a}^M \frac{Z_a Z_b}{r_{a,b}} \right\rangle \\
 &= E_{\text{total}} - \sum_a^M \frac{1}{2M_a} \nabla_a^2 \quad (\text{II. 11})
 \end{aligned}$$

L'énergie totale E_{total} est en fait un potentiel vis-à-vis du mouvement des noyaux.

$$H_{\text{noyau}} \phi_{\text{noyau}} = E_{\text{noyau}} \phi_{\text{noyau}} \quad (\text{II. 12})$$

avec ϕ_{noyau} la fonction propre décrivant les vibrations, rotation et translation d'une molécule et E la valeur propre. Cette dernière représente l'approximation de Born-Oppenheimer pour l'énergie totale, solution de l'équation de Schrödinger générale (II.2). Elle se décompose en énergies électroniques, de vibration, de rotation et de translation.

II.2.3. Le problème à N corps

L'approche conventionnelle utilise la fonction d'onde Ψ comme quantité centrale pour résoudre l'équation de Schrödinger car elle contient toute l'information sur le système.

Cependant Ψ possède une formulation trop complexe qui ne peut pas être évaluée, dépendant de $4N$ variables ($3N$ coordonnées d'espace et aussi N coordonnées de spin) où N est le nombre d'électrons.

Pour résoudre de tels systèmes à N particules, il existe principalement deux grands types de méthodes :

1. La méthode Hartree-Fock (HF) et ses « descendantes », les méthodes « post-HF ». Ces méthodes sont principalement utilisées dans le cadre de la chimie quantique et ne seront pas discutées ici.

2. Les méthodes basées sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), ont été développées dans le but de traiter des problèmes contenant un grand nombre de particules et sont, de plus, particulièrement adaptées à l'étude des solides [6].

Les calculs présentés dans ce mémoire sont basés sur la DFT, méthode brièvement décrite ci-dessous.

II.3. LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

II.3.1. Aperçu historique

Le concept fondamental de la méthode DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité [18-20]. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas (1927) [21] et Fermi (1928) [22]. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé en refrain depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux équations de Kohn et Sham en 1965 [18]. L'intérêt d'utiliser la densité électronique provient du fait qu'elle ne dépend que des 3 coordonnées spatiales ou à la limite de 6 coordonnées si l'on considère deux populations de spin (α et β) pour décrire les systèmes magnétiques. En revanche, si l'on s'en tient à la description d'un système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons, celle-ci dépendrait de $3N$ variables pour un système à spin dégénéré et de $6N$ variables pour un système magnétique, tâche impraticable.

La théorie de Thomas et Fermi est une véritable théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans la mesure où toutes les contributions à l'énergie électronique totale (cinétique aussi bien qu'électronique) sont exprimées en termes de la densité électronique.

Ce modèle a été amélioré par P.A. Dirac en 1930 [8,23] avec un terme d'échange. Un peu plus tard, en 1951, J.C. Slater [8,24] proposa un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme, améliorée avec un potentiel local (méthode de Hartree-Fock-Slater ou $X\alpha$).

Mais la DFT a véritablement commencé avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [1] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité [20].

Enfin, nous signalons le prix Nobel qui a été attribué à Walter Kohn et à John Pople en 1998 [4,25], dans le cadre de développement de cette méthode.

II.3.2. La densité électronique

La densité électronique est définie comme l'intégrale à travers toutes les coordonnées de spin et toutes les coordonnées d'espace sauf une, de tous les électrons:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_N)|^2 d s_1 d \vec{X}_2 \dots d \vec{X}_N ; \vec{X}_i = \vec{r}_i, s_i \quad (\text{II. 13})$$

$\rho(\vec{r})$ détermine la probabilité de trouver un des N électrons dans l'élément de volume $d \vec{r}$.

L'intégration de la densité électronique par rapport à r_1 (coordonnée spatiale associée à l'électron 1) permet de retrouver le nombre d'électrons:

$$\int \rho(\vec{r}) d(\vec{r}) = N \quad (\text{II. 14})$$

Les propriétés de la densité électronique sont telles que:

1. $\rho(\vec{r})$ est une fonction positive, de seulement trois variables d'espace, qui tend vers zéro quand \vec{r} tend vers l'infini et dont l'intégrale sur tout l'espace donne le nombre N d'électrons:

$$\begin{cases} \lim_{r \rightarrow \infty} \rho(\vec{r}) = 0 \\ \int \rho(\vec{r}) d(\vec{r}) = N \end{cases}$$

2. $\rho(\vec{r})$ est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction X).
3. Sur chaque position atomique, le gradient de $\rho(\vec{r})$ présente une discontinuité:

$$\lim_{r_{i,e} \rightarrow 0} [\nabla_a + 2Z_a] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0$$

où $\bar{\rho}(\vec{r})$ représente la moyenne sphérique de $\rho(\vec{r})$.

4. L'asymptote exponentielle pour une grande distance par rapport à un noyau est:

$$\rho(\vec{r}) \sim \exp[-2\sqrt{2I}|\vec{r}|]; \text{ avec } I \text{ l'énergie d'ionisation exacte.}$$

II.3.3. Le modèle de Thomas-Fermi (TF) (1927)

Les hypothèses sur lesquelles repose ce modèle, sont une répartition uniforme des électrons dans l'espace et le fait que chaque électron subisse un potentiel effectif électrostatique dû au noyau d'une part, et à la distribution des autres électrons d'autre part [8,21,22]. De plus, la détermination de l'énergie cinétique est basée sur le modèle du gaz homogène. En considérant que l'espace est divisé en cellules cubiques élémentaires, il est

possible de déterminer l'énergie cinétique totale (E_{cin}) des électrons dans une cellule cubique de côté L :

$$E_{cin} = \frac{3h^2}{10m_e} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} L^3 \rho^{5/3} \quad (\text{II. 15})$$

Pour avoir l'énergie cinétique totale du gaz, il est ensuite nécessaire de sommer sur toutes les cellules. On en arrive donc au point central de ce paragraphe puisqu'il est possible, de cette façon, de déterminer l'énergie cinétique du système; c'est une fonctionnelle de la densité qui prend la forme suivante (donnée en unités atomiques) [6]:

$$T_{TF} = C \int_{\substack{\text{tout} \\ \text{l'espace}}} \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{avec} \quad C = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \quad (\text{II. 16})$$

Compte tenu des hypothèses mentionnées en début de paragraphe, il est maintenant possible de déterminer l'énergie totale du système qui, elle aussi, est une fonctionnelle de la densité (donnée en unités atomiques).

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = C \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r}|} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}_1)}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} d\vec{r}_1 \quad (\text{II. 17})$$

Le premier terme du membre de droite est le terme d'énergie cinétique, le second reflète l'interaction entre les électrons et le noyau (de charge Ze) et enfin le troisième est l'interaction électrostatique entre électrons. Ainsi, en minimisant $E_{TF}[\rho(\vec{r})]$, il est possible de calculer la densité électronique de l'état fondamental du système. Le nombre de particules du système étant constant, la minimisation de (II.14) se fait en incorporant cette contrainte par le biais d'un multiplicateur de Lagrange b . On résout alors l'équation suivante:

$$\delta \left\{ E_{TF}[\rho(\vec{r})] - b \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right\} = 0 \quad (\text{II. 18})$$

Les résultats donnés par cette théorie sont en réalité assez médiocres [6] et ceci malgré de nombreuses tentatives d'amélioration. On peut citer parmi celles-ci, celle de Dirac (1930) qui consiste à introduire un terme d'échange dans la fonctionnelle $E_{TF}[\rho(\vec{r})]$ [23]. Cette approche approximative rencontre, en effet, de sérieux problèmes [19] puisque d'une part, les fonctions d'onde obtenues n'ont pas le bon comportement qualitatif au noyau et que d'autre part, cette approche ne permet pas de traiter les ions négatifs.

Ce modèle est cependant intéressant dans le sens où il constitue le premier pas vers une théorie où le calcul compliqué de la fonction d'onde est remplacé par celui d'une fonction plus simple, la densité électronique [11].

C'est dans cet esprit que Hohenberg et Kohn vont démontrer de façon rigoureuse, évitant ainsi les approximations trop drastiques du modèle de TF, que le hamiltonien d'un système est déterminé, à une constante près, par sa densité électronique.

II.3.4. Principes de la théorie DFT: Théorèmes de Hohenberg et Kohn (HK)

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, formulés en 1964 [1], ont permis de donner une cohérence aux modèles développés sur la base de la théorie proposée par Thomas et Fermi à la fin des années 30.

II.3.4.1. Premier théorème

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn énonce que toute observable d'un état fondamental stationnaire non-dégénéré peut être calculée, par le biais de la densité électronique de cet état fondamental [12,11]. En effet, le hamiltonien d'un système ne dépend que du nombre d'électrons considéré et du potentiel extérieur V_{ne} , qui représente l'interaction entre les électrons et les noyaux. Il est possible de démontrer qu'à une densité $\rho(\mathbf{r})$ donnée, correspond un potentiel extérieur unique (à une constante près). La connaissance de la densité entraîne ainsi celle du potentiel, qui entraîne celle de l'opérateur hamiltonien, et donc des valeurs moyennes associées [12,11].

Ce théorème est valide dans les cas où la densité est V-représentable (il existe un potentiel extérieur à partir duquel la densité peut être dérivée), et par la suite, ce théorème a été étendu à l'ensemble des densités N-représentables (c'est-à-dire quand l'intégration de la densité sur la coordonnée spatiale restante permet de retrouver le nombre d'électrons N et quand la densité est non-négative), désigné par N, par Levy [26,27] et Lieb[28].

Dans les conditions de validité de ce théorème, la fonctionnelle énergie s'exprime par la relation:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho] \quad (\text{II. 19})$$

avec $T[\rho]$ la fonctionnelle d'énergie cinétique, $V_{ee}[\rho]$ le potentiel d'interaction et $V_{ne}[\rho]$ le potentiel externe.

Les deux premières quantités sont rassemblées en une fonctionnelle universelle F_{HK} , indépendante du potentiel extérieur:

$$E[\rho] = \int \rho(r_1) V_{\text{ne}}(r_1) dr_1 + F_{\text{HK}}[\rho] \quad (\text{II. 20})$$

II.3.4.2. Second théorème

Le second théorème de Hohenberg et Kohn énonce que pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle $E[\rho]$, et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité du fondamental [12]. C'est-à-dire que pour la densité ρ , N-représentable et V-représentable, nous avons:

$$E_0 \leq E[\rho] \quad (\text{II. 21})$$

Ainsi, pour obtenir l'énergie de l'état fondamental, on va chercher à minimiser la fonctionnelle énergie:

$$\left[\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \right] = 0 \quad (\text{II. 22})$$

La minimisation de l'énergie passe par l'intermédiaire de l'utilisation du formalisme de Lagrange, c'est-à-dire par l'établissement d'un Lagrangien avec comme restriction la N-représentabilité de la densité (II.14):

$$L[\rho] = E[\rho] - \mu \left[\int \rho(r) dr - N \right] \quad (\text{II. 23})$$

où μ est le multiplicateur de Lagrange inconnu. La minimisation du Lagrangien (II.23) implique:

$$\frac{\delta}{\delta \rho(r)} \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(r) dr - N \right] \right\} = 0 \quad (\text{II. 24})$$

Comme la différentielle d'une fonctionnelle s'exprime sous la forme:

$$\delta F = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) dx \quad (\text{II. 25})$$

nous pouvons ainsi réécrire (II.24) comme:

$$\int \left\{ \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} - \mu \right\} \delta \rho(r) dr = 0 \quad (\text{II. 26})$$

Cette dernière formule est nommée équation fondamentale de la DFT, et implique que:

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} = v_{\text{ext}}(r) + \frac{\delta F_{\text{HK}}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II. 27})$$

II.3.5. Les équations de Kohn et Sham (KS)

L'équation (II.27) semble simple de prime à bord, mais la fonctionnelle universelle F_{HK} est inconnue. Plus particulièrement, la fonctionnelle d'énergie cinétique $T[\rho]$ n'est pas connue avec assez de précision. D'un autre côté, $T[\rho]$ est très bien définie si la fonction d'onde Ψ est connue. En 1965, Kohn et Sham[4,18] proposèrent un formalisme qui permet de calculer l'énergie $E[\rho]$ en se basant sur une fonction d'onde constituée de déterminants de Slater. Le point de départ est un hamiltonien de référence dans lequel les électrons n'interagissent pas entre eux. Ils ne sont soumis qu'au potentiel extérieur $v_{\text{KS}}(r)$ (système dit auxiliaire). Ce hamiltonien se comporte de telle sorte que la densité extraite de la résolution des équations associées aux théorèmes HK, soit égale à la densité réelle du système (voir **Figure II.2**).

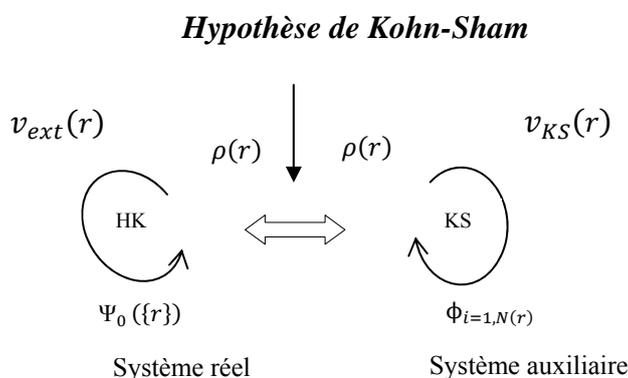


Figure II.2: Illustration de l'hypothèse de Kohn-Sham: le système réel de gauche est supposé avoir la même densité que le système auxiliaire de droite

Le hamiltonien s'écrit dans cette approximation de la manière suivante:

$$H_{\text{KS}} = \sum_{i=1}^N h(i) = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla^2(i) + \sum_{i=1}^N v_{\text{KS}}(i) \quad (\text{II. 28})$$

Ce hamiltonien présente pour solution un déterminant de Slater Ψ_S . Les orbitales moléculaires de ce déterminant sont obtenues après la résolution de l'équation :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{KS}}(r) \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (\text{II. 29})$$

La résolution de cette équation permet de déterminer la valeur de la fonctionnelle d'énergie cinétique sans interaction T_{KS} :

$$T_{\text{KS}}[\rho] = \sum_{i=1}^{N_{\text{occ}}/2} \langle \phi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (\text{II. 30})$$

et la densité:

$$\rho = 2 \sum_{i=1}^{N_{\text{occ}}/2} |\phi_i(r)|^2 \quad (\text{II. 31})$$

Pour ce système sans interactions, l'équation fondamentale de la DFT (équation (II.27)) devient:

$$\mu = \frac{\delta T_{\text{KS}}[\rho]}{\delta \rho(r)} + v_{\text{KS}}(r) \quad (\text{II. 32})$$

Nous avons vu que l'expression de l'énergie d'un système contenant N électrons interagissant entre eux est donnée par (II.19):

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(r) v_{\text{ext}}(r) dr + V_{\text{ee}}[\rho] \quad (\text{II. 33})$$

avec $T[\rho]$ la fonctionnelle d'énergie cinétique du système en interaction, $v_{\text{ext}}(r)$ le potentiel extérieur et $V_{\text{ee}}[\rho]$ contenant à la fois la fonctionnelle d'échange-corrélation et le potentiel de Coulomb. La différence entre les deux énergies cinétiques (II.30) et (II.33) est notée $\Delta T[\rho]$. L'objectif est maintenant d'exprimer (II.33) en fonction de $T_{\text{KS}}[\rho]$.

