

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



UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEN
FACULTE DES SCIENCES DEPARTEMENT DE
PHYSIQUE



*LABORATOIRE D'ETUDE ET PREDICTION DES MATERIAUX UNITE DE
RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES*

MEMOIRE DE MAGISTER
EN
PHYSIQUE DE LA MATIERE CONDENSEE ET DES SEMI-CONDUCTEURS

Présenté par :

M^{elle} MESSAR FATIHA

Thème

**Etude des Propriétés Structurales et Electroniques
du Composé $\text{CrC}_{1-x}\text{B}_x$**

Soutenu le : / / 2010 devant la commission d'examen :

Pr. H.AOURAG	Président	Université de Tlemcen
Pr. G.MERAD	Rapporteur	Université de Tlemcen
Pr. A.HOUARI	Examineur	Université de Tlemcen
Dr. I.H. FARAOUN	Examineur	Université de Tlemcen

Année Universitaire : 2009-2010.

Remerciements

Louange à notre Seigneur « ALLAH » qui nous a doté de la merveilleuse faculté de raisonnement. Louange à notre Créateur qui nous a incité à acquérir le savoir. C'est à lui que j'adresse toute ma gratitude en premier lieu.

Le travail que j'ai l'honneur de vous présenter, a été réalisé dans le laboratoire de recherche d'Etudes et Prédiction des Matériaux (LEPM) affilié à l'Unité de Recherche des Matériaux et des Energies Renouvelables (UMER) de l'Université de Tlemcen.

Je remercie vivement Monsieur G. MERAD, Professeur à l'université de Tlemcen pour m'avoir dirigé au cours de ce travail et pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa constante disponibilité.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur H. AOURAG, Professeur à l'université de Tlemcen, d'avoir accepté de présider le Jury de cette thèse.

J'exprime ma vive reconnaissance à M^{lle} H. I. FARAOUN, Maître de Conférences à l'université de Tlemcen pour l'aide précieuse qu'elle n'a cessé de m'apporter tout au long de ce travail à travers ses conseils et son soutien.

Je tiens à remercier, Monsieur A.HOUARI, Professeur à l'université de Tlemcen d'avoir participé à ce jury.

Je tiens à remercier vivement M^{me} R.MAHIAOUI chargé de cours à l'Université de Tlemcen pour l'aide précieuse et ses conseils qu'elle m'a portés et les encouragements qu'elle n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail.

Je tiens également à témoigner ma sympathie aux différents membres du laboratoire de recherche d'Etudes et Prédiction des Matériaux (LEPM) pour les "coups de mains" qu'ils m'ont donnés et pour les conditions de travail agréables qu'ils ont contribué à créer : Samia, Fatima Zohra, Meriem, Amaria, Imene, Hayet, Malika, Sara, Karim, Hocine, Ibrahim et tous ceux que j'aurais pu oublier.

Je profite de ces remerciements pour exprimer mon affection pour mes sœurs et mes frères dont le soutien ne m'a jamais fait défaut durant toutes ces années d'études. Un mot tout particulier à mon fiancé Hocine qui a toujours su se montrer présente quand c'était nécessaire. Enfin, j'ai une pensée toute particulière pour mes parents pour m'avoir pourvu dans la vie de ce qui s'avère être si rare et qui est pourtant l'essentiel...

*A eux tous, je souhaite un avenir
Plein de joie, de bonheur et de succès.*



SOMMAIRE

-Introduction générale.....7

CHAPITRE I : Carbures et borures des métaux de transition.

I. Les Métaux de transition.....12

I.1. Généralités sur les métaux de transition.....12

I.1.1. Propriétés des métaux de transition.....13

I.1.2. Utilisations des métaux de transition.....14

I.2. Carbures et borures des métaux de transition.....14

I.2.1. Bref historique.....14

I.2.2. Caractéristique générales.....15

I.2.3. Structure cristalline.....19

Références.....21

CHAPITRE II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

Méthodologie.....23

II.1. Approche ab-initio.....23

II.2. Principes des calculs DFT.....	25
II.3. Echange et corrélation.....	28
II.3.1. Position du problème.....	28
II.3.2. L'approximation de la densité locale.....	32
II.3.3. L'approximation du gradient généralisé.....	33
II.3.3.1. Correction du terme d'échange	34
II.3.3.2. Correction du terme de corrélation.....	35
II.4. Résolution numérique des équations de Kohn-Sham.....	36
II.5. Du pseudopotentiel au formalisme PAW.....	39
II.5.1. Introduction.....	39
II.5.2. Pseudopotentiels à norme conservée.....	40
II.5.3. Pseudopotentiels à norme relaxée.....	42
II.6. Le formalisme PAW.....	43
II.7. Le code de calcul VASP et sa mise en œuvre.....	44
II.8. Conclusion.....	45
Bibliographie.....	46

CHAPITRE III : Résultats et Discussions.

III.1. Détails de calcul.....	49
III. 2. Propriétés structurales et électroniques des deux composés CrC et CrB.....	50
III.2.1. Propriétés structurales du CrC et du CrB.....	50
III.2.2. Propriétés électroniques	55

III.2.2.1. Les densités d'états (DOS).....	55
III.2.2.2. Les densités de charge.....	57
III.3. Etude de l'alliages $\text{CrC}_{1-x}\text{B}_x$	58
III.3.1. Evolution des propriétés structurales et électroniques en fonction de la concentration.....	58
Référence.....	63
Conclusion générale.....	64

Introduction générale

Aujourd'hui les objectifs techniques et économiques des industriels de tous les secteurs vont dans le sens de la réduction des coûts, de l'amélioration des performances et de la productivité. Les pièces constitutives de machines ou équipements doivent résister à des sollicitations nombreuses :

- sollicitations internes : contraintes mécaniques, fatigue, fluage... ;
- sollicitations externes : frottement, abrasion, température, érosion, frettage... ;
- sollicitations environnementales : corrosion, oxydation, attaque chimique, chaleur...

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 (électronique, optique, catalyse...).

Dans cette étude nous nous sommes intéressés à l'étude des carbures et des borures des métaux de transition.

Les carbures des métaux de transition sont caractérisés par un point de fusion élevé, une haute stabilité, une grande dureté et une très bonne conductivité électrique. Ils sont souvent employés en tant qu'outils de coupe et pour la fabrication de composants utilisables à haute température, notamment en aéronautique ou en nucléaire.

Les borures des métaux de transition ont un point de fusion très élevé, compris entre 1900 et 3000°C. De plus, ils ont une basse résistivité électrique, une haute stabilité et une dureté élevée. Mais ils sont très peu résistants à l'oxydation à des températures supérieures à 1200°C. L'application des borures la plus répandue est la fabrication de creusets pour les métallisations sous vide.

Pour comprendre les propriétés électroniques et structurales de ces métaux, il est nécessaire de connaître la façon dont sont disposés les atomes à l'intérieur du solide dans lequel se déplacent les électrons. En effet il est très difficile de résoudre le problème mathématique posé par un système s'il est formé par plus de deux particules, ainsi le traitement rigoureux nécessite d'utiliser des méthodes d'approximation qui permettent d'obtenir des solutions plus ou moins proches des solutions réelles.

Ces dernières années, ont émergé plusieurs méthodes pour déterminer la structure et les propriétés microscopiques des matériaux. Ces méthodes appartiennent à trois groupes

distincts : les méthodes de calcul ab-initio où les méthodes de premier principe de la mécanique quantique, les méthodes empiriques et les méthodes semi-empiriques.

Le premier groupe, ab-initio, permet de fournir des informations très détaillées sur les distributions de charge électronique et le caractère de la liaison électronique dans les matériaux. Ces méthodes en principe peuvent également être employées pour prévoir les structures d'équilibre et les propriétés vibratoires des matériaux, bien qu'elles soient maintenant pratiques seulement pour les systèmes relativement simples à cause de la limitation des moyens de calcul.