Nous pouvons montrer que (II.33) peut s'écrire sous la forme:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \overbrace{T_{\text{KS}}[\rho]}^{T[\rho]} + \Delta T[\rho] + \int \rho(r_1) v_{\text{ext}}(r_1) dr_1 + J[\rho] + (V_{\text{ee}}[\rho] - J[\rho]) \\ &= T_{\text{KS}}[\rho] + \int v_{\text{ext}}(r) \rho(r) dr + J[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] \end{aligned} \quad (\text{II. 34})$$

Avec

$$E_{\text{XC}}[\rho] = \Delta T[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] - J[\rho] \quad (\text{II. 35})$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (\text{II. 36})$$

La fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho]$ contient tous les termes qui ne sont pas connus avec exactitude. Il est aussi à noter que le formalisme de Kohn-Sham n'est pas basé uniquement sur l'utilisation de la densité électronique au sens strict, car le calcul du terme $T_{KS}[\rho]$ se fait à partir des orbitales moléculaires. Néanmoins, cette approximation est la manière la plus efficace d'appliquer la DFT. L'application du principe fondamental de la DFT (II.27) à (II.34) permet d'obtenir l'expression de μ suivante:

$$\mu = \frac{\delta T_{KS}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II. 37})$$

Cette dernière équation peut être réécrite, après regroupement des trois derniers termes, sous la forme:

$$\mu = \frac{\delta T_{KS}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 38})$$

Avec

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{XC}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \quad (\text{II. 39})$$

$$v_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II. 40})$$

En comparant l'équation (II.38) avec (II.32), on constate que l'équation à résoudre pour un système avec interaction est semblable à celle sans interaction (II.29), la seule différence résidant dans l'utilisation de potentiels différents. On doit ainsi résoudre:

$$h_{KS}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (\text{II. 41})$$

avec le hamiltonien de Kohn-Sham défini comme:

$$h_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\vec{r}) \quad (\text{II. 42})$$

Cette équation étant de type Hartree-Fock, la résolution s'effectue, selon un processus auto-cohérent SCF (Self Consistent Field) [20], de la manière suivante: tout d'abord, un ensemble d'orbitales moléculaires d'essai est utilisé afin de déterminer la densité. Cette dernière permet le calcul du potentiel effectif $v_{\text{eff}}(\vec{r})$, qui permet de déterminer les solutions de (II.41), nommément les valeurs propres ϵ_i et les vecteurs propres ϕ_i . Cette procédure doit être répétée jusqu'à la convergence (voir **Figure II.3**).

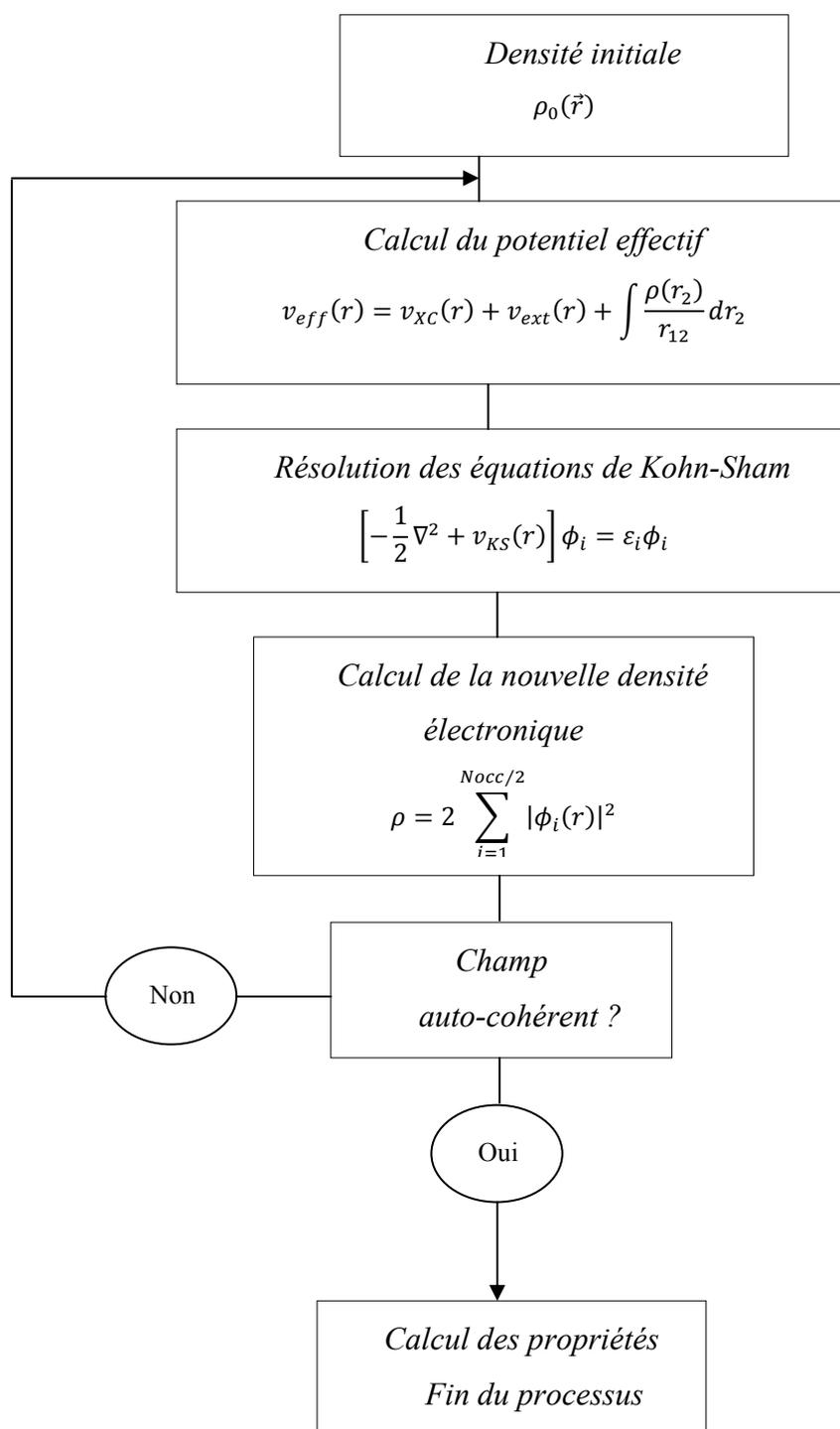


Figure II.3: Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham

Dans l'expression (II.42) de l'opérateur hamiltonien de Kohn-Sham h_{KS} , la seule inconnue est le potentiel d'échange-corrélation $v_{XC}(\rho)$. Plus la connaissance de cette dernière sera précise, plus la densité sera connue avec précision, et donc plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte. Cela implique qu'il est nécessaire de trouver une expression pour la fonctionnelle d'échange-corrélation qui se rapproche le plus de l'expression exacte. Pour cela, il existe plusieurs approximations de la fonctionnelle pour les différents systèmes électroniques. La première et la plus simple est l'approche LDA (Local Density Approximation) [29] qui consiste à considérer la densité comme celle d'un gaz d'électrons homogènes, c'est-à-dire que la densité varie lentement en fonction de la position. Vient ensuite l'approche LSDA (Local Spin Density Approximation) qui est un modèle LDA prenant en compte le spin, puis les méthodes GGA (Generalized Gradient Approximation) où l'énergie d'échange-corrélation dépend non seulement de la densité mais aussi de ses dérivées, puis les méthodes méta-GGA où les fonctionnelles d'échange-corrélation dépendent de la densité, de sa première dérivée, et aussi des dérivées d'ordre supérieur et enfin les fonctionnelles hybrides qui incluent, dans leurs expressions, une partie de l'échange HF.

II.3.5.1. L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation)

Les premières traces de l'approximation LDA datent des travaux de Fermi sur le gaz portant son nom [22]. Elle est, très largement utilisée et a connu de nombreux succès.

L'approximation LDA consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogène [12, 30]. Plusieurs valeurs pour l'énergie d'échange peuvent ainsi être utilisées.

Par exemple, l'énergie d'échange formulée par Dirac est de la forme:

$$E_X^{LDA}[\rho] = -C_X \int \rho^{4/3}(r) dr \quad (\text{II. 43})$$

$$\text{Avec } C_X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/3}$$

La méthode X_α proposée par Slater [24] donne quant à elle:

$$E_X^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{2} \alpha C_X \int \rho^{4/3}(r) dr \quad (\text{II. 44})$$

avec α une variable. La valeur $\alpha = 2/3$ permet de retrouver l'expression de Dirac. La valeur $\alpha = 3/4$ permet d'obtenir de bons résultats pour les atomes et les molécules. L'énergie de corrélation $E_C[\rho]$ est nulle dans la méthode X_α .

Une fonctionnelle de corrélation E_C a été proposée par Vosko, Wilk et Nusair en 1980 [30] et par Perdew et Wang [31] ou encore par Perdew et Zunger [32]. Les paramètres contenus dans cette fonctionnelle ont été déterminés à partir de l'interpolation d'un ensemble de valeurs d'énergie de corrélation basées sur des calculs Monte Carlo [20, 33]. Cette fonctionnelle de corrélation est à utiliser en connexion avec E_X^{LDA} définie par Dirac (II.43).

La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable. Cependant, elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [19,34].

II.3.5.2. Approximation de la densité de spin localisée (LSDA)

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA où S désigne le spin électronique. L'introduction de ce dernier consiste à considérer deux populations $\rho(\alpha)$ et $\rho(\beta)$ dans la matrice de densité et à formuler le potentiel dépendant du spin pour l'échange et la corrélation. Le système est décrit par deux fonctions dans un espace à 3 dimensions. La contribution à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz homogène ϵ_{XC} est maintenant fonction des deux spins: $\epsilon_{XC}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)]$.

Il existe pour cette énergie différents schémas de paramétrisation, tels que ceux anciens de Dirac [23, 8] et de Wigner [35] et F. Seitz [8] ou d'autres plus récents, de von Barth [29] et Hedin [36] et de Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [30].

Ainsi l'approximation LSDA à l'énergie d'échange-corrélation est définie de la manière suivante [20]:

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int d^3r \rho(r) \epsilon_{XC}^{hom}(\rho^\alpha, \rho^\beta) \quad (\text{II. 45})$$

Ici $\epsilon_{XC}^{hom}(\rho^\alpha, \rho^\beta)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène [37].

Pour les systèmes à couches fermées, les deux densités de spin ρ^α et ρ^β sont identiques. Ce n'est pas le cas lorsque le système traité possède des orbitales partiellement occupées. Dans ce cas, il faut résoudre les équations pour les densités α et β séparément. Cette manière de procéder est équivalente à la méthode Unrestricted Hartree-Fock (UHF), et est nommée Unrestricted Kohn-Sham (UKS).

II.3.5.3. Approximation de gradient généralisée (GGA)

Cette méthode consiste à introduire le gradient de la densité dans la description des effets d'échange et de corrélation. Alors que la méthode LDA est locale de par la considération d'une densité équivalente à celle d'un gaz homogène, on incorpore ici des éléments non locaux [31,38].

En effet, le gradient de la densité permet de prendre en compte la variation de la densité au voisinage de chaque point. On écrit donc:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho) dr \quad (\text{II. 45})$$

Il est possible de démontrer que l'échange exact présente, lorsque la distance entre les deux électrons r est très grande, une valeur limite: $\lim_{r \rightarrow \infty} \epsilon_X[\rho] = -\frac{1}{2r}$, alors que cette limite dans le cas de l'échange LDA tend exponentiellement vers zéro. Il a donc été développé des fonctionnelles qui permettent de retrouver les limites correctes, même s'il est difficile de développer des potentiels GGA permettant de retrouver la bonne limite.

Par exemple, l'énergie d'échange-corrélation dans l'approche non-empirique de Perdew, Burke et Ernzerhof [38] est:

$$E_X^{PBE}[\rho] = \int \rho \epsilon_X^{LDA}(\rho) F_X(s) dr \quad (\text{II. 46})$$

$$F_X(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + bs^2/k} \quad (\text{II. 47})$$

$$s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_F\rho} \quad (\text{II. 48})$$

Avec $k = 0,804$; $b = 0,21951$; $k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$

La fonctionnelle de corrélation s'écrit:

$$E_C^{\text{PBE}} = \int d\rho \rho [\epsilon_C^{\text{LDA}}(\rho) + H(t)] \quad (\text{II. 49})$$

$$H(t) = \gamma \ln \left\{ 1 + \frac{\beta t^2}{\gamma} \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\} \quad (\text{II. 50})$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma \left(\exp \left(-\epsilon_C^{\text{LDA}} / \gamma \right) - 1 \right)} \quad (\text{II. 51})$$

$$t = \frac{|\nabla \rho|}{2k_s \rho} \quad (\text{II. 52})$$

Avec $k_s = \sqrt{4k_F/\pi}$; $\beta = 0,066725$ et $\gamma = 0,031091$.

Les différents paramètres apparaissant dans les équations précédentes ne sont pas ajustés à partir de valeurs expérimentales, mais sont déterminés à partir de diverses conditions.

Par exemple, lorsque la densité devient constante, le gaz d'électrons homogène doit être retrouvé. Aussi, les comportements asymptotiques des énergies et des potentiels doivent être respectés. Toutes les conditions auxquelles doivent satisfaire les paramètres ont été données par Perdew et al. [38].

La fonctionnelle d'échange-corrélation de GGA est une combinaison de la fonctionnelle d'échange et de corrélation (BLYP, OLYP, BP86) [2,3,38,39].

La GGA donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA sur corrige parfois la LDA [40].

II.3.5.4. Fonctionnelles méta-GGA

Dans ce cas, les fonctionnelles d'échange-corrélation dépendent non seulement de la densité et de sa première dérivée, mais aussi des dérivées d'ordre supérieur et aussi du Laplacien de la densité $\Delta \rho(r)$ [41]. On introduit ainsi la densité d'énergie cinétique $\tau(r)$ [37]:

$$\tau(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\text{occ}}} |\nabla \phi_i(r)|^2 \quad (\text{II. 53})$$

Cette dernière dépend explicitement des orbitales occupées obtenues après un calcul Kohn-Sham. Ces orbitales sont des fonctionnelles de la densité, et ainsi, la fonctionnelle peut être réécrite comme une fonctionnelle de la densité.

On a donc :

$$E_{XC}^{\text{meta-GGA}}[\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho, \tau, \Delta\rho) dr \quad (\text{II. 54})$$

II.3.5.5. Fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles hybrides sont des fonctionnelles d'énergie qui contiennent les deux types: l'échange de DFT (c-à-d. une pièce de LDA et une pièce de GGA) et un type d'échange de Hartree-Fock calculé à partir des orbitales. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke et contient 50 % d'échange HF. Actuellement, la fonctionnelle la plus utilisée de ce type est celle connue sous le nom de B3LYP [8,42].

$$E_{XC}^{\text{B3LYP}} = (1 - a)E_X^{\text{LSDA}} + aE_X^{\text{exact}} + b\Delta E_X^{\text{B88}} + (1 - c)E_C^{\text{LSDA}} + cE_C^{\text{LYP}} \quad (\text{II. 55})$$

où E_C^{LYP} est la partie de corrélation définie par Lee, Yang et Parr, ΔE_X^{B88} celle d'échange définie par Becke, et les paramètres a, b et c sont déterminés par ajustement par rapport aux données expérimentales. Généralement, les valeurs typiques sont a=0,2; b=0,7 et c=0,8. L'introduction d'échange exact permet d'améliorer les résultats des calculs, même si la fraction d'échange à utiliser dépend du système étudié. Généralement, a=0,2 est une valeur correcte pour de nombreux systèmes.

II.3.6. Performances et limitations de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût (qui est seulement de l'ordre de N^3), des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons[12], que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques [43].

Les nombreux travaux effectués, ces dernières années, montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques,

organométalliques, ...) pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation, ...). Nous citons ici, à titre d'exemple, la revue de H. Chermette pour plus de détails [14].

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Par ailleurs, il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre, difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate.

Malgré cela, la DFT reste très populaire car pour des systèmes dont la taille dépasse les 50 atomes, elle n'a pratiquement pas de concurrent.

II.4. LES PSEUDOPOTENTIELS

L'utilisation de la fonctionnelle de la densité par les équations de Kohn et Sham fait intervenir pour chaque système chimique tous les électrons de chaque atome, ce qui a un impact sur le temps de calcul. En 1940, Herring [44] a montré que le cœur n'a aucun effet sur les électrons de valence. Il a déduit ensuite que l'énergie totale de l'électron dans le cœur était presque nulle d'une part et, d'autre part, la taille du cœur avait peu d'influence sur l'énergie des électrons de valence.

La méthode des pseudopotentiels [13], qui repose sur la séparation des électrons en deux parties: les électrons de valence et les électrons de cœur (les électrons de cœur subissent des interactions électrostatiques plus fortes que les électrons de valence), consiste à ne traiter explicitement que les électrons de valence qui se déplacent alors dans un potentiel externe effectif, produit par ces cœurs ioniques inertes, appelé pseudopotentiel. En termes de fonction d'onde, cela revient à supposer que la probabilité de trouver un électron de cœur loin du noyau est quasiment nulle. Plusieurs codes ont été établis dans ce cadre tels que: VASP [45], SIESTA [46], ABINIT [47], . . . et le code CASTEP [48] utilisé dans le cadre de ce mémoire.

La création d'un nouveau potentiel correspondant aux électrons de cœur, supposés gelés, dans une configuration atomique de référence augmente la vitesse de calcul de $V_S(\vec{r})$ dans les équations de Kohn et Sham:

$$V_{\text{pseudo}} = V_S + V_R \quad (\text{II. 56})$$

Où V_R est le potentiel ajouté à V_S qui donne le pseudopotentiel.

Ce potentiel dépend peu de l'environnement qui entoure l'atome, il peut donc être calculé une fois pour toutes.

En dehors du fait que les valeurs propres des fonctions d'onde de valence ϵ_i doivent être identiques à celles des fonctions d'onde du système total, un certain nombre de règles concernant les fonctions d'onde doivent être vérifiées:

1. Les pseudofonctions de valence sont sans nœuds et ne sont donc plus orthogonales aux fonctions de cœur (voir **Figure II.4**).
2. Les pseudofonctions sont identiques aux fonctions du système total au-delà d'un rayon de coupure r_c [49] (voir **Figure II.4**).
3. La continuité des fonctions d'onde est valide en tout point.
4. La continuité des dérivées des fonctions d'onde existe en tout point.

De nombreux travaux ont contribué à l'élaboration de pseudopotentiels qui amènent à des fonctions d'onde de plus en plus proches de celles obtenues dans le cas où tous les électrons sont pris en compte (calcul tous-électrons).

Il y a plusieurs types de méthodes à pseudopotentiels qui sont mises en œuvre numériquement, chacune imposant ses propres conditions supplémentaires comme par exemple les pseudopotentiels à norme conservée, introduits par Hamman et al [50], les pseudopotentiels ultra-doux ou ultra-mous ou US introduits par Vanderbilt [51] (**Annexe III**), les pseudopotentiels projetés PAW (Projector Augmented Waves) qui ne conservent pas la norme [52] et les pseudopotentiels dual-space Gaussian introduit par Goedecker et al. [53,54].

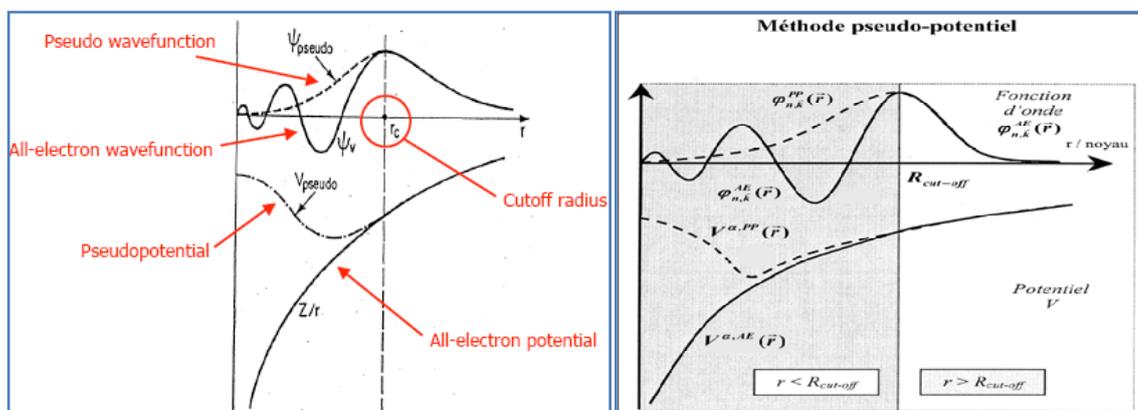


Figure II.4 : Représentation schématique du remplacement d'une fonction d'onde tous-électrons $\Psi(r)$ et du potentiel du cœur $V(r)$ par une pseudo-fonction d'onde $\Psi_{pseudo}(r)$ et un pseudopotentiel $V_{pseudo}(r)$ respectivement [55,49]

II.5. THEOREME DE BLOCH

Ce théorème [56] stipule que, dans un potentiel périodique, toutes les solutions de l'équation de Schrödinger sont des fonctions dites de Bloch, c'est-à-dire qu'il existe un vecteur \mathbf{k} permettant d'écrire:

$$\Psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} U_{i,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{II. 57})$$

Où $U_{i,\vec{k}}(\vec{r})$ est une fonction périodique avec les mêmes périodes que le potentiel. Les fonctions d'onde des électrons dans un cristal parfait (périodique, infini, sans défaut,...) sont donc simplement le produit entre une onde plane et une fonction périodique.

L'intérêt de ce théorème est qu'il montre que l'on a uniquement besoin de connaître Ψ sur la maille élémentaire du cristal, les valeurs se reproduisant dans les autres mailles. Les vecteurs \mathbf{k} sont appelés vecteurs de Bloch, et les fonctions d'onde sont appelées fonctions de Bloch.

II.6. METHODE DES ONDES PLANES

Dans un système périodique, une autre approche permet d'obtenir les fonctions d'ondes multiélectroniques en se servant de la périodicité du système [20]. Cette méthode constitue la base d'un ensemble de méthodes dites des ondes planes telles que la méthode des ondes planes orthogonalisées et celle des ondes planes augmentées (**Annexe IV**).

Le théorème de Bloch [56] montre que lorsque le hamiltonien s'écrit sous la forme $H = -1/2 \nabla^2 + V(\vec{r})$, ce qui est le cas de l'équation de Kohn et Sham, nous pouvons alors exprimer la fonction d'onde Ψ_i comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ par une fonction $U_{i,\vec{k}}(\vec{r})$ ayant la périodicité du système.

La forme exacte des vecteurs propres \vec{k} est donnée par les conditions de Born von Karman où la fonction d'onde devient:

$$\Psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} U_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left(\sum_{\vec{g}} C_{\vec{k}-\vec{g}} e^{i\vec{g}\cdot\vec{r}} \right) \quad (\text{II. 58})$$

$$\Psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C_{\vec{k}-\vec{g}} e^{i(\vec{k}-\vec{g})\cdot\vec{r}} \quad (\text{II. 59})$$

avec \vec{g} un vecteur du réseau réciproque.

Dans la pratique, la résolution des équations de Kohn et Sham s'effectue sur une grille de points k choisie de façon à décrire le mieux possible la zone de Brillouin. Des méthodes permettent d'obtenir des grilles de points k comme celle de Monkhorst et Pack [57-59] qui est une des plus utilisées.

La manière standard de choisir la base d'ondes planes est de considérer toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine limite, l'énergie de coupure $E_{cut-off}$. Ainsi pour obtenir une base plus complète, il suffit d'augmenter $E_{cut-off}$.

II.7. TECHNIQUE DE LA SUPERCELLULE

Le théorème de Bloch permet d'utiliser les propriétés d'invariance par translation dans un cristal: on construit une cellule unité (maille élémentaire) que l'on répète périodiquement à l'infini dans chacune des trois directions spatiales (ox , oy et oz). Cette démarche n'est pas directement applicable à l'étude des défauts ou des systèmes de basse dimensionnalité (surface, fils). On utilise alors la technique de supercellule, consistant à créer un système fictif périodique qui aura la même structure électronique que le système réel. Cette technique a pour conséquence de rajouter des interactions qui n'existent pas dans le système réel.

Cette technique est également beaucoup utilisée pour des objets aussi peu périodiques que des molécules, car le fait de périodiser le système permet d'utiliser l'arsenal des ondes planes.

II.8. LE CODE CASTEP

Le code CASTEP [60] (Cambridge Sequential Total Energy Package), tel qu'il est implémenté dans le package MS Modeling (Materials Studio), est un programme de calculs *ab initio* de la mécanique quantique, développé pour la première fois en 1980 par Mike Payne, de l'université de Cambridge [61-63]. La première version a été écrite en 1986 [64].

CASTEP [60] est un code dans lequel les électrons de valence sont décrits sur une base d'ondes planes. L'action des noyaux atomiques et des électrons de cœur est décrite par un pseudopotentiel. CASTEP propose des pseudopotentiels à norme conservée et des pseudopotentiels ultra doux [65].

Employant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (spécifiquement les méthodes des ondes planes et pseudopotentiels), CASTEP peut simuler les propriétés des solides, des interfaces, des surfaces, des molécules et des liquides et cela pour une large gamme de matériaux comme les céramiques, les semi-conducteurs et les métaux [61,63]. Il est même très utilisé pour étudier les propriétés mécaniques des matériaux inorganiques [65]. Un tel programme permet le calcul des énergies totales et les forces, l'optimisation géométrique, la recherche des états de transition, le calcul de fréquences de phonons, ..., etc. La seule limitation étant la vitesse finie et la mémoire des ordinateurs utilisés [63].

Plusieurs fonctionnelles sont disponibles: LDA et GGA, incluant la polarisation de spin, mais il n'y a pas de fonctionnelles hybrides.

Basé sur la méthode des ondes planes pseudopotentiels PWPP (plane-wave pseudopotential), CASTEP [60-64,66] remplace les potentiels ioniques par les potentiels effectifs agissant uniquement sur les électrons de valence dans le système. Les fonctions d'onde électroniques sont augmentées d'une base d'ondes planes et les effets d'échange-corrélation en interaction électron-électron, peuvent être inclus dans l'approximation LDA ou GGA. La méthode PWPP ainsi obtenue, permet une optimisation efficace des configurations ioniques des molécules, des solides, des surfaces, et des interfaces.

La véritable raison pour laquelle CASTEP est devenu si puissant est que les méthodes numériques employées pour résoudre les calculs de mécanique quantique sont informatiquement efficaces et extrêmement précises.

CASTEP est ainsi basé sur la théorie de la fonctionnelle perturbation de la densité DFPT (Density Functional Perturbation Theory). Il inclut les méthodes de la réponse linéaire qui peuvent prévoir la densité d'état des phonons, la dispersion de phonons, la polarisabilité optique, les spectres IRS, et les fonctions diélectriques.

Les modèles traités doivent être périodiques en 3D. Bien qu'en théorie, ce type de modélisation soit utilisé pour les matériaux en volume, l'utilisation de la supercellule permet de traiter des surfaces et des systèmes moléculaires.

L'échantillonnage de la zone de Brillouin se fait par la méthode Monkhorst-Pack [58]. Cette méthode permet de générer un quadrillage uniforme le long des trois axes de l'espace réciproque. La symétrie du système est utilisée pour réduire le nombre de points \mathbf{k} de la cellule primitive. Les forces exercées sur les atomes, le tenseur des contraintes et par

conséquent les déplacements atomiques et les variations des paramètres de la maille cristalline sont toujours symétrisés.

II.9. CONCLUSION

De par sa complexité, le problème électronique nécessite des approximations. En presque un siècle, de nombreuses méthodes ont été développées (Hartree-Fock, Post-Hartree-Fock, DFT,...). Toutes les variantes de ces méthodes trouvent des applications dans de nombreux domaines, aux problèmes spécifiques. Généralement, le choix de la méthode se fait sur un compromis entre précision et temps de calcul. C'est ce qui explique l'attrait de ces dernières années pour les méthodes DFT.

Références

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review*, **136** (1964) 864.
- [2] A.D. Becke, *Physical Review A*, **38** (1988) 3098.
- [3] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics*, **37** (1988) 785.
- [4] W. Kohn, *Reviews of Modern Physics*, **71** (1999) 1253
- [5] R.M. Dreizler, E.K.U. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [6] R.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, (1989).
- [7] A. Ruzsinszky, J.P. Perdew, *Computational and Theoretical Chemistry*, **963** (2011) 2.
- [8] C. Corminboeuf, F. Tran, J. Weber, *Journal of Molecular Structure: Theochem*, **762** (2006) 1.
- [9] C. Adamo, M. Cossi, V. Barone, *Journal of Molecular Structure: Theochem*, **493** (1999) 145.
- [10] D.E. Ellis, *Density functional theory of molecules, clusters, and solids*, Kluwer Academic, Netherlands, (1995), Page 75.
- [11] J. Kohanoff, *Electronic structure calculations for solids and molecules: Theory and computational methods*, Cambridge, (2006). Page 56.
- [12] E.K.U. Gross, R.M. Dreizler, *Density functional theory*, North Atlantic Treaty Organization, Scientific Affairs Division, Italy, (1995), Page 4.
- [13] D.J. Singh, L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*, 2nd Ed, Springer, USA., (2006), page5.
- [14] H. Chermette, *Coordination Chemistry Reviews*, **178–180** (1998) 699.
- [15] N. Argaman, G. Makov, *American Journal of Physics*, **68** (2000) 69.
- [16] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Annalen der Physik*, **84** (1927) 457.
- [17] A. Gloter, V. Serin, C. Turquat, C. Cesari, C. Leroux, G. Nihoul, *European Physical Journal B*, **22** (2001) 179.
- [18] W. Kohn, L.J. Sham, *Physical Review A*, **140** (1965) 1133.

- [19] R.O. Jones, O. Gunnarsson, *Reviews of Modern Physics*, **61** (1989) 689.
- [20] C. Fiolhais, F. Nogueira, M.A.L. Marques, eds, *A Primer in Density Functional Theory*, Springer, Berlin, (2003).
- [21] L.H. Thomas, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **23** (1927) 542.
- [22] E. Fermi, *Zeitschrift für Physik*, **48** (1928) 73.
- [23] P.A.M. Dirac, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **26** (1930) 376.
- [24] J.C. Slater, *Physical Review*, **81** (1951) 385.
- [25] J.A. Pople, *Reviews of Modern Physics*, **71** (1999) 1267.
- [26] M. Levy, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, **76** (1979) 6062.
- [27] M. Levy, *Physical Review A*, **26** (1982) 1200.
- [28] E.H. Lieb, *International Journal of Quantum Chemistry*, **24** (1983) 24.
- [29] U.V. Barth, L. Hedin, *Journal of Physics*, **5** (1972) 1629.
- [30] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Canadian Journal of Physics*, **58** (1980) 1200.
- [31] J.P. Perdew, Y. Wang, *Physical Review B*, **45** (1992) 13244.
- [32] J.P. Perdew, A. Zunger, *Physical Review B*, **23** (1981) 5048.
- [33] D.M. Ceperley, B.J. Adler, *Physical Review Letters*, **45** (1980) 566.
- [34] A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi, R. Car, *Physical Review B*, **53** (1996) 1180.
- [35] E. Wigner, *Physical Review*, **46** (1934) 1002.
- [36] L. Hedin, B. I. Lundqvist, *Journal of Physics C*, **4** (1971) 2064.
- [37] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, *International Journal of Quantum Chemistry*, **110** (2010) 2801.
- [38] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters*, **77** (1996) 3865.
- [39] J.P. Perdew, Y. Wang, *Physical Review B*, **33** (1986) 8800.
- [40] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwarz, J.P. Perdew, *Physical Review B*, **58** (1998) 11266.
- [41] R. Neumann, N.C. Handy, *Chemical Physics Letters*, **266** (1997) 16.
- [42] C. Lee, W. Yang, M. Nusair, *Canadian Journal of Physics*, **58** (1980) 1200.
- [43] W. Andreoni, A. Curioni, T. Mordasini, *IBM Journal of Research and Development*, **45** (2001) 397.