Le deuxième groupe est celui des méthodes empiriques. Bien qu'elles soient moins précises que les méthodes ab-initio, elles sont très utiles dans l'étude des propriétés microscopiques des systèmes plus complexes et des propriétés des surfaces pleines, dans diverses conditions.

Le troisième groupe quant à lui c'est celui des méthodes semi-empiriques. Dans ce cas les énergies totales sont données avec des calculs semi-empiriques de structures de bandes électroniques. La précision de ces méthodes est comparable à celle des méthodes ab-initio, mais un nombre d'atome assez grand peut être traité en vertu des expressions simples des structures de bandes électroniques et des énergies totales.

Cette étude s'inscrit dans le cadre de l'étude des propriétés physiques du carbure et borure des métaux de transition, et d'analyser la possibilité de les allier pour produire le composé $\text{CrC}_{1-x}\text{B}_x$. Pour cela, nous avons utilisé la méthode du pseudopotentiel basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Notre travail est structuré comme suit :

Dans le premier chapitre, nous avons présenté brièvement les matériaux qu'on a étudiés à savoir les carbures et les borures des métaux de transition.

Le deuxième chapitre, rappelle le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans la majeure partie des simulations. Certaines de ces approximations sont peu contrôlables durant les calculs comme le maillage de la première zone de Brillouin ou la taille de la base d'onde. Sa mise en œuvre est faite à l'aide du code de calcul VASP

Le troisième chapitre traite les résultats de nos calculs et leurs interprétations. Il est subdivisé en deux parties, la première est consacrée à l'étude des propriétés structurales et électroniques des deux céramiques CrC et CrB, et la deuxième à l'analyse de la possibilité de les allier pour produire le composé $\text{CrC}_{1-x}\text{B}_x$ et à l'étude de ses propriétés structurales et électroniques.

CHAPITRE I

Carbures et borures des métaux de transition

I- Les Métaux de transition :

I.1. Généralités sur les métaux de transition :

Les 38 éléments chimiques de numéro atomique 21 à 30, 39 à 48, 72 à 80 et 104 à 112 sont communément appelés les métaux de transition. Ce nom provient de leur position dans le tableau périodique des éléments, qui représente l'addition successive d'un électron dans l'orbitale *d* des atomes lorsqu'on passe de l'un à l'autre à travers la période (fig.1.1).

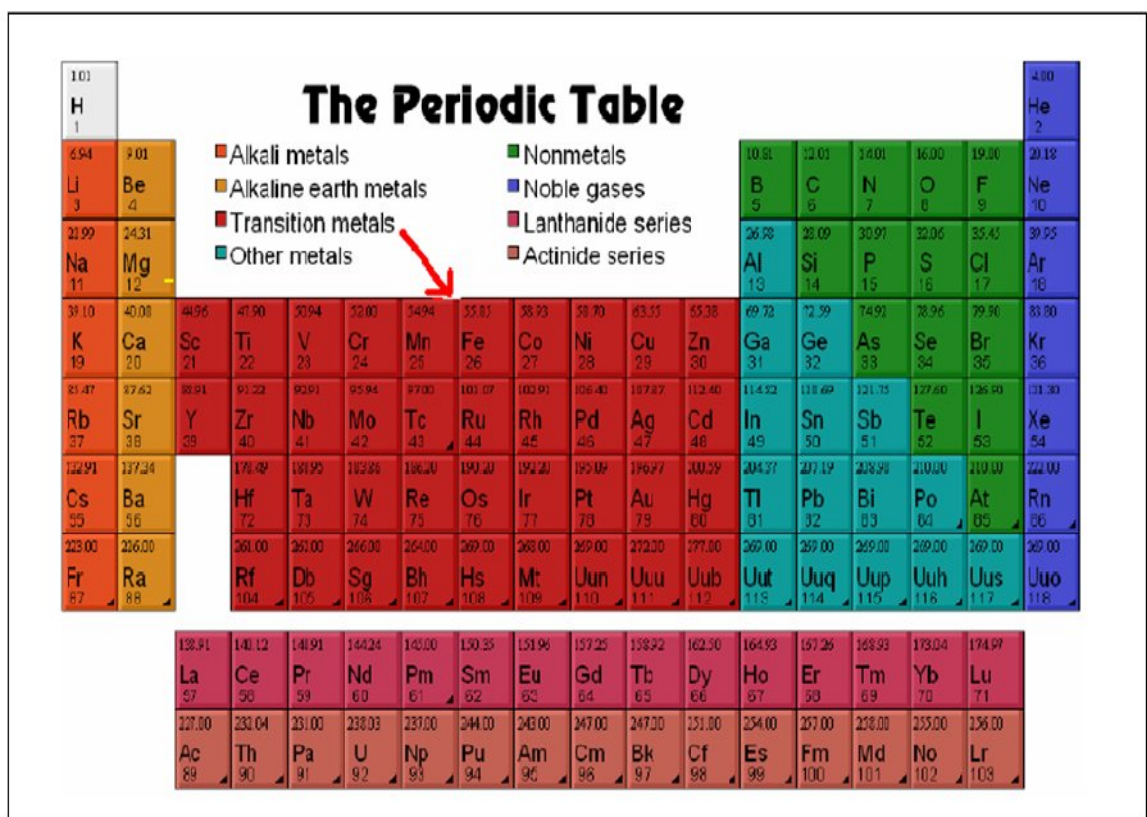


Figure 1.1 : La passerelle des métaux de transition (en rouge).

Les métaux de transition se caractérisent par la présence des états « d ». Ils se décomposent en trois séries : les séries 3d, 4d et 5d.

Quand on examine la configuration électronique des éléments de transition, on remarque que les états « (n)s » commencent à être occupés avant que les états « (n-1)d » ne se saturent, exemple le titane Ti ($3d^2 4s^2$) et le cobalt Co ($3d^7 4s^2$)

Ces états « d » dans les métaux de transition sont d'une énergie comparable à celles des états « s » de valence, ils se comportent pratiquement comme des états intermédiaires entre les états « s » de valence et les électrons du cœur.

Ces métaux de transition sont caractérisés par une grande énergie de cohésion avec un maximum pour les métaux réfractaires comme le Cr et le Mo. Ils peuvent se présenter sous forme d'oxyde de métaux de transition comme CoO, NiO...etc, qui cristallisent dans une structure rocksalt, leurs propriétés de liaison sont liées aux interactions de recouvrement et à l'énergie électrostatique.

I.1.1. Propriétés des métaux de transition :

Les éléments de transition ont plusieurs valences ou nombres d'oxydation : de + 1 à + 8. Dans les composés organométalliques, caractérisés par des liaisons entre les métaux et des groupes organiques, les métaux de transition peuvent parfois avoir des degrés d'oxydation négatifs. Les éléments de transition possèdent des propriétés métalliques caractéristiques, comme la malléabilité, la ductilité, une grande conductibilité thermique et électrique, et un aspect métallique. Ils tendent à se comporter comme des agents réducteurs (donneurs d'électrons), mais sont moins puissants que les métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux, qui présentent respectivement des valences de + 1 et + 2. En général, les éléments de transition ont des densités et des températures de fusion élevées.

En outre, ils présentent des propriétés magnétiques et peuvent former des liaisons ioniques et covalentes avec les anions (ions chargés négativement), ces composés étant vivement colorés.