- [44] C. Herring, *Physical Review*, **57** (1940) 1169.
- [45] <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp>.
- [46] <http://www.icmab.es/siesta>.
- [47] <http://www.abinit.org>.
- [48] <http://www.castep.org>.
- [49] M. Fuchs, M. Scheffler, *Computer Physics Communications*, **119** (1999) 67.
- [50] G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schlüter, *Physical Review B*, **26** (1982) 4199.
- [51] D. Vanderbilt, *Physical Review B*, **41**(1990) 7892.
- [52] G. Kresse, D. Joubert, *Physical Review B*, **59**(1999) 1758.
- [53] S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter, *Physical Review B*, **54** (1996) 1703.
- [54] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter, *Physical Review B*, **58** (1998) 3641.
- [55] D. Vanderbilt, *Theory of Pseudopotentials*, Rutgers, New Jersey, (2006).
- [56] F. Bloch, *Zeitschrift für Physik*, **52** (1928) 555.
- [57] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Physical Review B*, **16** (1977) 1748.
- [58] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Physical Review B*, **13** (1976) 5188.
- [59] A.H. Mac Donald, *Physical Review B*, **18** (1978) 5897.
- [60] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, *Reviews of Modern Physics*, **64** (1992) 1045.
- [61] www.accelrys.com/mstudio/castep/ ou www.accelrys.com.
- [62] D.B. Jesson, *CSAR Optimisation Support, CASTEP: Quantum Mechanical Atomistic Simulation Code*, CSAR Focus, Edition 5, (2000).
- [63] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, *Zeitschrift für Kristallographie*, **220** (2005) 567.
- [64] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S.J. Clark, M. C. Payne, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **14** (2002) 2717.
- [65] V. Milman, K. Refson, S.J. Clark, C.J. Pickard, J.R. Yates, S.P. Gao, P.J. Hasnip, M.I.J. Probert, A. Perlov, M.D. Segall, *Journal of Molecular Structure: Theochem*, **954** (2010) 22.
- [66] V. Milman, V. Winkler, J.A. White, C.J. Pickard, M.C. Payne, E.V. Akhmatkaya, R. H. Nobes, *International Journal of Quantum Chemistry*, **77** (2000) 895.

III.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier l'adsorption de l'aluminium sur la surface HfN(001). Pour ce faire, des calculs préliminaires des paramètres à considérer dans nos calculs, sont nécessaires. Leur choix consiste à trouver un bon compromis entre précision, temps de calcul et mémoire vive.

Avant d'entamer l'étude de l'adsorption de l'aluminium, nous devons auparavant, déterminer les paramètres (tels que le paramètre de maille a , l'énergie de coupure $E_{\text{cut-off}}$, la densité des points k) qui conditionnent, de manière cruciale, toutes les simulations *ab initio* dans un formalisme DFT + ondes planes + pseudopotentiels.

Les différents calculs d'optimisation sont effectués au moyen du code CASTEP [1], utilisant l'algorithme *BFGS* (*Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shannon*), disponible dans l'interface Materials Studio 3.1 [2]. C'est un code de calcul DFT permettant de traiter les systèmes périodiques en décrivant les fonctions d'onde électroniques au moyen d'une base d'ondes planes, en association avec un pseudopotentiel.

Nous établirons tout d'abord nos paramètres de calcul puis confronterons les résultats de nos simulations aux données expérimentales et théoriques existantes. L'accord entre nos résultats et ceux de la littérature nous permettra de valider le choix de ces paramètres. Ces derniers nous serviront ensuite à poursuivre notre étude théorique.

Du point de vue théorique, la surface (001) a été très peu étudiée par rapport aux autres surfaces. Il est donc intéressant d'étudier cette surface HfN(001) pour comprendre sa réactivité lors de l'adsorption de l'aluminium ou d'autres espèces atomiques ou moléculaires.

Dans ce chapitre, nous effectuerons une première partie qui consiste en une étude en volume du HfN. La seconde partie est limitée à l'étude de la surface du HfN(001), alors que la troisième partie est consacrée à l'étude du système adsorbat/HfN(001). Dans cette partie, nous présentons les premiers calculs DFT de l'adsorption de l'aluminium sur HfN. Toutefois, l'absence d'études exhaustives sur l'adsorption de l'aluminium sur des surfaces de HfN nous conduira à étendre la confrontation de nos résultats avec ceux provenant des études réalisées sur l'adsorption de l'aluminium sur HfC(001) [3]. Enfin, et pour une meilleure description de la structure électronique du système étudié, la quatrième et dernière partie est consacrée aux calculs de la densité des états du HfN en volume, en surface propre (001) et encore en surface (001) avec l'adotome d'aluminium.

III.2. ETUDE PRELIMINAIRE

Pour mener les calculs de cette étude préliminaire, le premier point à établir concerne la connaissance du paramètre de maille. Il est clair que le choix est limité à deux valeurs: celle donnée par l'expérience et celle que l'on peut calculer par minimisation de l'énergie totale d'une maille élémentaire du système, dite valeur théorique. Nous avons choisi, dans le cadre de ce travail, de considérer cette dernière valeur, ce qui permet une cohérence interne des calculs. De plus, cette valeur théorique est nécessaire pour mieux expliquer et comparer nos résultats avec ceux rapportés dans d'autres travaux théoriques et expérimentaux. Nos calculs ont été effectués dans deux approximations différentes:

- L'approximation du gradient généralisé (GGA), sans polarisation de spin, au moyen de la fonctionnelle de Perdew-Wang (PW91) [4].
- L'approximation locale de la densité (LDA), sans polarisation de spin, au moyen de la fonctionnelle de Ceperley, Alder- Perdew, Zunger (CA-PZ) [19,20].

III.2.1. Optimisation structurale du nitrure de hafnium en volume

Le nitrure de hafnium HfN, est un métal de structure cristallographique cubique à faces centrées (**Figure III.1**). Les atomes de hafnium occupent les sommets du cube et les centres des faces. Les atomes d'azote, quant à eux, occupent les sites octaédriques.

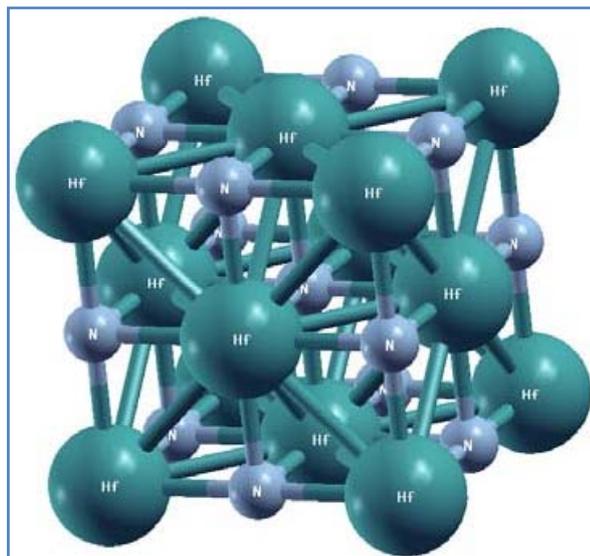


Figure III.1: Vue de la structure cristalline Maille du HfN (B1-NaCl)

Nous avons calculé au moyen des deux types d'approximation GGA/PW91 et LDA/CA-PZ, l'énergie totale du nitrure de hafnium (HfN) en volume, en fonction du paramètre de maille et cela, pour différentes énergies de coupure et différents maillages de la première zone de Brillouin PZB, qui sont de plus en plus denses. Les résultats obtenus sont représentés respectivement sur les Figures (III.2a, III.2b) pour l'approximation GGA/PW91 et les Figures (III.3a, III.3b) pour l'approximation LDA/CA-PZ.

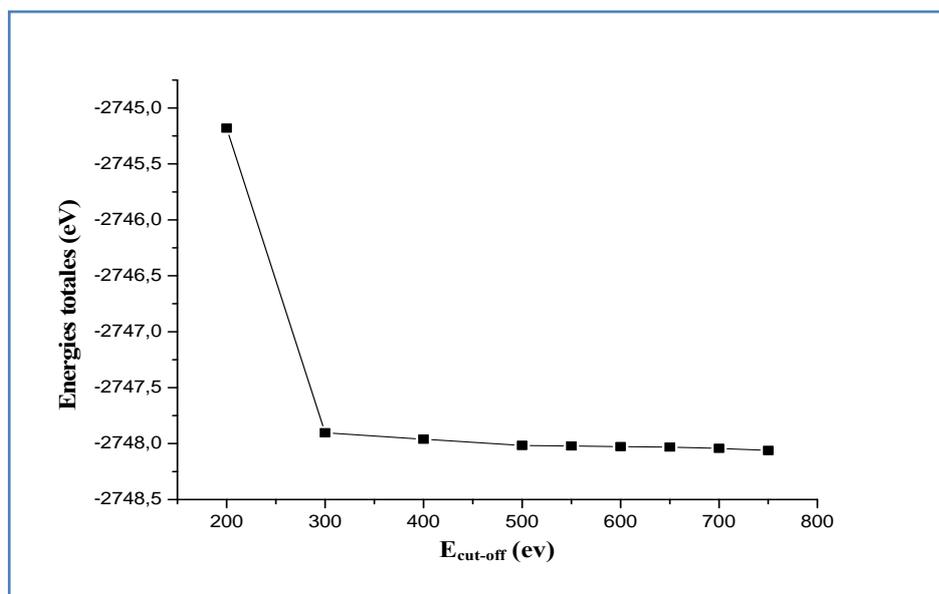


Figure III.2a: Convergence de l'énergie totale d'une maille de HfN en fonction de l'énergie de coupure $E_{\text{cut-off}}$ dans l'approximation GGA/PW91

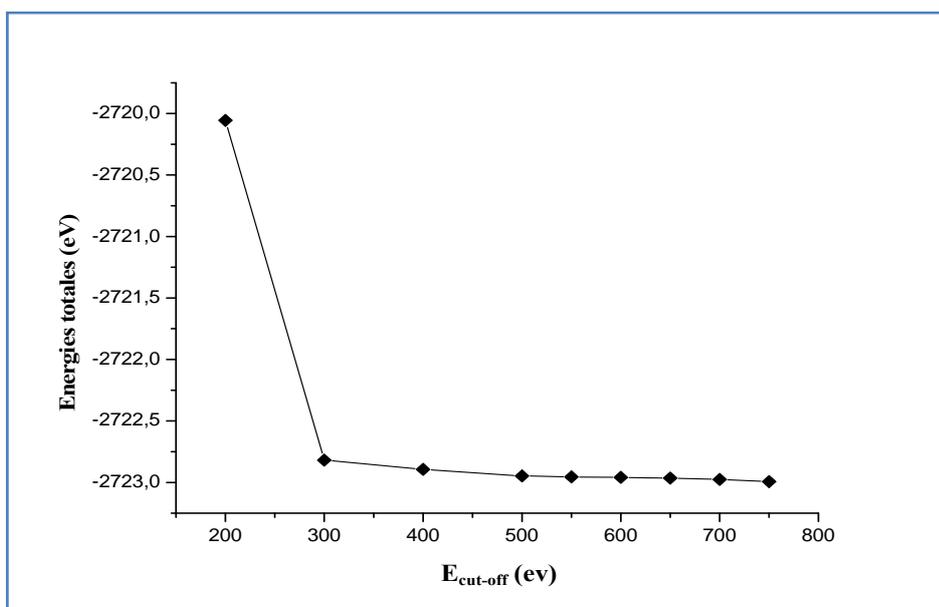


Figure III.2b: Convergence de l'énergie totale d'une maille de HfN en fonction de l'énergie de coupure $E_{\text{cut-off}}$ dans l'approximation LDA/CA-PZ

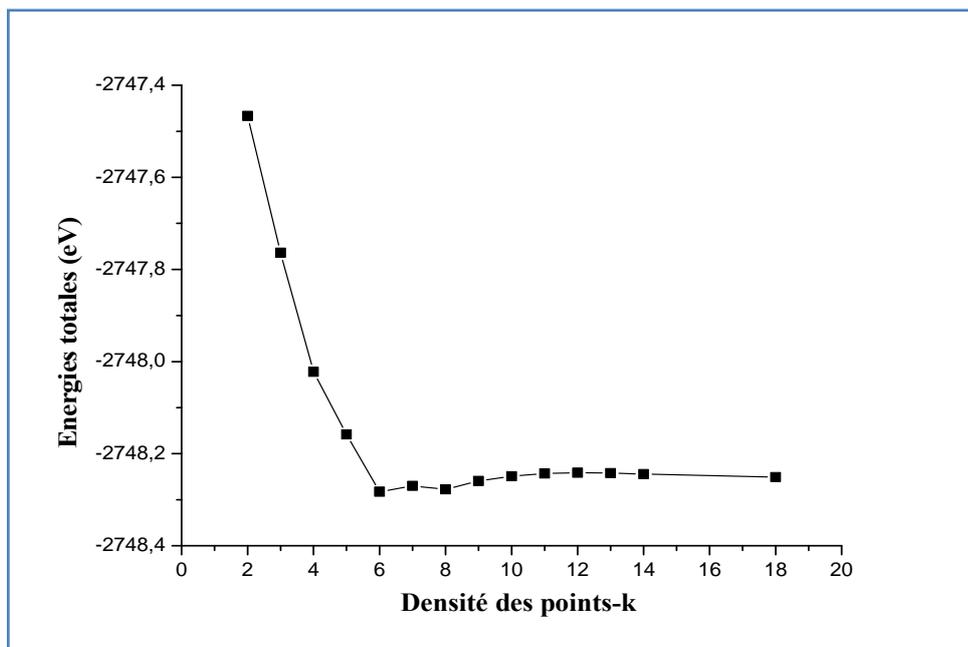


Figure III.3a: Convergence de l'énergie totale d'une maille de HfN en fonction du k-points dans l'approximation GGA/PW91 (Calculs effectués avec $E_{\text{cut-off}}=550$ eV)

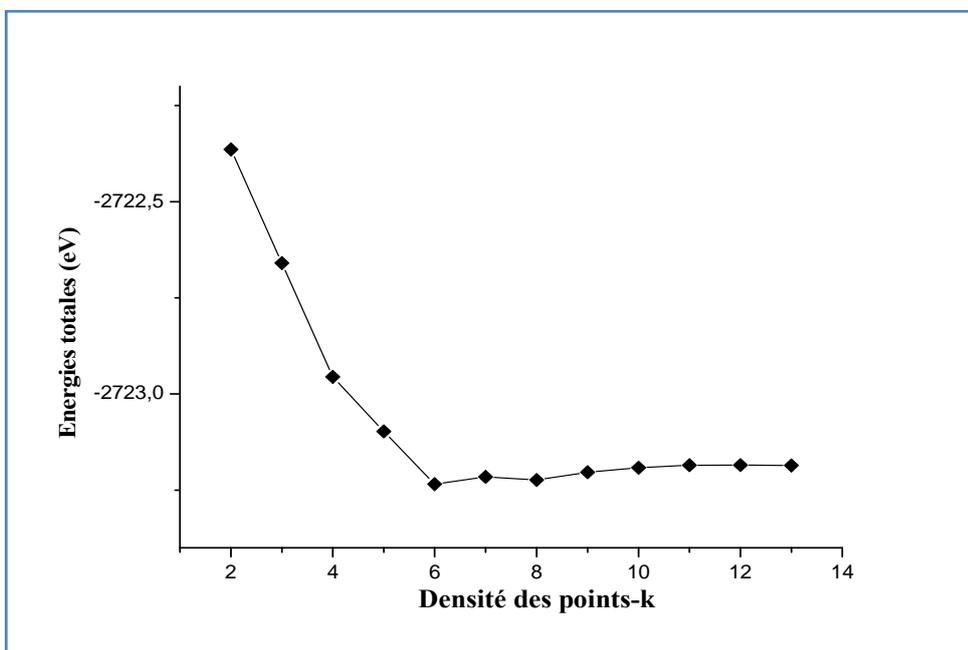


Figure III.3b: Convergence de l'énergie totale d'une maille de HfN en fonction du k-points dans l'approximation LDA/CA-PZ (Calculs effectués avec $E_{\text{cut-off}}=550$ eV)

L'examen des Figures ci-dessus, qui illustrent l'évolution de l'énergie du système en fonction de l'énergie de coupure et du nombre de k-points utilisés respectivement dans les deux types d'approximation GGA et LDA, atteste de l'influence de ces deux paramètres sur l'énergie totale du système. Il est à signaler que, pour des valeurs trop faibles de ces deux paramètres, l'énergie du système peut varier de manière considérable. En revanche, à partir de $E_{\text{cut-off}} = 550$ eV et d'une grille de k-points de (11x11x11), l'énergie du système converge pour ne plus subir ensuite, que de très faibles variations.

Pour la suite de notre travail, nous avons opté pour l'utilisation de ces deux valeurs optimales, aussi bien pour l'approximation de type GGA que celle de type LDA.

Et donc, pour la détermination du paramètre de maille a , nous avons fait une étude sur le nitrure de hafnium en volume pour une grille de la densité de k-points de (11x11x11) et une énergie de coupure $E_{\text{cut-off}} = 550$ eV, comme limite maximale de la base d'ondes planes utilisée. Ensuite, les données structurales à l'équilibre seront obtenues par un ajustement de l'énergie totale en fonction du volume, à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan[5,6] donnée par:

$$E_T(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] + E_0 - \frac{V_0 B_0}{B'_0 - 1} \quad (\text{III. 1})$$

Les paramètres E_0, B'_0, B_0 sont définis par:

E_0 : L'énergie totale de l'état fondamental d'une structure cristalline donnée.

B'_0 : La valeur de la dérivée du module de rigidité par rapport à la pression, à l'équilibre.

B_0 : Le module de compression qui mesure la rigidité du cristal. Il est donné au zéro absolu par la relation:

$$B_0 = \frac{d^2 E_T}{dV^2} = -V \frac{dP}{dV} \quad (\text{III. 2})$$

L'énergie totale du HfN en volume, en fonction du paramètre cristallin a a été calculée en utilisant les deux approximations GGA/PW91 et LDA/CA-PZ. Les résultats obtenus sont respectivement illustrés par les **Figures III.4** et **III.5**.

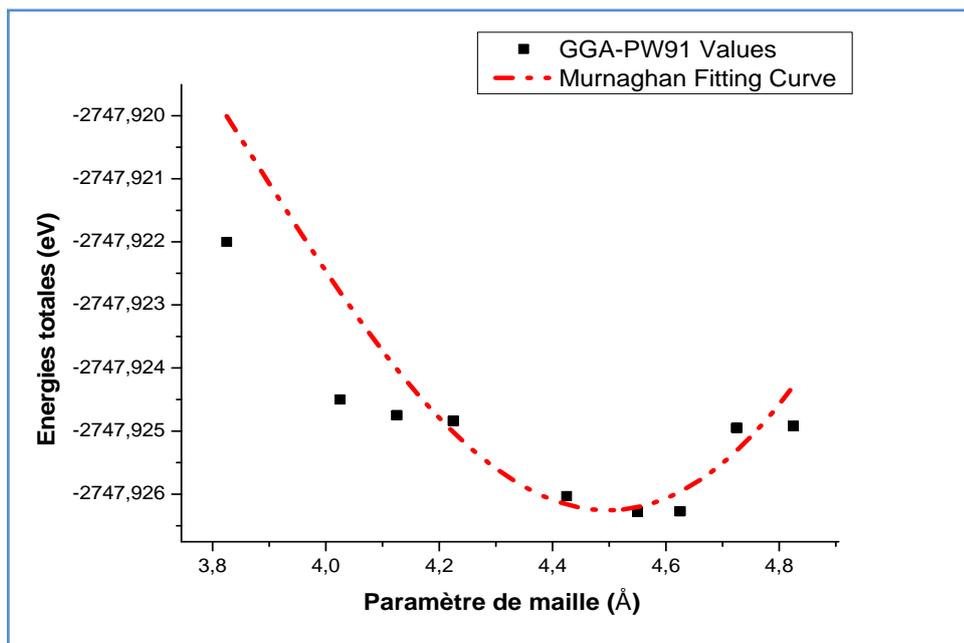


Figure III.4: Convergence de l'énergie totale d'une maille de HfN en fonction du paramètre de maille dans l'approximation GGA/PW91 (calculs effectués avec un maillage de $(11 \times 11 \times 11)$ et $E_{\text{cut-off}}=550\text{eV}$)

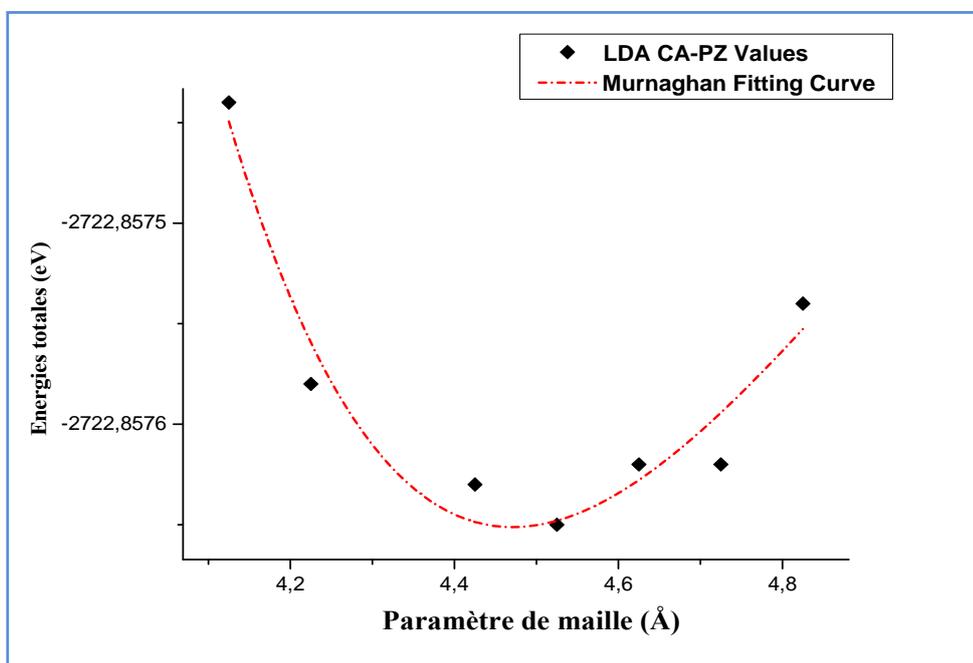


Figure III.5: Convergence de l'énergie totale d'une maille de HfN en fonction du paramètre de maille dans l'approximation LDA/CA-PZ (calculs effectués avec un maillage de $(11 \times 11 \times 11)$ et $E_{\text{cut-off}}=550\text{eV}$)

L'analyse de ces résultats montre que le minimum d'énergie correspond à un paramètre cristallin d'une valeur égale à:

- 4.51Å dans l'approximation GGA/PW91, donnant une longueur de liaison Hf-Hf de 3.189 Å.

- 4.48Å dans l'approximation LDA/CA-PZ, et donnant une longueur de liaison Hf-Hf égale à 3.168 Å.

Ces résultats de paramètre de maille sont comparés à ceux du **Tableau III.1**, qui regroupe, à notre connaissance, toutes les valeurs obtenues expérimentalement ou théoriquement avec différentes méthodologies et divers types de bases.

Tableau III.1: Comparaison des valeurs du paramètre de maille de HfN avec celles de la littérature

Méthode de calcul	Le paramètre de maille a (Å)		Réf.
	GGALDA		
CASTEP	4.51	4.48	nos calculs
VASP	-	4.436	[7]
FPMD-DFT	-	4.49	[8]
SIESTA	4.539	-	[9]
FPLAPW	4.54	4.48	[10]
ABINIT	-	4.45	[11]
CASTEP	4.56	4.49	[12]
Exp.	4.526; 4.53		[13]; [14]
	4.52; 4.524		[15]; [16]
	4.5253; 4.50; 4.49		[17]
	4.518; 4.528; 4.52		[18]

L'examen de ce **Tableau III.1** montre que, la valeur du paramètre de maille (4.51Å) calculée dans ce travail, avec la fonctionnelle d'échange et de corrélation de type GGA, est en bon accord avec les valeurs expérimentales de la gamme [4.49-4.53] Å [13-18]. L'erreur relative correspondante serait de l'ordre de 0.4%. Cependant, cette erreur serait encore plus importante ($\pm 0.7\%$), par comparaison de notre valeur calculée au niveau GGA aux valeurs théoriques trouvées par Srivastava et al. [9], Stampfl et al. [10] et Chen et al. [12].

Ces derniers auteurs utilisent une méthodologie similaire à la nôtre mais une fonctionnelle PBE différente.

En ce qui concerne la fonctionnelle d'échange et de corrélation LDA, nous faisons remarquer que la valeur du paramètre du réseau est plus petite que la valeur expérimentale ([4.49-4.53] Å) [13-18]. Notre résultat qui est de 4.48 Å, est cependant en bon accord avec les valeurs calculées par Patil et al. [7], Kobayashi[8], Stampfl et al. [10], Wu et al. [11] et Chen et al. [12]. Nous pouvons conclure que la fonctionnelle LDA, contrairement à la fonctionnelle GGA, sous-estime la valeur du paramètre de maille. Ce fait a déjà été relevé par d'autres auteurs [3,12].

La légère différence entre les divers résultats théoriques pourrait être engendrée soit par:

- Le choix de la méthode de calcul.
- Le choix initial du paramètre de maille.
- Le nombre des points k.
- L'énergie de coupure $E_{\text{cut-off}}$.

Pour la suite de nos travaux, nous signalons que le paramètre cristallin d'équilibre, donné par le calcul de l'énergie totale avec la fonctionnelle d'échange et de corrélation de type GGA, sera utilisé dans la deuxième partie.

III.3. ETUDE DE LA SURFACE HfN(001)

Dans cette deuxième partie, nous étudions la face (001). Ce choix de la face est justifié par le fait qu'elle est non polaire, la face HfN(001) étant connue pour être composée d'un même nombre d'atomes de hafnium (Hf) et d'atomes d'azote (N), dans chaque plan atomique [24]. D'autre part, cette surface présente une forte bande covalente [3,25].

Tous nos calculs seront donc effectués dans l'approximation de la densité locale (LDA) et au moyen de la fonctionnelle de Ceperley, Alder- Perdew, Zunger (CA-PZ) [19, 20]. Ce choix étant motivé par le fait que la LDA est bien connue pour être mieux appropriée que la GGA, pour l'étude des propriétés de surface.

En effet, grâce à une compensation d'erreurs entre les énergies d'échange et de corrélation, les surfaces sont mieux représentées par la fonctionnelle LDA que par la fonctionnelle GGA [21,22,23].

III.3.1. Technique de la supercellule

Le code CASTEP utilise la méthode DFT + ondes planes + pseudopotentiels, laquelle est appliquée dans l'espace réciproque (\vec{k}) et n'est valable uniquement que pour des systèmes invariants par translation (théorème de Bloch). Dans le cas d'une surface, où l'invariance par translation n'est plus respectée suivant Oz, il est donc nécessaire d'insérer un espace vide afin de préserver la périodicité 3D pour une étude dans l'espace réciproque. Le système à étudier est alors représenté par la répétition d'une supercellule (voir **Figure III.6**) qui contient un nombre fini de plans atomiques (slab en anglais) et l'espace vide. La taille de l'espace vide est un critère très important pour bien représenter la surface. Cette condition est satisfaite lorsque les liaisons inter-slabs sont coupées, autrement dit, les interactions entre deux slabs séparés par l'espace vide sont brisées. Par ailleurs les calculs portant sur une cellule de grande dimension sont plus longs. Nous recherchons alors un compromis entre annulation des interactions et minimisation du temps de calcul.

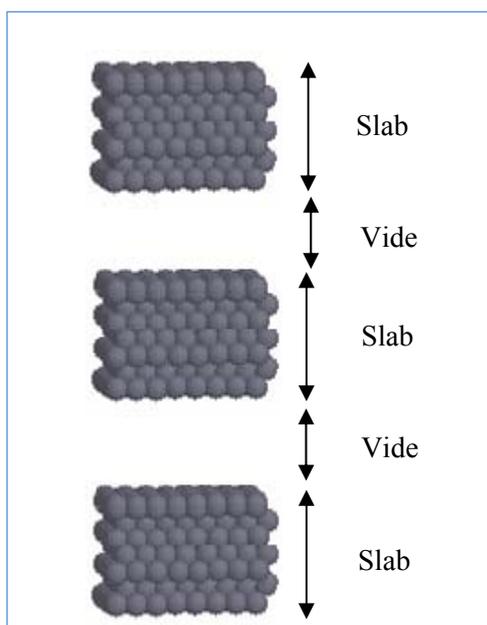


Figure III.6: Vue du motif utilisé dans les calculs périodiques pour représenter la surface HfN(001)

III.3.2. Détermination de l'espace vide

Afin de modéliser une surface, il est nécessaire de ménager un espace où, il est possible de placer l'aluminium pour mener à bien les calculs d'adsorption.

Pour déterminer la taille de l'espace vide, nous avons mené une série de simulations portant sur la variation de l'énergie avec la distance entre surfaces, dans la direction Oz. Il

faut alors vérifier que l'énergie du système ne dépend plus de la distance imposée. En effet, une dépendance génère une interaction entre les deux slabs et par conséquent, le calcul d'adsorption serait erroné. Il serait donc important de signaler que la taille de l'espace vide doit être assez large afin que les interactions entre slabs successifs deviennent négligeables.

Les résultats obtenus et illustrés en **Figure III.7**, montrent qu'à partir d'un espace vide d'environ 14 Å, l'énergie du système ne varie quasiment plus lorsque la distance augmente.

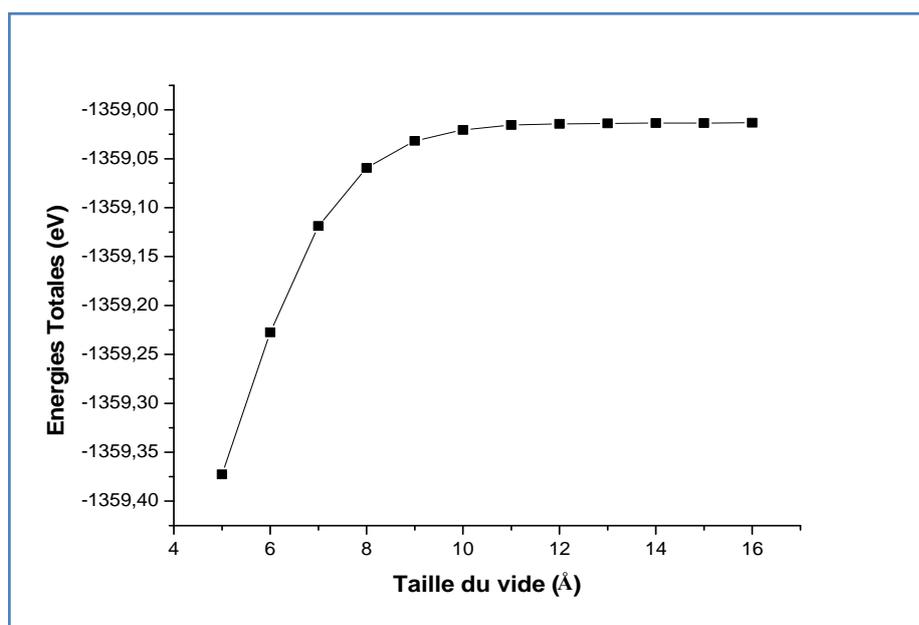


Figure III.7: Variation de l'énergie du système en fonction de l'espace vide

III.3.3. Construction de la surface

Le slab est formé par des plans de HfN(001). Des contraintes sont imposées dans la construction du slab. Nous devons obtenir des propriétés de surface représentatives de la région d'un objet de taille infinie. La technique du slab et les limitations de calcul nous imposent une épaisseur de slab, aussi restreinte que possible. Nous devons nous limiter donc à une épaisseur minimale. Pour déterminer la taille du slab, il faut augmenter son épaisseur tout en gardant la taille de l'espace vide constante. Il en est de même pour le calcul de la constante de maille. Des tests d'optimisation ont été effectués pour un nombre de couches de HfN variant de 2 à 11 couches.

Finalement, nos calculs ont été effectués avec un slab de sept couches de HfN. De plus, nous avons utilisé une maille (1x1), telle qu'elle est représentée dans la **Figure III.8**.