I.1.2. Utilisations des métaux de transition :

Plusieurs éléments de transition et leurs dérivés sont des catalyseurs importants pour de nombreux procédés industriels, notamment pour la préparation des dérivés du pétrole et des matières plastiques, où les composés organiques sont hydrogénés, oxydés ou polymérisés (réaction chimique). On emploie les dérivés du titane, de l'aluminium et du chrome dans la polymérisation de l'éthylène en polyéthylène. Des catalyseurs contenant du fer sont utilisés dans le procédé de préparation de l'ammoniac à partir de l'hydrogène et de l'azote. Des molécules contenant des éléments de transition interviennent dans les processus biochimiques de nombreux systèmes vivants, la plus connue étant la molécule complexe d'hémoglobine, contenant du fer, et qui transporte l'oxygène dans le sang de tous les vertébrés et de certains invertébrés.

I.2. Carbures et borures des métaux de transition:

I.2.1. Bref historique :

Vers la fin du XIX^{ème} siècle, alors que les aciers rapides sont utilisés pour les applications de coupe, les premiers métaux durs apparaissent. Il s'agit de carbures de métaux de transition, difficiles à élaborer à cause de leur température de fusion très élevée (env. 3050 K pour le WC). Il faut attendre 1922 pour que Schröter découvre que l'adjonction de certains métaux comme le cobalt, le fer ou le nickel abaisse la température de frittage de ces matériaux tout en augmentant leur ténacité. Ainsi, en 1927, la firme Fried Krupp A.G. met sur le marché sous le nom de "Widia" ("wie Diamant") le premier carbure fritté utilisé pour des applications de coupe.

Dans les années soixante, des fines couches de surface sont déposées par des procédés de "Chemical Vapour Deposition" (CVD) ou de "Physical Vapour Deposition" (PVD). Ces couches jouent également un rôle de marketing par la couleur finale qu'elles confèrent à l'outil. Certains parlent ainsi de "cosmé-TiN" qui donne la couleur dorée typique des outils de coupe, par opposition au "cosmé-TiC", noir, moins couramment utilisé. Kieffer montre en 1970 que l'adjonction de nitrure ou de carbonitride améliore considérablement les propriétés mécaniques ainsi que la résistance à l'usure des outils à base de titane. Après 40 ans de recherches plus ou moins intensives sur l'utilisation des métaux réfractaires et de leurs alliages dans des applications à haute température, la période actuelle connaît un nouveau et large regain d'intérêt pour des matériaux offrant une résistance mécanique à chaud élevée, notamment dans des secteurs touchant à la recherche spatiale et aéronautique.

I.2.2. Caractéristiques générales :

Les carbures des métaux de transition ont des points de fusion extrêmement haut d'où leur appellation : matériaux réfractaires. En plus de leur stabilité à températures élevées, ces composés sont extrêmement durs, trouvant l'utilisation industrielle dans des outils de coupe et des pièces résistantes à l'usure. Leur dureté est maintenue aux températures très élevées.

En outre, ils ont une bonne résistance au choc thermique et une bonne conductivité thermique, permettant à la chaleur d'être transportée loin de la surface de fonctionnement de l'outil. Ceci leur donne un avantage au-dessus d'autres matériaux réfractaires, qui ne conduisent pas la chaleur aussi bien.

Le carbure de tungstène, est le plus généralement utilisé pour la fabrication comme "Carbure cimenté" pour couper l'acier. Le carbure est collé dans une matrice en métal, habituellement le cobalt. Le cobalt est employé parce qu'il mouille les particules de carbure et se comporte donc comme bonne reliure sans avoir une capacité significative à dissoudre le carbure, de sorte que le carbure puisse être laissé pur sous la forme

attachée. Cependant, les carbures cimentés par WC-Co purs tendent à souder localement avec l'acier coupé.

En plus des utilisations technologiques des carbures des métaux de transition qui exploitent leur dureté et stabilité élevées à haute température, certains carbures ont été examinés pour leurs propriétés catalytiques dans un certain nombre de réactions (tableau I.1).

Tableau (I.1) les principaux carbures des métaux de transition.

Noms	Synonymes formules	Struct.cristal. couleurs	Densités (Kg/dm ³)	Temp.de fusion(°C)	Utilisations
Carbone	C	amorphe noir	1.8-2.1	3652	nucléaire
Carbure de bore	B ₄ C	rhomboédrique noir	2.52	2350	mécanique, nucléaire
Carbure de Cobalt	Co ₃ C	rhombique	8.07	2300	
Carbure D'hafnium	HfC		12.20	3890	Carbure d'insertion
Carbure de molybdène	MoC	hexagonale	8.4	2692	
	Mo ₂ C	hexagonale	9.2	2687	
Carbure de niobium	NbC	cubique	7.81	3500	

Noms	Synonymes formules	Struct.cristal. couleurs	Densités (Kg/dm)	Temp.de fusion(0C)	Utilisations
Carbure de silicium	SiC	hexagonale ou cubique incolore- noir			thermique, thermomécanique, mécanique, électrique, électronique, nucléaire, chimique, militaire.
Carbure de tantale	TaC	cubique noir	13.9	3880	carbure d'insertion
Carbure de titane	TiC	cubique	4.93	3140±90	Carbure d'insertion, mécanique
Carbure de tungstène	WC	Hexagonale noir	15.63	2870±50	mécanique
Carbure de vanadium	VC	cubique	5.83	2830	
Carbure de vanadium	V ₂ C	Hexagonale	5.6	2165	
Carbure de zirconium	ZrC	cubique	6.73	3540	Carbure d'insertion

Les borures métalliques, et plus particulièrement ceux des métaux de transition possèdent des propriétés intéressantes : un point de fusion élevé compris entre 1900 et 3000°C, une bonne résistance à l'oxydation à des températures supérieures à 1200°C, ainsi qu'une dureté et une conductivité électrique élevées. Ces matériaux sont souvent utilisés comme outils de coupe, composants à hautes températures, renforts de céramiques ou bien encore comme revêtements. La haute température de fusion de ces

matériaux rend difficile leur synthèse qui repose le plus souvent sur les techniques de la métallurgie des poudres.

L'application des borures la plus répandue est la fabrication de creusets pour les métallisations sous vide. (tableau I.2).

Tableau (I.2) les principaux borures des métaux de transition.

Noms	Synonymes formules	Struct.cristal. couleurs	Densités (Kg/dm)	Temp.de fusion (°C)
Borure de barium	BaB ₆	cubique	4.36	2100
Borure de calcium	CaB ₆	cubique	2.33	≥2100
Borure de cérium	CeB ₆	cubique		≥2100
Borure de hafnium	HfB ₂	Hexagonale	10.5	3250
Borure de lanthane	LaB ₆	Cubique Violet métallique	2.61	2210
Borure de molybdène	MoB	tétraogonale		≥2180
Borure de niobium	NbB	orthorhombique		≥2000
Borure de strontium	SrB ₆	cubique	3.3	≥2100
Borure de tantale	TaB	orthorhombique		≥2000
Borure de thorium	ThB ₆	cubique	6.4	≥2100
Borure de titane	TiB ₂	Hexagonale	4.50	2900
Borure de zirconium	ZrB ₂	Hexagonale	6.1	3000

I.3.2. Structure cristalline :

Les carbures et les borures des métaux de transition sont des composés d'insertion des atomes de bore (B) ou de carbone (C) dans les sites interstitiels des empilements compacts des métaux de transition.

Les atomes métalliques (M) occupent les nœuds du réseau de Bravais alors que les atomes de carbone se placent dans les sites interstitiels (plus précisément dans les sites octaédriques). Ainsi, les atomes métalliques et non métalliques forment deux sous-réseaux de cfc imbriqués.

La structure cristalline de carbures des métaux de transition MC (M : Cr, V, Nb, ...) est généralement simple et similaire à celle des métaux purs (fcc, bcc, hex).