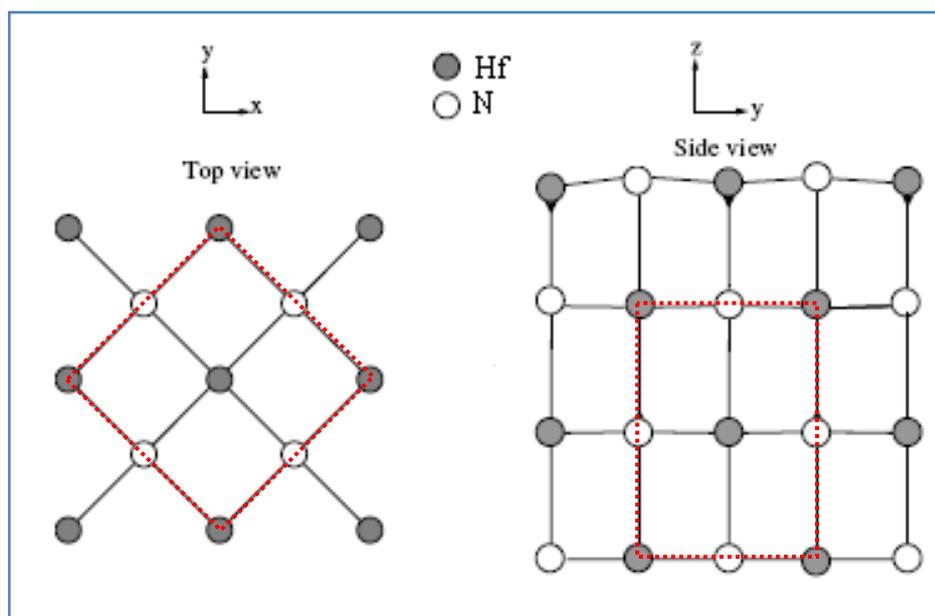


Figure III.8: Représentation de la surface (1x1) de HfN(001)

III.3.4. Détermination du nombre de points-k et de l'énergie de coupure

Deux paramètres sont encore à déterminer, pour mener à bien toutes nos simulations. Il s'agit de la densité des points-k et de l'énergie de coupure des ondes planes.

La résolution des équations de Kohn-Sham s'effectue sur une grille de points k de taille finie contenue dans la première zone de Brillouin. Dans le cas des slabs, un seul point k suffit dans la direction perpendiculaire à la surface, puisque le vecteur de translation, dans cette direction, est choisi très grand.

Pour la détermination de la densité des points-k, nous avons utilisé une maille (1x1) de 7 plans de HfN(001) et nous avons procédé à la relaxation du plan de surface, en faisant varier le nombre de points-k.

Il est à noter que l'augmentation de la densité des points-k rallonge le temps de calcul dans la recherche de l'autocohérence mais une bonne précision sur la valeur de l'énergie totale nécessite une densité de points-k relativement importante. A l'issue de nos calculs, une convergence raisonnable de l'énergie a été obtenue pour un nombre de points-k de (10x10x1).

En ce qui concerne l'énergie de coupure $E_{\text{cut-off}}$ des ondes planes, nous avons utilisé, dans la suite de nos calculs, la valeur optimisée de 400 eV.

III.4. ETUDE DE L'ADSORPTION DE L'ALUMINIUM

Le but de cette section est de déterminer le site d'adsorption de l'aluminium, le plus favorable.

En plus des paramètres structuraux pris en considération, le calcul des énergies totales permettent d'accéder à l'énergie d'adsorption [26], définie par la relation (III.3).

$$E_{ad} = E_{atom/slab} - (E_{atom} + E_{slab}) \quad (III.3)$$

où $E_{atom/slab}$ désigne l'énergie totale du système (atome + slab), E_{atom} l'énergie totale de l'atome adsorbé, et E_{slab} l'énergie totale du slab isolé. Le système formé par l'adsorbat est d'autant plus stable que l'énergie d'adsorption est grande. Il faudrait donc calculer toutes les énergies totales $E_{atom/slab}$, E_{atom} et E_{slab} avec les mêmes paramètres de simulation (même énergie de coupure et même nombre de points-k en particulier).

Plusieurs études, concernant l'adsorption d'atomes ou de molécules sur des surfaces métalliques compactes, ont montré que les sites d'adsorption les plus favorables sont ceux qui sont de haute symétrie. La surface métallique n'est alors que faiblement déformée [27-29]. Nous choisissons donc de faire adsorber l'atome d'aluminium, respectivement sur les sites on top (A et B), hollow (C) et bridge (D) de la surface HfN(001) (**Figure III.10**).

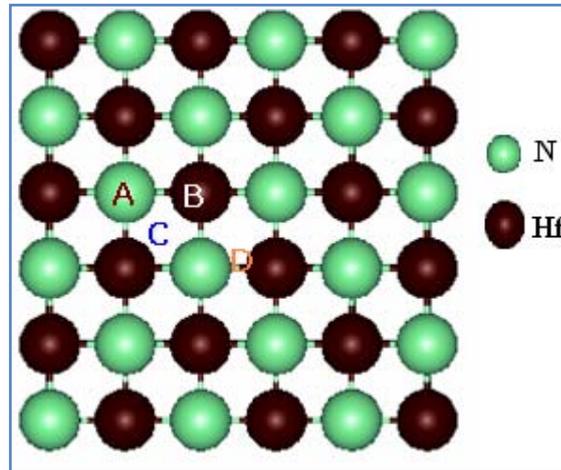


Figure III.9: Représentation de la surface HfN(001) avec les sites d'adsorption A (on top N), B (on top Hf), C (hollow) et D (bridge)

En premier lieu, nous avons ajouté l'adotome d'aluminium sur le site A (on top N) ou B (on top Hf). Les énergies d'adsorption générées, à l'issue de nos calculs sont rassemblées dans le **Tableau III.2**.

En second lieu, nous avons fait adsorber l'aluminium sur le site C (hollow), puis sur le site D (bridge). Cependant, et après optimisation, nous avons constaté que l'adotome d'aluminium s'est positionné sur le site A (on top N). Après examen des résultats, il s'est avéré que l'adsorption sur les deux sites hollow et bridge est très instable. Nous nous intéressons alors uniquement à l'adsorption sur les deux sites A et B.

Tableau III.2: Energie d'adsorption de l'aluminium sur la surface HfN(001) pour différents sites d'adsorption

Site d'adsorption	Energie d'adsorption (eV)	$d_{\text{Al-Surface}}(\text{Å})$
A (on top N)	- 4.2410	1.946
B (on top Hf)	- 2.9978	2.931

L'examen du **Tableau III.2**, montre que les énergies d'adsorption obtenues, pour les deux sites A et B, sont négatives justifiant une adsorption effective sur ces sites. De plus, ces énergies sont assez importantes. Elles attestent ainsi d'une forte adsorption de l'aluminium sur la surface HfN(001).

Lors de nos calculs, nous avons noté que la distance entre l'atome d'aluminium adsorbé et la surface HfN(001) varie de 1.946 à 2.931 Å, en fonction du site considéré. En outre, la valeur de l'énergie d'adsorption, sur le site on top N, est plus basse que celle trouvée pour le site on top Hf. Nous pouvons constater donc, que l'aluminium préfère s'adsorber sur le site A (on top N) où la surface Al/HfN(001), est encore plus stable, avec une énergie de -4.241 eV.

Comme nous l'avons déjà signalé, l'absence des études exhaustives sur l'adsorption de l'aluminium sur des surfaces de HfN, nous a conduits à étendre la confrontation de nos résultats avec ceux obtenus récemment des études réalisées par Liu et al. [3], sur l'adsorption de l'aluminium sur HfC(001). En accord avec les résultats recueillis à l'issue de nos calculs, ces auteurs ont observé que l'adsorption de l'atome d'aluminium sur les sites hollow et bridge est instable. De plus, leurs résultats montrent que c'est le site on top C qui est le plus favorisé, avec une énergie de -4.51 eV.

III.5. STRUCTURE ELECTRONIQUE ET DENSITE D'ETATS

Le code CASTEP permet de calculer la densité d'états partielle PDOS (*partial density of states*). L'analyse de la PDOS du système étudié (HfN) permet de comprendre sa structure électronique et les propriétés physiques ou chimiques qui en découlent.

Ainsi, on se propose d'étudier la densité d'état partielles PDOS tracée par un calcul DFT-LDA. Les résultats de ce calcul sont présentés sur les **Figures III.10, III.11 et III.12**. Le niveau de Fermi est pris comme énergie de référence et est indiqué par une ligne discontinue.

III.5.1. Densité d'états du HfN en volume

La **Figure III.10** illustre la densité d'état totale et partielle PDOS de HfN en volume. Elle est caractérisée par deux régions séparées par un gap d'énergie de 4.5 eV, ce qui est similaire au résultat de W. Chen et J.Z. Jiang [12]. Signalons que la région allant de -17.5 à -14.5 eV est dominée par l'orbitale N-2s avec une petite contribution du métal Hf. En outre, la bande de valence située en dessous de l'énergie de Fermi (de 0 eV à -8.8 eV) est principalement due aux orbitales N-2p et Hf-5d. Ces résultats indiquent qu'il y a une forte hybridation entre le N-p et Hf-d ce qui exprime la forte bande de valence entre Hf-N, cette dernière étant responsable de la dureté et du point de fusion élevés. Cependant, aucune hybridation n'est observée entre les orbitales N-2p et N-2s. Quant à la PDOS apparaissant au-delà de l'énergie de Fermi, elle est principalement composée des orbitales Hf-d et d'une contribution des orbitales N-2p d'où son caractère partiellement ionique.

Au niveau de Fermi, la PDOS reste dominée par l'orbitale Hf-d, ce qui confirme le caractère métallique de HfN.

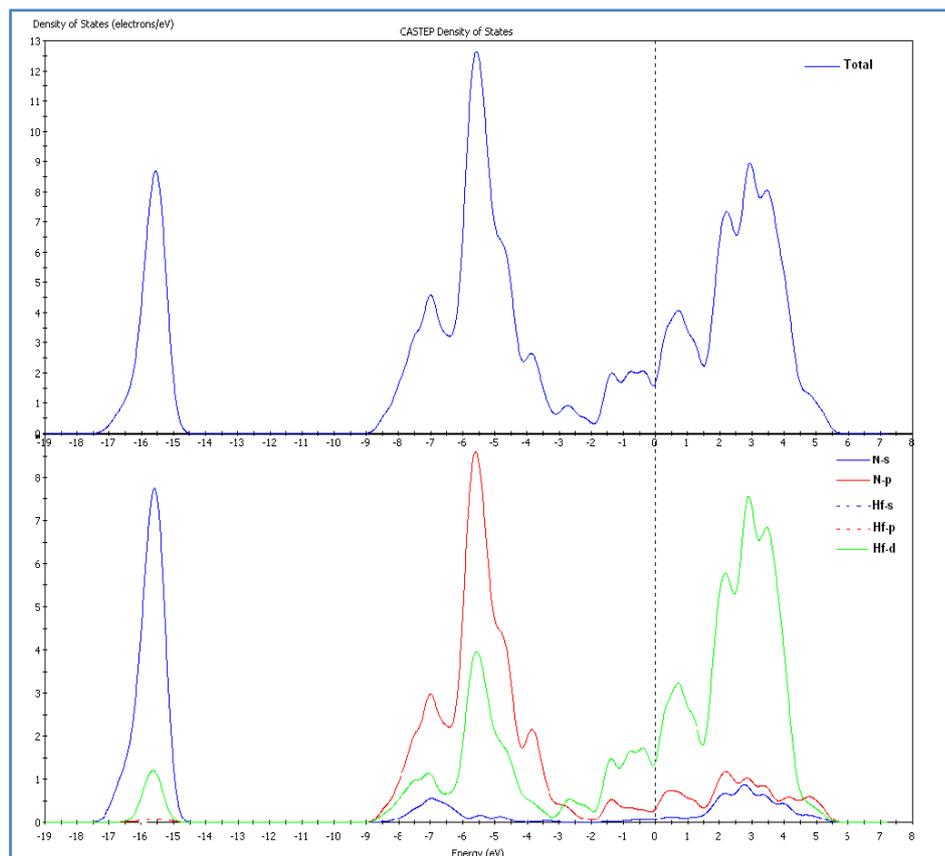


Figure III.10: Densité d'états totale et partielle de HfN en volume

III.5.2. Densité d'états du HfN en surface propre

La PDOS de la surface propre de HfN(001) est représentée dans la **Figure III.11**. Cette figure nous renseigne sur la similitude de la PDOS de la surface avec celle de HfN en volume.

De même que précédemment, la bande allant de -17.5 à -13.5 eV est dominée par l'orbitale N-2s avec, toutefois, une petite contribution du métal Hf, alors que la bande de valence située en dessous de l'énergie de Fermi (de 0 eV jusqu'à -9 eV) est nettement due aux orbitales N-2p et Hf-5d. L'hybridation entre ces deux orbitales est donc assez forte dans le cas de la surface, relativement au volume. En définitive, ces résultats confirment la similitude des PDOS du HfN en volume et de la surface propre.

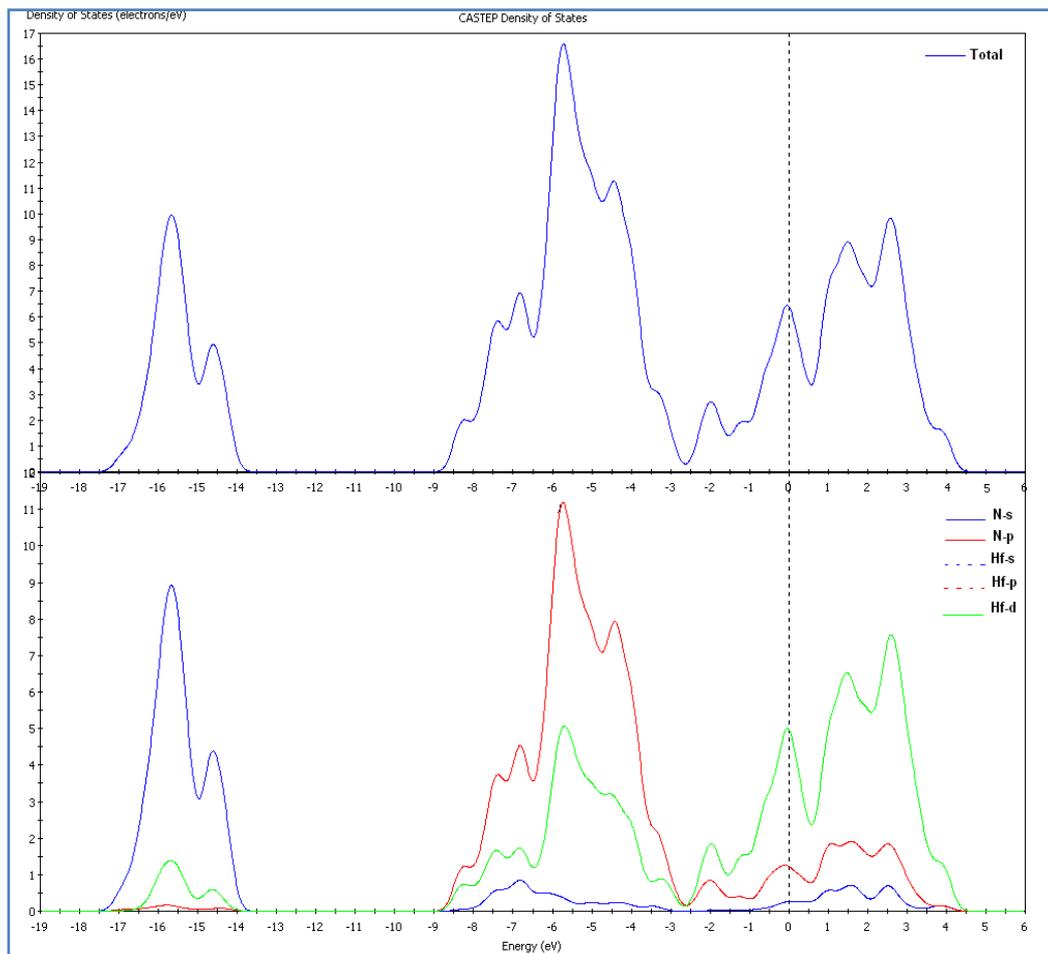


Figure III.11: Densité d'états totale et partielle de la surface propre de HfN(001)

III.5.3. Densité d'états de la surface Al/HfN (001)

En dernier lieu, après adsorption de l'aluminium sur le site on top N de la surface HfN(001), la PDOS de la surface Al/HfN (001), qui est illustrée par la **Figure III.12**, confirme bien la domination de l'orbitale N-2s. Cependant, les orbitales Al-3s et Al-3p sont introduites avec les orbitales N-2p et Hf-d à partir de -5.8 eV, d'où l'existence de la bande covalente entre les orbitales Al-3s, N-2p et Hf-d.