Toutefois, il faut noter qu'une des propriétés essentielles de ces composés est leurs grands écarts à la stoechiométrie. En effet, la structure cristalline présente de nombreux défauts, qui se traduisent par la présence de lacunes sur le réseau du carbone et la composition sub-stoechiométriques MC_x (avec $x < 1$). Dans le cristal les lacunes ne se répartissent pas complètement de façon aléatoire. Elles peuvent, soit s'ordonner à longue distance et créer ainsi une sur-structure (qui laisse le réseau métallique inchangé), soit respecter une courte distance.

La figure (1.2) présente la structure cristalline d'un carbure de formule MC. La figure de droite montre l'emplacement des atomes de carbone dans les sites interstitiels octaédriques du réseau cfc formé par l'atome M.

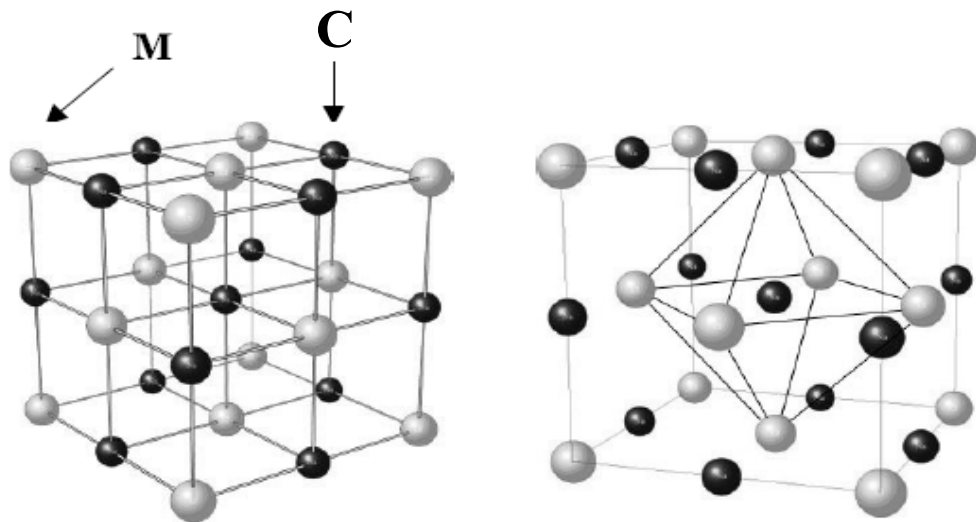


Figure 1.2 : Structure cristallographique de type NaCl (MC).

Au contraire par rapport les autres groupes des composés comme les borures, les oxydes et les sulfures qui ont des formes cristallines plus complexes (fcc, bcc, hex,tétra,ortho).La fig.1.3 montre les différentes structures cristallines pour les borures des métaux de transition:

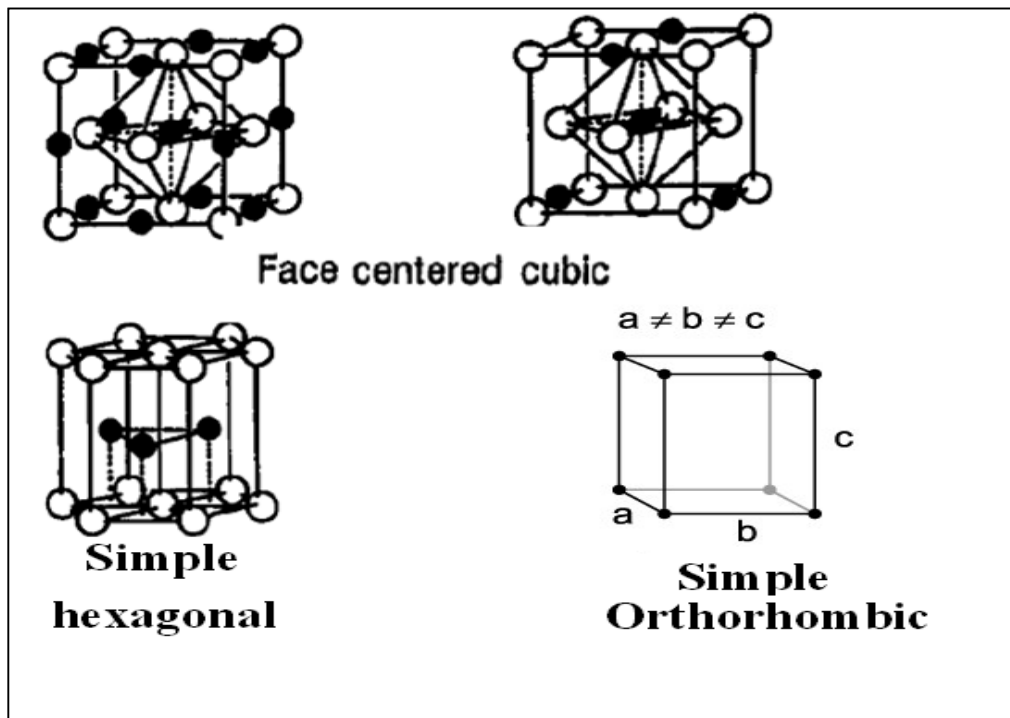


Figure 1.3 : structures cristallines pour les borures des métaux de transition

Références:

[1]. H.Holleck ;V.Schier, Multilayer PVD coatings for wear protection ; Surf. Coat. Technol,vol. 76-77, p.328-336(1995).

[2]. H.Holleck ,materiels selection for hard coatings, J. Vac.Sci.Technol. A . vol. 4, p. 2661-3669 (1986).

[3]. H.O.pierse : « handbook of refractory carbides and nitrides. Properties,Characteristics, processing and Applications », Noyes Publications, New Jersey, USA. (1996).

CHAPITRE II

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Méthodologie

Parmi les différentes méthodes *ab initio* disponibles, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permet de traiter tous les éléments du tableau périodique, incluant les métaux de transition. Par expérience, elle s'est rapidement imposée comme étant la méthode quantique la mieux adaptée à l'objet de notre étude. L'une des méthodes de la DFT est l'approximation des pseudopotentiels *ab initio*. Sa mise en œuvre est faite à travers le code de calcul VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) développé dès 1991 à l'Institut de Physique Théorique de Vienne et dont nous exposerons succinctement les caractéristiques au fil des paragraphes. Commençons par un bref exposé des bases de la théorie employée.

Dans tout ce qui suit, nous considérons un système constitué de N_a atomes et contenant N_e électrons en interaction. Toutes les équations sont écrites en unités atomiques (u.a.), c'est-à-dire avec $\hbar = m_e = e = 1$, m_e étant la masse de l'électron et e la charge élémentaire (un électron a donc une charge égale à -1).

2.1. Approche *ab initio*

Lorsqu'on veut étudier la matière, on peut, en principe, calculer toutes les propriétés d'un ensemble d'atomes à l'aide de la mécanique quantique, en partant de l'équation de Schrödinger dépendant du temps :

$$H \Psi(\{\mathbf{R}_i\}, \{\mathbf{r}_i\}, t) = i \frac{\partial \Psi(\{\mathbf{R}_i\}, \{\mathbf{r}_i\}, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

avec :

$$\hat{H} = \sum_i -\frac{\nabla_i^2}{2M_i} + \sum_i -\frac{\nabla_i^2}{2} + \hat{V}(\{\mathbf{R}_i\}, \{\mathbf{r}_i\})$$

Le système étant décrit à l'aide d'une fonction d'onde à plusieurs particules

$\Psi(\{R_I\}, \{r_i\}, t)$, où l'ensemble $\{R_I\}$ contient les variables décrivant la position des noyaux, de masse M_I , et $\{r_i\}$ celles décrivant la position des électrons. \hat{V} est l'opérateur associé à l'énergie potentielle et prend en compte les interactions noyau-noyau, électron-électron, et noyau-électron.

Il existe des solutions exactes de cette équation pour quelques systèmes très simples (atome d'hydrogène ou ion H_2^+ par exemple). Cependant, dans la plupart des cas, le recours à un certain nombre d'approximations s'avère inévitable. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à obtenir des informations fiables sur tous ces systèmes sont en continuel développement [1]. Nous nous intéresserons ici à la théorie de la fonctionnelle de densité (**DFT**, **Density Functional Theory**) qui est actuellement sans doute la plus efficace pour traiter le genre de problèmes auxquels nous nous intéressons.

La fonction d'onde du système comporte un grand nombre de degrés de liberté, et son état fondamental peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (état stationnaire) :

$$H \Psi(\{R_I\}, \{r_i\}) = E \Psi(\{R_I\}, \{r_i\}) \quad (2.2)$$

Où E est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction propre Ψ .

On peut trouver une solution approchée de cette équation en introduisant plusieurs approximations (Born-Oppenheimer, méthode des électrons indépendants, introduction de la corrélation électronique par Interaction de Configurations,...). Une approche permettant de réduire la taille du problème tout en tenant compte de la corrélation est donc la DFT.

2.2. Principes des calculs DFT

La DFT consiste à déterminer à partir de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre donné d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux fixes. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux démontrés par Hohenberg et Kohn [6] :

- L'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique

$$\rho(r) ;$$

- Pour un potentiel V et un nombre donné d'électrons N_e , le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental (principe variationnel).

Tout le problème consiste à déterminer cette fonctionnelle.

Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, THOMAS et FERMI ont donné une expression approchée de l'énergie totale en fonction de la densité électronique ρ [7, 8]. Quarante ans plus tard, Kohn et Sham [9] introduisent une expression formelle de l'énergie totale du système en fonction de la densité électronique. Elle comporte deux étapes :

- Les orbitales sont réintroduites afin de traiter le terme d'énergie T_e cinétique de manière exacte ;
- Le système étudié est redéfini par rapport à un système d'électrons sans interaction et de même densité $\rho(r)$, de façon à considérer les termes d'interaction comme des corrections aux autres termes.

Si l'on ne tient pas compte du spin des électrons, la densité s'écrit comme une somme sur les N_{occ} états occupés :

$$\sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i = N_e, \text{ avec } \rho(r) = \sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i |\psi_i(r)|^2 \quad (2.3)$$

Où f_i , qui peut être fractionnaire [11], est le nombre d'occupation de l'orbitale i . Pour traiter les systèmes avec polarisation de spin, il suffit de séparer la sommation de l'équation (2.3) en deux parties, l'occupation de chaque orbitale étant désormais fixée à 1 [12] :

$$\rho(r) = \rho_{\downarrow}(r) + \rho_{\uparrow}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\downarrow}} |\psi_i^{\downarrow}(r)|^2 + \sum_{i=1}^{N_{\uparrow}} |\psi_i^{\uparrow}(r)|^2 \quad (2.4)$$

où ρ_{\downarrow} et ρ_{\uparrow} désignent respectivement les densités associées aux états de spin down (\downarrow) et up (\uparrow), avec

$$N_{\downarrow} + N_{\uparrow} = N_e$$

La prise en compte du spin permet de rendre compte des propriétés magnétiques. Elle modifie uniquement la forme analytique du terme d'échange- corrélation, car il est le seul à dépendre du spin.

L'énergie totale du système peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\begin{aligned} E_{tot}^{KS} = & \underbrace{\sum_i \left\langle \psi_i \left| \frac{-\nabla^2}{2} \right| \psi_i \right\rangle}_{T_e^0} + \underbrace{\frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}}_{E_H} \\ & - \underbrace{\int dr \rho(r) \sum_{i=1}^{N_n} \frac{Z_i}{|r-R_i|} - \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|}}_{E_{ext}} + E_{xc}[\rho] \quad (2.5) \end{aligned}$$

Où T_e^0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, E_H le terme de Hartree, E_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux, et le terme d'échange-correlation $E_{xc}[\rho]$ comprend la déviation à l'énergie cinétique et les

corrections au terme de Hartree, toutes deux dûes à la corrélation entre électrons. Z_I et Z_J désignent la charge des noyaux I et J.

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière autocohérente, un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn- Sham :

$$\underbrace{\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r) \right]}_{H^{KS}} |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle, \quad i = 1, \dots, N_e \quad (2.6)$$

Avec :

$$V_H(r) = \frac{\partial E_H}{\partial \rho(r)} = \int dr' \frac{\rho(r')}{|r - r'|}$$

$$V_{ext}(r) = \frac{\partial E_{ext}}{\partial \rho(r)} = -\sum_{I=1}^{N_a} \frac{Z_I}{|r - R_I|} \quad (2.7)$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(r)} \quad (2.8)$$

Dans l'équation (2.6), ε_i représente l'énergie propre associée à l'orbitale ψ_i .

Lorsque le spin est pris en compte, l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ devient $E_{xc}[\rho_\downarrow, \rho_\uparrow]$, et pour chaque valeur de $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$ du spin, le potentiel correspondant s'écrit:

$$V_{xc}^\sigma = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(r)} \quad (2.9)$$

Les équations de Kohn-Sham sont résolues en respectant l'orthonormalisation des fonctions d'onde :

$$\int dr \psi_i^*(r) \psi_j(r) = \delta_{ij} \quad (2.10)$$

La somme des trois termes $V_H + V_{ext} + V_{xc}$ représente un potentiel effectif V_{eff} local.

Le problème lié à la self-interaction qui résulte de l'utilisation de fonctions d'ondes indépendantes, doit être également pris en compte. Ce problème peut être résolu dans de très nombreux cas [13], mais pas toujours de manière satisfaisante pour les atomes et les molécules [14].

2.3. Echange et corrélation

2.3.1. Position du problème

La densité électronique définie à partir d'un modèle de particules indépendantes, ne permet pas d'étudier en détail les effets d'échange-corrélation. Il faut également s'intéresser à la densité des paires, associée à la probabilité de trouver deux électrons en interaction et localisés dans deux éléments de volume donnés. On peut la définir de la manière suivante :

$$\rho_2(r, r') = \rho(r)\rho(r')(1 + f(r, r')) \quad (2.11)$$

La fonction f est appelée facteur de corrélation et traduit le fait que les électrons interagissent. Quand $f(r, r') = 0$ il n'y a pas d'interaction et $\rho_2 = \frac{N_e^2}{\Omega}$ au lieu de $N_e(N_e - 1)$ (qui correspond au nombre d'interactions entre électrons). Apparaît alors le problème de la self-interaction.

Dans le cas général, les effets dus aux interactions entre électrons sont de trois sortes :

1- L'échange, encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale Ψ . Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit et se traduit au niveau de la densité de paires par la relation $\rho_2(r, r) = 0$. Cet effet est directement lié au principe de Pauli et ne dépend pas de la charge de l'électron.

2- La corrélation de Coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est liée à la répulsion des électrons en $1/|r - r'|$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. L'approximation de Hartree-Fock néglige cet effet de corrélation. Pour être correctement pris

en compte, ce dernier nécessite l'utilisation d'un grand nombre de déterminants de Slater pour décrire la fonction Ψ .

3- Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la corrélation de self-interaction, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

De par sa définition même, l'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange et corrélation de prendre en compte la correction du terme de l'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie cinétique réelle.

Afin d'inclure avec précision les effets d'échange-corrélation dans l'espace total et le potentiel effectif, la DFT s'est dotée d'un outil très pratique : le trou d'échange-corrélation. Il sert à prendre en compte la diminution de la densité électronique dans tout l'espace due à la présence d'un électron en un point particulier. Il est défini par l'expression :

$$h_{xc}(r, r') = \frac{\rho_2(r, r')}{\rho(r)} - \rho(r') \quad (2.12)$$

où le premier terme représente la probabilité conditionnelle (notée $P(r / r')$ dans la suite) de trouver un électron en r' sachant qu'il y en a déjà un en r . Puisqu'il traduit une diminution de la densité électronique, le trou d'échange-corrélation est défini négatif.