En revanche, au-delà de niveau de Fermi, la bande de valence est principalement composée des états Al-3p et Hf-d.

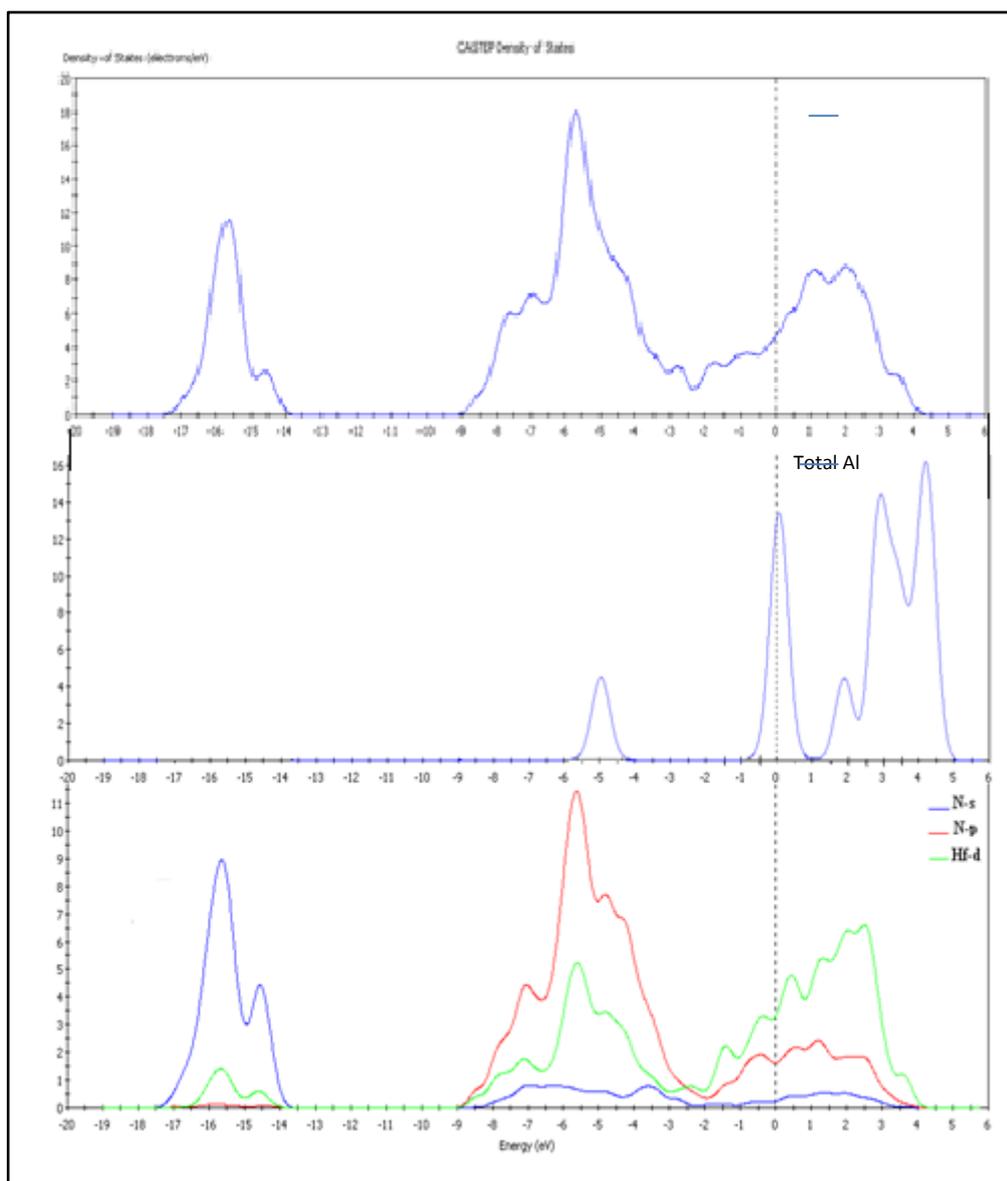


Figure III.12: Densité d'états totale et partielle de l'atome d'aluminium dans le site on top N sur la surface HfN(001)

III.6. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons effectué des calculs *ab initio*, de la structure géométrique et électronique de HfN en volume, de la surface propre HfN(001) et de la surface Al/HfN(001).

Pour mener à bien nos simulations, plusieurs paramètres ont dû être optimisés, il s'agit de:

- l'énergie de coupure $E_{\text{cut-off}}$.
- le nombre de points k .
- et le paramètre de maille (dans le seul cas du HfN en volume).

Les valeurs obtenues ont été ensuite utilisées pour déterminer le site d'adsorption le plus favorable, de l'atome d'aluminium sur la surface HfN(001), entre les types on top, hollow et bridge. Nos calculs nous ont mené à une adsorption on top N privilégiée par rapport à son homologue on top Hf, les deux autres adsorptions, hollow et bridge, étant totalement instables.

Enfin, et pour une meilleure compréhension de la structure électronique et des propriétés physico-chimiques du HfN, une analyse de la densité d'états partielle PDOS nous a permis de constater que la dureté et le point de fusion élevé du métal HfN est principalement due à la forte hybridation entre les orbitales N-p et Hf-d. De plus, selon l'énergie de Fermi, le matériau HfN présente une large bande covalente comparativement aux bandes ioniques et métalliques.

Par ailleurs, l'adotome d'aluminium forme une bande ionique avec les orbitales N-p et une bande covalente avec Hf-d.

Références

- [1] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **14** (2002) 2717.
- [2] Accelrys; <http://www.accelrys.com>(2004).
- [3] D. Liu, J. Deng, Y. Jin, *Computational Materials Science*, **47** (2010) 625.
- [4] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Physical Review B*, **23** (1996) 16533.
- [5] F.D. Murnaghan, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA.*, **30**(1944) 5390.
- [6] V.G. Tyuterev, N. Vast, *Computational Materials science*, **38**(2006) 350.
- [7] S.K.R. Patil, N.S. Mangale, S.V. Khare, S. Marsillac, *Thin Solid Films*, **517**(2008) 824.
- [8] K. Kobayashi, *Surface Science*, **493** (2001) 665.
- [9] A. Srivastava, M. Chauhan, R.K. Singh, *Physica Status Solidi B*, **248**(2011) 2793.
- [10] C. Stampfl, W. Mannstadt, R. Asahi, A.J. Freeman, *Physical Review B*, **63**(2001) 155106.
- [11] Z. Wu, X.J. Chen, V.V. Struzhkin, R.E. Cohen, *Physical Review B*, **71**(2005) 214103.
- [12] W. Chen, J.Z. Jiang, *Journal of Alloys and Compounds*, **499** (2010) 243.
- [13] E.D. Palik, *Handbook of optical constants of solids III*, Academic Press, USA., (1998), pages 351-352.
- [14] L.E. Toth, *Transition metal carbides and nitrides*, Academic Press, New York, (1971).
- [15] H.O. Pierson, *Handbook of refractory carbides and nitrides. Properties, Characteristics, Processing and Applications*, Noyes Publications, New Jersey, USA., (1996).
- [16] H.-S. Seo, T.Y. Lee, J. G. Wen, I. Petrov, J.E. Greene, *Journal of Applied Physics*, **96**(2004) 878.
- [17] E. Barraud, S. Bégin-Colin, G. LeCaër, O. Barres, F. Villieras, *Journal of Alloys and Compounds*, **456** (2008) 224.
- [18] N.E. Ryan, W.A. Soffa, R.C. Crawford, *Materials Characterization*, **39**(1997) 65.

- [19] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Physical Review Letters, **45**(1980)566.
- [20] J.P. Perdew, A. Zunger, Physical Review B, **23**(1981) 5048.
- [21] A.E. Mattsson, D.R. Jennison, Surface Science, **520** (2002) 611.
- [22] R. Armiento A.E. Mattsson, Physical Review B, **72** (2005) 085108.
- [23] S. Kurth, J.P. Perdew, P. Blaha, International Journal of Quantum Chemistry, **75**(1999) 889.
- [24] H.M. Tütüncü, G.P. Srivastava, Surface Science, **601** (2007) 4025.
- [25] W. Li, F. Li-hong, G. Jian-hong, Transaction of Nonferrous Metals Society of China, **20** (2010) 857.
- [26] C. Ruberto, B.I. Lundqvist, Physical Review B, **75** (2007) 235438.
- [27] J. Neugebauer, M. Scheffler, Physical Review B, **46** (1992) 16067.
- [28] Y. Yourdshahyan, B. Razaznejad, B.I. Lundqvist. Physical Review B, **65**(2002) 075416.
- [29] A. Kiejna, B.I. Lundqvist, Surface Science, **504**(2002)1.

Notre travail a pour objectif d'améliorer le comportement superficiel, des matériaux à base de nitrure de hafnium, lesquels sont sujets à l'oxydation de l'air. Le revêtement de ces matériaux avec une couche d'aluminium, génère, après oxydation, une membrane d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , protectrice du fait qu'elle est connue pour empêcher la diffusion de l'oxygène. La résistance à l'oxydation de ces matériaux très utilisés en haute technologie, se retrouve ainsi renforcée.

Les premières études concernant le revêtement ou l'adsorption sur les surfaces de nitrures de métaux de transition, ont paru, il y a quelques décennies. Cet intérêt pour ces nitrures, devenus attrayants grâce à leurs propriétés chimiques, physiques, magnétiques, catalytiques et optiques, s'est accru avec le temps et l'amélioration des moyens expérimentaux et informatiques.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude théorique de l'adsorption de l'aluminium sur la surface du nitrure de hafnium. Pour ces simulations, nous avons utilisé la méthode *ab initio* de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), telle qu'elle est implémentée dans le code CASTEP. Nous avons ainsi utilisé les fonctions d'onde projetées sur la base d'ondes planes, les pseudopotentiels ultra doux de Vanderbilt et des fonctionnelles de type GGA et LDA.

Pour mener à bien cette étude théorique, des calculs préliminaires ont été effectués sur la maille du HfN en volume et en surface (001).

Pour le traitement du HfN en volume, nous avons procédé à l'optimisation de trois paramètres, il s'agit de:

- l'énergie de coupure $E_{\text{cut-off}}$.
- le nombre de points k .
- et le paramètre de maille a .

Pour une bonne cohérence dans nos calculs, le paramètre de maille précédemment optimisé, a été utilisé par la suite pour la construction de la surface (001) du HfN. En revanche, quatre paramètres ont été étudiés pour l'optimisation de cette surface, il s'agit de:

- l'espace du vide de la supercellule.
- le nombre de couches (plans atomiques).
- le nombre de points k.
- et l'énergie de coupure $E_{\text{cut-off}}$.

Les résultats obtenus de ce calcul préliminaire, nous ont montré que les fonctionnelles d'échange et de corrélation GGA/PW91 et LDA/CA-PZ ainsi que les pseudopotentiels choisis conduisent à des valeurs qui se sont avérées être en très bon accord avec les données expérimentales et avec une précision, au moins égale, à celle des calculs *ab initio* issus de la littérature.

Pour le calcul du paramètre de maille a , il a été remarqué que l'utilisation des deux approximations différentes de la fonctionnelle d'échange et de corrélation (GGA et LDA) a généré des résultats analogues. Nous en déduisons que le type de fonctionnelles (GGA ou LDA) n'influe pas sur ce paramètre structural.

Quant à l'étude de la surface propre du HfN, l'approximation LDA est la mieux adaptée car elle mène à des résultats en meilleur accord avec les résultats expérimentaux, comparativement à la GGA.

Nous avons, ensuite, étudié l'adsorption de l'aluminium sur la surface HfN(001) en considérant les trois sites: on top, hollow et bridge. Nous avons trouvé l'existence d'une forte adsorption de l'aluminium sur la surface HfN(001). De plus, le site on top N est désigné comme étant le plus favorisé, par rapport au site on top Hf, avec une énergie d'adsorption de -4.2410 eV. En outre, La distance entre l'atome de l'aluminium et la surface varie de 1.946 à 2.931 Å en fonction du site. Cependant, les deux autres sites d'adsorption, hollow et bridge, sont considérés comme des sites totalement instables.

Par ailleurs, nous avons analysé les densités d'état partielles PDOS, de HfN en volume, de la surface propre HfN(001), et du HfN de la surface Al/HfN, et cela, dans le but d'étudier la nature de l'interaction entre l'aluminium et la surface HfN(001). Nous remarquons que la PDOS de la surface propre est similaire à celle du bulk. Comparées aux PDOS de la surface propre de HfN, nous avons ainsi mis en évidence les changements de la structure électronique de Al/HfN(001).

Ce travail, cependant, est loin d'être achevé, il serait très intéressant de le compléter en étudiant:

- l'adsorption de l'aluminium sur d'autres surfaces de HfN telles que les surfaces (100), (111), ..., etc.
- l'adsorption de l'aluminium sur une lacune de surface. Dans cette configuration il n'existe pas de véritable site d'adsorption après relaxation: en effet, l'aluminium pénètre la couche de surface et occupe la position de la lacune. Nous traitons alors un cas de substitution de l'aluminium en surface. Ce processus peut se découpler en deux étapes: une première étape de formation d'une lacune de l'équilibre thermodynamique en surface provenant du volume, puis une étape d'insertion de l'aluminium sur la position de la lacune.
- l'adsorption d'une surface d'aluminium.
- l'adsorption sur la surface du système ternaire (HfN, HfC) dont la dureté est meilleure.
- l'adsorption d'autres atomes ayant la particularité de former une couche protectrice comme le Chrome, le Bore ou le Silicium.
- les propriétés élastiques de la surface Al/HfN(001).

Annexes

Annexe I « Adsorption »

Généralités

L'adsorption est le phénomène qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases. Il a son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées, liquides ou solides. Une molécule attirée inégalement par les autres molécules de deux phases trouvera une position énergétiquement favorable à la surface de la phase qui l'attire le plus ; celle-ci sera appelée l'*adsorbant*, les molécules ainsi adsorbées constituant l'*adsorbat*. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase adsorbante, il y a *absorption*.

Nous pouvons différencier deux sortes d'adsorption: l'adsorption atomique et l'adsorption moléculaire, cette dernière pouvant être dissociative ou non.

Au cours de l'adsorption atomique, un atome de la phase gazeuse est attiré par le potentiel de la surface et est adsorbé sur cette dernière en s'enfonçant dans un puits de potentiel jusqu'à atteindre une position stable: on parle alors de chimisorption car une liaison forte se crée entre la surface et l'atome. Un deuxième cas est envisageable, la physisorption: l'atome est alors lié à la surface par l'intermédiaire des forces de Van der Waals. Cependant, ce processus n'a que très peu de chances de se produire à haute température.

Pour l'adsorption moléculaire, on distingue également deux cas: soit la molécule est adsorbée sur la surface, soit elle est dissociée et on parle alors d'adsorption dissociative. Dans la majorité des cas, les molécules se dissocient en s'approchant de la surface en donnant deux atomes chauds, qui ont pour particularité d'avoir une énergie cinétique de diffusion bien supérieure à celle d'une diffusion à l'équilibre thermique [1].

[1] J. Rouquerol, F. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Absorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, Great Britain, (1999).

Annexe II

La corrosion sèche peut être définie comme une réaction à haute température ($>300^{\circ}\text{C}$), en absence d'électrolyte aqueux, entre un métal ou un alliage et un environnement chimiquement agressif (Figure 1) [1,2]. Lorsque cet environnement est une phase gazeuse quelconque, on parle d'oxydation. Dans la plupart des cas, l'oxygène est l'élément oxydant prépondérant.