Par définition, le trou d'échange-corrélation vérifie la relation suivante :

$$\int dr' h_{xc}(r, r') = -1 \quad (2.13)$$

Puisqu'il est censé corriger le problème de self interaction, la distribution de charge du trou contient en effet exactement un électron. Cette règle montre par ailleurs que plus le trou est profond, plus il est localisé [15].

Pour déterminer de quelle manière l'énergie d'échange-corrélation est reliée à ce trou, il faut revenir à la définition de l'énergie d'interaction électrostatique :

$$E_{ei} = \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho_2(r, r')}{|r - r'|} \quad (2.14)$$

soit en fonction de h_{xc} :

$$E_{ei} = \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)h_{xc}(r, r')}{|r - r'|} \quad (2.15)$$

On reconnaît dans le premier terme l'énergie de Hartree. Le deuxième terme qui correspond exactement à l'énergie d'échange-corrélation, peut être vu comme l'interaction de chaque électron avec la distribution de charge de son trou d'échange-corrélation et prend en compte tous les effets énumérés précédemment. L'intérêt du trou d'échange-corrélation apparaît dès lors évident : mieux on connaîtra ses caractéristiques et plus les modèles développés s'approcheront de la réalité.

L'approche conventionnelle consiste à traiter séparément l'échange et la corrélation. A cet effet, h_{xc} est divisé en deux contributions :

$$h_{xc}(r, r') = h_x^{\sigma_1=\sigma_2} + h_c^{\sigma_1, \sigma_2}(r, r') \quad (2.16)$$

h_x désigne la partie échange, h_c la partie corrélation et les σ_i correspondent aux composantes de spin considérées. La raison d'être de cette séparation est purement pratique : le premier terme h_x peut être obtenu dans l'approximation de Hartree-Fock. De plus, de par son origine (l'antisymétrie de Ψ), ce terme est prédominant ; par la définition même de la probabilité conditionnelle $P(r / r')$, on a :

$$\int dr' h_x(r, r') = -1 \quad (2.17)$$

ce qui signifie que la correction à la self-interaction est apportée par le trou d'échange. On peut aussi ajouter que la distribution de charge qui lui est associée possède à priori une symétrie relativement basse puisque sa forme dépend de la densité électronique.

Le trou de corrélation ϵ_h possède des caractéristiques différentes. A partir des équations (2.14) et (2.17), il vérifie :

$$\int dr' h_c(r, r') = 0 \quad (2.18)$$

Il est important de noter que ni le trou d'échange, ni le trou de corrélation n'ont une signification physique. Seul le trou d'échange-corrélation total a un concept physique [16].

Dans l'approche de Kohn-Sham, la correction à l'énergie cinétique doit être intégrée au trou d'échange-corrélation. Dans ce but, l'interaction coulombienne est paramétrée :

$$V_H^\lambda(r) = \int dr' \rho(r') \frac{\lambda}{|r, r'|} \quad (2.19)$$

Et l'on fait varier progressivement le paramètre d'interaction λ de 0 jusqu'à 1.

Pour chaque valeur de λ , l'Hamiltonien du système est adapté de manière à ce que la densité électronique demeure égale à celle du système réel afin de rendre celle-ci indépendante de λ . Ainsi les deux systèmes extrêmes sont-ils connectés par un continuum purement artificiel de systèmes dans lesquels les électrons interagissent partiellement : c'est la connexion adiabatique. On peut ensuite se servir de cette connexion pour déterminer l'énergie d'échange-corrélation :

$$E_{xc}^{\lambda=1} - E_{xc}^{\lambda=0} = \int_0^1 dE_{xc}^\lambda + \int_0^1 d\lambda \frac{1}{2} \int dr' \frac{\rho(r) h_{xc}^\lambda(r, r')}{|r - r'|} = \frac{1}{2} \int dr' \frac{\rho(r) h_{xc}^-(r, r')}{|r - r'|} \quad (2.20)$$

avec :

$$h_{xc}^-(r, r') = \int_0^1 d\lambda h_{xc}^\lambda(r, r') \quad (2.21)$$

Tout ceci donne un schéma de principe pour déterminer les termes d'échange et corrélation puisque la connaissance de h_{xc}^- nous mène directement à l'énergie, puis au potentiel d'échange-corrélation. La détermination *abinitio* du trou d'échange-corrélation n'est malheureusement possible que dans des cas triviaux. Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation sont par conséquent basés sur des approximations [10].

En pratique, on pourra se servir de la sommation de l'équation (2.18) pour contrôler la qualité de l'approximation utilisée pour l'échange. Le terme de corrélation semble à priori beaucoup plus complexe à traiter, à cause de sa topologie à six dimensions (trois coordonnées par électrons). Néanmoins, en tenant compte de la symétrie sphérique de l'interaction coulombienne, une bonne approximation du trou de corrélation pourra se contenter, dans un premier temps, de reproduire les propriétés de la moyenne sphérique de ce trou, déjà moins complexe.

2.3.2. L'approximation de la densité locale

L'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation, ou LSDA, Local Spin-Density Approximation) est basée sur le fait que, dans le cas d'un gaz d'électrons homogène, l'énergie d'échange-corrélation exacte par particule peut être déterminée à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (VQMC, Variational Quantum Monte-Carlo) [17]. C'est une approximation qui repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int dr \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho_{\downarrow}, \rho_{\uparrow}] \quad (2.22)$$

Où $\epsilon_{xc}[\rho_{\downarrow}, \rho_{\uparrow}]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons libres, paramétrisée pour différentes valeurs de la densité électronique [18, 19].

On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne des résultats corrects que dans les cas assez particuliers où la densité ρ varie peu. L'expérience a montré qu'au contraire, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalente, voire meilleure, à celle donnée par l'approximation Hartree-Fock [16].

Cette observation doit néanmoins être tempérée dans plusieurs cas. La LDA donne, par exemple une très mauvaise estimation du gap des isolants et des semi-conducteurs (environ 100% d'erreur), ce qui n'est pas très surprenant, car cette grandeur ne relève que partiellement de l'état fondamental. Plus gênant est le fait qu'elle ne permet pas de corriger le problème de self interaction.

Il a été également noté que :

- Les énergies de cohésion des solides sont systématiquement surestimées, et que l'erreur augmente au fur et à mesure que la taille ou la dimensionnalité du système diminue [19] ;
- Les longueurs de liaison à l'équilibre sont toujours sous-estimées, souvent faiblement, mais l'erreur peut atteindre 10% dans les petits systèmes.
- Les fréquences de vibration des petits systèmes sont généralement surestimées et l'erreur peut même avoisiner les 50% dans quelques cas pathologiques [20, 21].

Si l'on rentre un peu plus dans le détail, on s'aperçoit que pour les atomes, la LDA sous-estime d'environ 10% le terme d'échange et surestime d'à peu près 100% le terme de corrélation. Cette erreur de 100% a été attribuée au fait que, contrairement au gaz uniforme où il intervient pour moitié, le terme de corrélation dans les systèmes finis est beaucoup plus faible pour les électrons de même spin que pour les électrons de spin opposé [22]. Par conséquent, en retranchant ce terme, il est possible de diminuer notablement l'erreur sur la corrélation. En pratique, celle-ci diminue d'un ordre de grandeur [23].

Puisque, mis à part la mésestimation du gap, toutes ces insuffisances concernent les propriétés de l'état fondamental, il est tout à fait possible, en principe, d'améliorer la qualité des résultats sans perdre les avantages que procure la DFT.

2.3.3. L'approximation du gradient généralisé

La plupart des corrections à la LDA utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité $\rho(r)$ à travers son gradient $\nabla\rho(r)$. A cet effet, la LDA a été réinterprétée comme le premier terme d'un développement en série de Taylor en fonction de ce gradient. Cette approche, appelée approximation de développement du gradient (GEA, Gradient Expansion Approximation), aurait dû améliorer les résultats obtenus par la LDA. En réalité la mise en oeuvre de cette approximation a abouti à des résultats désastreux,

souvent moins bons que la LDA elle-même, la raison étant que ce développement a fait perdre toute signification physique au trou d'échange corrélation : les règles de sommation n'étant plus vérifiées, le trou d'échange pouvait devenir positif [16, 24].

Ces problèmes ont été contournés, d'une part en annulant tous les termes issus de la GEA qui ne permettaient pas au trou d'échange de rester partout négatif, et d'autre part en imposant aux trous d'échange et de corrélation le respect des règles de sommation exposées précédemment. Les fonctionnelles qui en ont résulté ont été appelées **approximation du gradient généralisé** (GGA, Generalized Gradient Approximation). En pratique, elles traitent séparément la partie échange et la partie corrélation. Leur formulation est basée uniquement sur des principes mathématiques. On notera en particulier qu'elles ne peuvent apporter en elles-mêmes aucune aide à la compréhension des principes physiques sous-jacents [10, 16, 25].

2.3.3.1. Correction du terme d'échange

Dans le cadre de la GGA, l'énergie d'échange peut être écrite de la manière suivante :

$$E_x^{GGA} = E_x^{LDA} - \sum_{\sigma} \int dr \rho_{\sigma}(r)^{4/3} F_x(x_{\sigma}) \quad (2.23)$$

avec :

$$x_{\sigma} = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}} \quad (2.24)$$

Le terme x_{σ} représente, pour le spin σ , le gradient de densité réduit. Ce paramètre peut être vu comme une mesure locale de l'inhomogénéité du système et peut prendre des valeurs importantes soit pour un gradient important soit lorsque la densité est proche de zéro (e.g. dans la queue exponentielle loin des noyaux). D'un autre côté, les gradients et les densités élevés aux alentours des noyaux conduisent à des valeurs modérées de x_{σ} [16]. Nous allons nous contenter d'explicitier la fonction $F_x(x_{\sigma})$ pour la GGA due à Perdew et Wang [27] et que nous noterons dans la suite PW91.

$$E_x^{PW91}[\sigma_{\downarrow}, \sigma_{\uparrow}] = \frac{1}{2} (E_{x,\downarrow}^{PW91}[2\sigma_{\downarrow}] + E_{x,\uparrow}^{PW91}[2\sigma_{\uparrow}]) \quad (2.25)$$

$$F_x(x_{\sigma}) = \frac{1 + 0,1645x_{\sigma} + \sinh^{-1}(7,795x_{\sigma}) + (0,2743 - 0,1508e^{-100x_{\sigma}^2})x_{\sigma}^2}{1 + 0,1645x_{\sigma} + \sinh^{-1}(7,795x_{\sigma}) + 0,004x_{\sigma}^4} \quad (2.26)$$

Avec :

$$k_{\sigma} = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}|}{2(3\pi^2)^{1/3}\rho_{\sigma}^{4/3}} \quad (2.27)$$

2.3.3.2. Correction du terme de corrélation

Comme nous l'avons déjà évoqué, les corrections du terme de corrélation sont beaucoup plus complexes à formuler que celles du terme d'échange. De plus, même si leur influence sur les propriétés structurales et électroniques des systèmes étudiés est beaucoup moins significative que celle de l'échange, il n'en demeure pas moins que leur prise en compte se révèle absolument indispensable pour obtenir des résultats quantitativement satisfaisants. Nous ne détaillerons pas ici les expressions analytiques des différentes corrections car elles n'améliorent en rien la compréhension de la physique mise en jeu.

Parmi les différentes corrections possibles, citons celle développée par Perdew en 1986 [26] dont le but est d'obtenir avec précision les énergies de corrélation dans le cas des atomes, des molécules et des surfaces métalliques. Une fonctionnelle différente mais également utilisée couramment est celle de Perdew et Wang [27] qui présente la particularité de corriger l'échange et la corrélation dans une même formulation. En particulier, elle a été construite afin de reproduire les propriétés du trou d'échange-corrélation à la fois dans les limites de faibles et fortes densités, et donne aussi des résultats très satisfaisants pour les systèmes possédant des régions où la variation de la densité est grande comme c'est le cas pour les métaux de transition. C'est cette fonctionnelle que nous avons utilisés dans les calculs non locaux. Enfin signalons la fonctionnelle proposé par Perdew, Burke et Ernzerhof [28] qui est une reformulation de celle de Perdew et Wang.

2.4. Résolution numérique des équations de Kohn-Sham

Nous ne prétendons pas expliquer en détail le fonctionnement d'un code DFT mais plutôt donner au lecteur une idée des paramètres mis en jeu pour aborder les chapitres qui suivent. Nous recommandons la lecture de l'article de revue [29] pour approfondir les points que nous allons aborder.

Pour résoudre numériquement les équations de Kohn-Sham, on développe les fonctions d'onde mono-électroniques ψ_i sur des fonctions de base. La décomposition exacte des fonctions d'onde mono-électroniques implique que le nombre de fonctions de base doit être infini. Nous serons donc amenés à limiter le développement en utilisant certains critères pour pouvoir mener le calcul numérique. On peut choisir différentes bases de fonctions dont on retient généralement deux classes :

- les bases dites « localisées ». Ce sont souvent des bases construites sur des gaussiennes centrées sur les atomes du système ayant pour vocation de représenter les orbitales atomiques.
- les bases dites « systématiques ». Ce sont des bases dont chaque fonction n'a pas nécessairement de réalité physique pour le problème étudié mais qui simplifient le traitement mathématique du problème. Elles ont par ailleurs l'avantage de pouvoir être facilement étendues afin d'améliorer la description de la fonction d'onde globale. Nous utiliserons par la suite des bases d'ondes planes. Suivant cette formulation, les fonctions d'onde mono-électroniques s'écrivent comme une somme continue d'ondes planes, ce qui revient à calculer la transformée de Fourier des ψ_i .

L'utilisation de bases continues n'est pas possible numériquement, il faut avoir une base discrète. Ceci peut être réalisé en travaillant sur des systèmes périodiques, en passant ainsi de la transformée de Fourier à des séries de Fourier. Par ailleurs pour les systèmes périodiques, le théorème de Bloch permet de décrire toute fonction d'onde comme le produit d'une onde plane de vecteur d'onde k (vecteur de la première zone de Brillouin) et d'une fonction radiale F ayant la périodicité du système. Cette fonction F se décompose en série de Fourier, ce qui permet d'écrire :

$$\psi_{i,k}(r) = e^{ik \cdot r} F(r) = \sum_G c_{i,k,G} e^{i(k+G) \cdot r} \quad (2.28)$$

Où les vecteurs G sont des vecteurs du réseau réciproque, c'est-à-dire tel que $G \cdot r = 2\pi m$ avec r un vecteur du réseau direct et m un nombre entier quelconque.

Le fait de rendre le système périodique permet d'exprimer exactement les fonctions d'onde de Kohn-Sham dans une base discrète. Ceci a pour conséquence de rajouter parfois dans le système à calculer des interactions qui n'existent pas dans le système réel, par exemple, la présence d'un défaut (un défaut ponctuel qui nous intéresse dans cette présente étude) dans une boîte reproduite par périodicité. La périodicité des répliques de ce défaut et l'énergie calculée n'est proche de l'énergie réelle de formation du défaut isolé que si les interactions entre répliques restent négligeables, comme illustré sur la Figure 2.1.