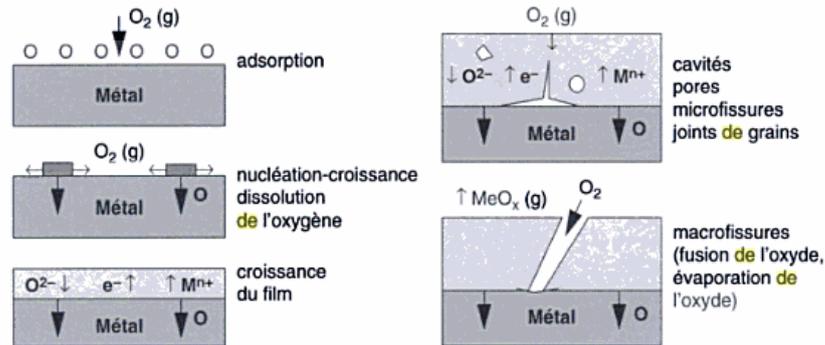


Figure 1: Illustration des différentes étapes du mécanisme de corrosion d'un métal à haute température (d'après Kofstad) [1]

L'oxydation mène à la formation de produits de réaction solides ou gazeux. Bien souvent, une couche d'oxyde est formée sur le substrat d'origine. Ce phénomène peut avoir un caractère protecteur, ou au contraire destructeur, suivant la nature des éléments formés, les conditions de formation ou encore les conditions d'utilisation du matériau.

❖ **Processus d'oxydation:** Le développement d'une couche d'oxyde est un mécanisme complexe qui se compose de deux étapes [3]: la formation en surface du métal d'un film d'oxyde continu puis son épaissement. L'étape de formation du film peut, elle-même, être divisée en quatre étapes (Figure 2):

- La formation d'un film primaire d'oxyde par adsorption chimique de l'oxygène de l'air à la surface du matériau par dissociation et ionisation du gaz puis des valences de surface (a).
- La formation de germes épitaxiaux en des points préférentiels de la surface: précipités, émergence des dislocations, joints de grains, précipités, ..., etc (b).
- La croissance latérale et verticale des germes ... (c),

- ...menant à la formation d'une couche d'oxyde continue (d).

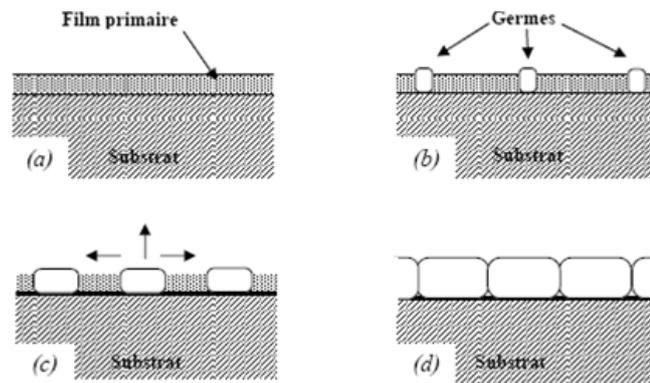


Figure 2: Processus de formation d'une couche d'oxyde[3]

- ❖ **Caractère protecteur:** Une couche d'oxyde peut avoir un caractère plus ou moins protecteur. Pour les applications à haute température, afin d'assurer une durée de vie la plus grande possible des composants, il est nécessaire d'utiliser des matériaux développant une couche d'oxyde, la plus protectrice possible [3]. Lorsque la couche superficielle est poreuse, l'oxygène moléculaire (O_2) a accès à la surface du métal par l'intermédiaire des pores et la couche d'oxyde n'est pas protectrice. Lorsque la couche d'oxyde est dense et compacte, il y a un effet d'autoprotection tant que la couche reste adhérente et ne comporte pas de fissures. L'oxydation est alors soit anionique, soit cationique.

L'Alumine (Al_2O_3) en phase α , la Chromine (Cr_2O_3) et la Silice (SiO_2) sont les oxydes les plus recherchés pour la protection des métaux, pour l'utilisation à haute température [3,4]. En effet, la diffusion de l'oxygène et du métal à travers ces oxydes est relativement basse ce qui limite l'oxydation. De plus, ce sont des oxydes généralement bien adhérents qui possèdent une très grande stabilité thermodynamique. Dans des conditions isothermes, la Chromine procure une protection jusqu'à 1000-1100 °C, l'Alumine jusqu'à environ 1400 °C et la Silice jusqu'à 1700 °C [4].

- ❖ **Croissance de la couche d'oxyde:** Une fois la couche d'oxyde formée, sa croissance dépend fortement des processus interfaciaux, de la nature des oxydes en présence, du substrat métallique et de l'environnement [3].

Deux situations sont possibles (Figure 3):

- L'oxygène adsorbé sur l'oxyde se dissocie, passe en solution dans l'oxyde, diffuse vers l'interface métal/oxyde, et se combine à cette interface avec les atomes de métal. La création d'oxyde se fait donc à l'interface métal/oxyde, et l'on parle d'oxydation anionique,
- Le métal à l'interface métal/oxyde passe en solution dans l'oxyde, diffuse vers l'interface oxyde/gaz, et se combine à cette interface avec l'oxygène adsorbé. La création d'oxyde se fait donc à l'interface oxyde/gaz, et l'on parle d'oxydation cationique.

Nous pouvons aussi avoir une combinaison des deux phénomènes.

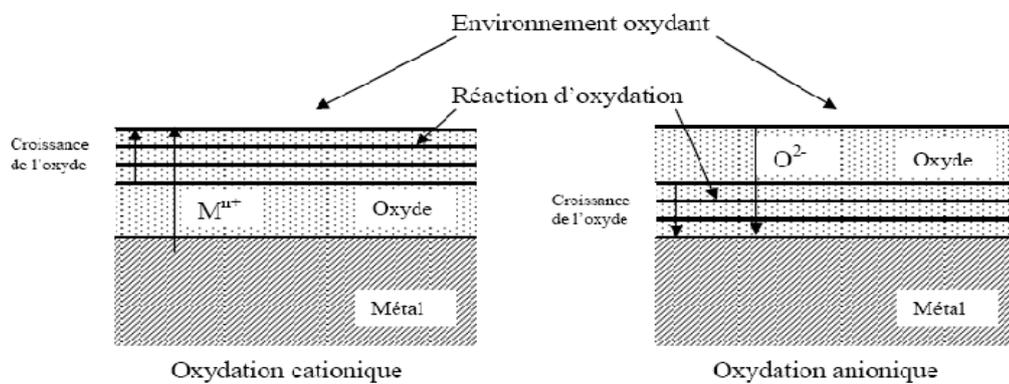


Figure 3: Les deux types d'oxydation [3]

Références

- [1] P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier, *Les mécanismes de la corrosion sèche: une approche cinétique*, EDP Sciences, (2000).
- [2] D. Landolt, *Traité des matériaux, Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, Aldenpress, Oxford, (1997).
- [3] A.M. Huntz, B. Pieraggi, *Oxydation des matériaux métalliques: comportement à haute température*, Hermes Science, Paris, (2003), page 456.
- [4] M.P. Brady, B. Gleeson, I.G. Wright, *Journal of the Minerals Metals and Materials Society*, **42** (2000) 16.

Annexe III

I- Pseudopotentiels ultra-doux (US-PP)

En 1990, Vanderbilt [1] introduit une nouvelle approche dans laquelle les pseudo-fonctions d'onde sont contraintes à être égales aux fonctions d'onde tous-électrons au-delà de r_c , comme dans le concept de conservation de la norme, mais en étant les plus douces possibles à l'intérieur. Afin de permettre ce dernier point, la conservation de la norme est abandonnée. De grandes valeurs de r_c peuvent alors être employées, et par conséquent, le rayon de coupure de l'onde plane, nécessaire pour les calculs, peut être considérablement réduit. Cependant, les défauts suivants doivent être pris en compte:

1. Les pseudo-fonctions d'onde ne sont pas normalisées, puisqu'elles sont identiques aux fonctions d'onde tous-électrons dans l'espace interstitiel (même norme) mais différent dans le cœur. Ceci introduit un recouvrement non-diagonal dans l'équation séculaire.
2. La densité de pseudo-charge n'est pas calculée, comme dans la méthode de conservation de la norme. Un terme augmenté doit être ajouté dans la région de cœur.
3. L'abandon de la conservation de la norme entraîne une baisse de la transférabilité des pseudopotentiels.

Cependant, les pseudopotentiels proposés par Vanderbilt ont été présentés pour une utilisation dans des calculs à grandes échelles, pour lesquels le coût de génération des pseudopotentiels est quasiment négligeable, face au coût des calculs.

Dans le schéma de Vanderbilt, l'énergie totale est exprimée de la façon suivante:

$$E = \sum_{occ} \langle \phi_j | T + V^{NL} | \phi_j \rangle + \int d^3r V^L(r) \rho(r) + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} + E_{xc}[\rho] + E_{ii} \quad (1)$$

Le terme T est l'opérateur d'énergie cinétique, V^L est la composante locale du pseudopotentiel et les ϕ_j sont les pseudo-fonctions d'onde. Pour V^{NL} , la forme non-locale suivante est utilisée:

$$V^{NL} = \sum_{nm} D_{nm}^0 |\beta_n\rangle \langle \beta_m| \quad (2)$$

où le pseudopotentiel est caractérisé par les fonctions β_m , les coefficients D_{nm}^0 et par la composante locale $V^L(r)$. Afin de simplifier les calculs, un seul atome a été considéré dans les formules précédentes. β_m sont exprimés dans une représentation angulaire, par des produits d'harmoniques sphériques et de fonctions radiales, faisant disparaître r_c de l'équation. La densité de pseudo-charge ρ est donnée par le carré des pseudo-fonctions d'onde.

$$\rho(r) = \sum_{occ} \left[\phi_j^*(r) \phi_j(r) + \sum_{mn} Q_{mn}(r) \langle \phi_j | \beta_n \rangle \langle \beta_m | \phi_j \rangle \right] \quad (3)$$

Le terme $Q_{mn}(r)$ désigne les fonctions locales déterminées pendant la génération des pseudopotentiels. Le principe variationnel appliqué aux équations 1, 2 et 3, permet d'exprimer le déterminant séculaire:

$$H|\phi_j\rangle = \varepsilon_j S|\phi_j\rangle \quad (4)$$

$$\text{avec } H = T + V_{xc}(r) + V_H(r) + V^L(r) + \sum_{mn} D_{mn} |\beta_n\rangle \langle \beta_m| \quad (5)$$

$$\text{et } S = 1 + \sum_{mn} q_{nm} |\beta_n\rangle \langle \beta_m| \quad (6)$$

où 1 est l'opérateur identité

$$\text{et } q_{nm} = \int_{\infty} d^3r Q_{nm}(r) \quad (7)$$

avec l'intégration sur la sphère définie par r_c . Les D_{nm} correspondent aux termes $D_{nm}^{(0)}$ avec un terme d'écrantage.

$$D_{nm} = D_{nm}^{(0)} + \int_{\infty} V(r) Q_{nm}(r) \quad (8)$$

où V correspond au potentiel local, lui-même somme du pseudopotentiel local et du potentiel d'échange-corrélation et de Hartree.

II- Génération des US-PP

La génération des pseudopotentiels ultra-doux débute avec des calculs atomiques pour une configuration de référence. Un échantillon d'énergie de référence, E_{lj} , est sélectionné dans une gamme, sur laquelle des états sont calculés. La solution régulière de l'équation radiale de Schrödinger ($\phi_{lmj}(r) = u_{lj}(r)Y_{lm}(r)$), est alors résolue pour chaque E_{lj} dans r_c .

Une pseudo-fonction d'onde lisse, $\phi_{lmj}^{PS}(r) = u_{lj}(r)Y_{lm}(r)$, est générée pour chaque triplet lmj qui la connecte à ϕ_{mj} en r_c . De la même manière, un potentiel local lisse, V^L , qui s'accorde au potentiel tous-électrons au-delà de r_c , est déterminé. Les orbitales suivantes sont alors construites:

$$|\chi_{lmj}\rangle = [E_{lj} - T - V^L(r)]|\Phi_{lmj}\rangle \quad (9)$$

Si ϕ^{PS} et V^L sont égaux respectivement à ϕ et au potentiel tous-électrons au-delà de r_c et que ϕ satisfait l'équation de Schrödinger pour E_{ij} , χ est nulle au-delà de r_c . On peut alors écrire le terme $Q_{nm}(r)$, sachant qu'il doit tenir compte de la différence entre la densité de charge réelle et $\phi^{*PS}\phi^{PS}$.

$$Q_{nm}(r) = \phi_n^*(r)\phi_m(r) - \Phi_n^*(r)\Phi_m(r) \quad (10)$$

Les indices n et m décrivent alors les valeurs du triplet lmj . Habituellement, un lissage est appliqué à Q_{nm} dans le but de faciliter la représentation de la densité de charge. Les moments de Q_{nm} sont préservés. Les fonctions $|\beta_n\rangle$ sont construites de la même manière:

$$|\beta_n\rangle = \sum_m (B^{-1})_{nm} |\chi_m\rangle \quad (11)$$

avec $B_{nm} = \langle\phi_n|\chi_m\rangle$. Les autres composantes du pseudopotentiel, V^L et D_{nm} , sont déterminées en utilisant l'identité suivante:

$$\left[T + V + \sum_{mn} D_{mn} |\beta_n\rangle\langle\beta_m| \right] |\Phi_n\rangle = E_n \left[1 + \sum_{mn} q_{nm} |\beta_n\rangle\langle\beta_m| \right] |\Phi_n\rangle \quad (12)$$

où $D_{nm} = B_{nm} + E_m q_{nm}$. Les D_{nm}^0 sont déterminés à partir de l'équation 8 et les contributions de Hartree et d'échange-corrélation, sont soustraites de V pour obtenir V^L .

Pendant les itérations auto-cohérentes, la contribution de la charge qui augmente dans la sphère, change selon la fonction d'onde et contribue au potentiel utilisé dans les équations de Kohn et Sham. Le pseudopotentiel est donc évolutif pendant les calculs. Ceci permet l'utilisation de pseudopotentiels très doux (valeurs importantes de r_c) dans le schéma de Vanderbilt, sans affecter la précision des calculs.

Références

[67] D. Vanderbilt, Physical Review B, **41**(1990) 7892.

Annexe IV

I- Méthode des Ondes Planes Orthogonalisées (OPW)

La méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW) fut mise au point par Herring en (1940) [1]. Elle est utilisée avec succès pour la détermination des structures de bandes des semi-conducteurs, des isolants et des métaux. Elle est bien adaptée à l'étude des bandes de conduction et celle des bandes de valence et un peu moins à celle des états du cœur. Le problème essentiel du développement de la fonction d'onde en ondes planes est bien la convergence des calculs. Plus les états sont localisés plus le nombre d'ondes planes les décrivant est important.

Ainsi pour décrire les états du cœur, il faut un nombre infini d'ondes planes. Ce problème peut être surmonté en calculant les bandes profondes (états du cœur) par la méthode (LCAO). Les autres états du cristal, c'est-à-dire les états de valence et de conduction, sont des états propres du cristal au même titre que les bandes profondes et par conséquent, ils sont orthogonaux aux états du cœur.

Cette méthode est beaucoup plus utilisée pour calculer les bandes de valence et de conduction et elle a un grand succès quant à l'étude des métaux mono(poly)valents (propriétés atomiques, spectre de phonons, etc...).

II- Méthode des ondes planes augmentées (APW)

La difficulté essentielle dans le calcul des bandes d'énergie provient du fait que les ondes planes permettent de satisfaire simplement les conditions aux limites imposées par le théorème de Bloch, mais que leur développement converge mal à l'intérieur d'une cellule atomique. C'est pour cela que Slater [2,3] a proposé de développer la fonction d'onde en une onde plane à l'extérieur des cellules atomiques et en une somme d'harmoniques sphériques à l'intérieur. Pour cela, on construit un recouvrement et que l'on puisse supposer que le potentiel à l'intérieur de chaque sphère ait la symétrie sphérique et soit constant entre les sphères. La procédure la plus usuelle consiste donc à prendre le potentiel cristallin réel et l'approche par sa forme « Muffin Tin ». On cherche ensuite les solutions de la fonction d'onde dans les sphères et on construit une fonction d'onde totale. Cette méthode est utilisée pour les métaux.

Références

- [1] C. Herring, Phys. Rev., 57(1940) 1169.
- [2] P. Kiréev, « La Physique des semiconducteurs », édition Mir, Moscou (1975).
- [3] J. C. Slater, Phys. Rev., 51(1937) 846.