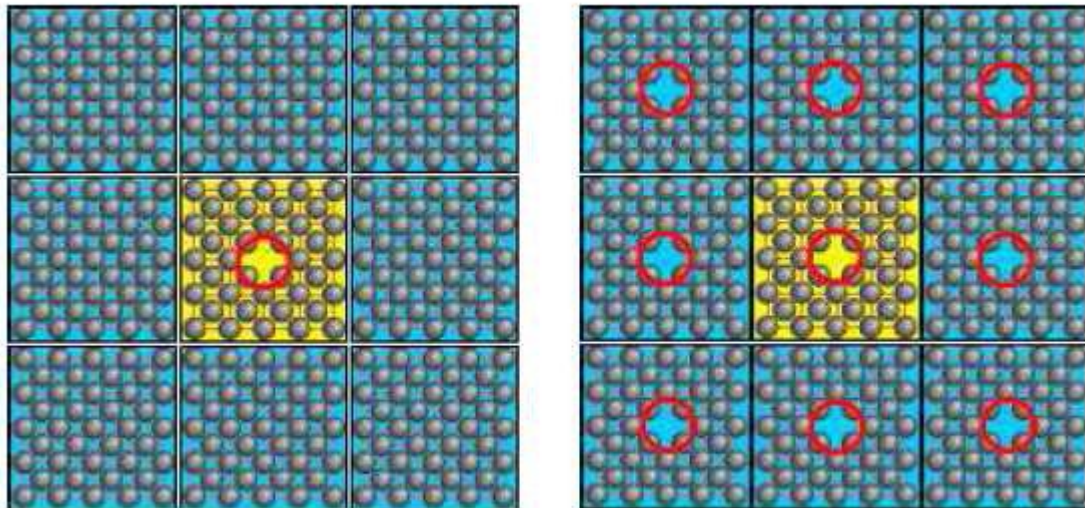


Figure 2-1 A gauche, le cas réel d'un défaut (lacune) dont on veut calculer l'énergie de formation.

On isole une supercellule autour de ce défaut. Lors du calcul *ab initio*, la supercellule est reproduite dans les trois directions de l'espace (à droite), ce qui amène à créer des répliques du défaut.

La boîte élémentaire utilisée pour le calcul est appelée supercellule. Lors d'un calcul, il faut vérifier que l'augmentation de la taille de la supercellule ne fait pas varier l'énergie du défaut, ce qui constitue un premier critère pour vérifier la convergence.

Les équations de Kohn-Sham exprimées dans la base des vecteurs G pour un vecteur k donné s'écrivent :

$$\sum_{G'} \left\{ \frac{1}{2} (k + G)^2 \delta_{GG'} + TF(F)(G - G') \right\} c_{i,k,G'} = \varepsilon_i c_{i,k,G} \quad (2.29)$$

où $\delta_{GG'}$ représente le symbole de Kronecker et $TF(F)(G)$ la transformée de Fourier de la fonction F prise en G .

Pour résoudre numériquement ce problème, on coupe la base des vecteurs G au-delà d'un certain vecteur de coupure G_c . On peut alors écrire l'équation (2.29) sous forme matricielle et associer aux valeurs propres ε_i les vecteurs propres de composantes $C_{i,k,G}$. Le choix de G_c est un autre paramètre important des calculs qui seront présentés par la suite.

On associe à ce vecteur une énergie, que nous appellerons énergie de coupure E_c définie par :

$$E_c = \frac{\hbar^2 (k + G_c)^2}{2} \quad (2.30)$$

Plus cette énergie est grande, plus la base utilisée pour le calcul est grande. Les ondes planes de grande énergie correspondent aux variations rapides des fonctions d'ondes. Il s'avère que les contributions des ondes planes de grande énergie deviennent négligeables quand G_c devient grand (les $C_{i,k,G}$ tendent vers 0). Ceci justifie l'introduction d'une coupure. Il conviendra tout de même de vérifier la convergence en énergie de coupure en testant l'évolution de l'énergie avec l'augmentation de E_c .

La diagonalisation donne les solutions des équations de Kohn-Sham pour un vecteur donné k de la zone de Brillouin. L'énergie totale du système s'obtient en intégrant sur la zone de Brillouin. Là encore, il faut discrétiser le problème pour pouvoir réaliser numériquement l'intégration. On notera que plus la supercellule est grande, plus la zone de Brillouin est petite, donc plus la discrétisation pourra être limitée (voire réduite au seul point Γ dans certains cas). Cette opération de discrétisation s'appelle le maillage au point k de la zone de Brillouin.

Différentes méthodes ont été proposées ; la plus simple et la plus courante est celle proposée par Monkhorst et Pack dans leur article de 1976 [30]. C'est celle qui sera utilisée dans la suite de ce travail. Elle est constituée d'un maillage régulier dans les trois directions de l'espace de la zone de Brillouin. Nous utiliserons en plus un maillage uniforme $n_x n_y n_z$ qui amène à

considérer n^3 points k dont certains pourront être équivalents suivant la symétrie de la supercellule adoptée.

Nous venons de voir les différents paramètres utilisés par la suite permettant de résoudre numériquement les équations de Kohn-Sham :

- La taille de la supercellule;
- Le maillage aux points k (nécessaire pour intégrer dans la zone de Brillouin) ;
- L'énergie de coupure, désignée par le terme anglais « cutoff » (qui limite la taille de la base dans laquelle sont décrites les fonctions d'onde).

Ces différents paramètres nous serviront tout au long de ce travail. A ce stade, le calcul des fonctions d'onde Kohn-Sham tel qu'il vient d'être exposé n'est pas numériquement possible pour les atomes possédant de nombreux électrons. Les variations des fonctions d'onde proches des noyaux sont trop rapides pour être représentées avec une taille de base d'ondes planes raisonnable.

La notion de pseudopotentiel a été utilisée pour contourner cet obstacle. Elle consiste à modifier le potentiel au voisinage des noyaux de façon à omettre explicitement les électrons de coeur tout en conservant leur interaction avec les électrons de valence.

2.5. Du pseudopotentiel au formalisme PAW

2.5.1. Introduction

A l'aide des concepts développés jusqu'à présent, il est déjà possible de définir un schéma de principe afin de déterminer l'état fondamental électronique d'un système quelconque. Le problème étant que les calculs deviennent de plus en plus coûteux au fur et à mesure que la taille des atomes augmente, à cause d'une part, de l'augmentation du nombre d'électrons et d'autre part, du caractère localisé de certaines orbitales, comme par exemple les orbitales d des métaux de transition. En conséquence, certains éléments du tableau périodique vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calcul extrêmement puissants. Or dans la plupart des cas les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques. Les électrons de cœur pourront donc être regroupés

avec les noyaux pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation du cœur gelé [31]. Afin de tenir compte des interactions qui ont perdu leur caractère explicite, le potentiel effectif dans les équations de Kohn-Sham doit être remplacé, pour chaque espèce, par un pseudopotentiel. Celui-ci inclut :

- L'interaction du noyau avec les électrons du cœur ;
- Le potentiel de Hartree provenant des électrons du cœur ;
- Une composante d'échange-corrélation due à l'interaction entre électrons de cœur et de valence ;
- La prise en compte partielle, au besoin, des effets relativistes.

2.5.2. Pseudopotentiels à norme conservée

Par construction, un pseudopotentiel doit être additif : d'une part, il est obtenu à partir des calculs atomiques, et d'autre part, le potentiel effectif total doit être la somme des pseudopotentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence. Il doit également être transférable, c'est-à-dire qu'on doit pouvoir utiliser le même pseudopotentiel dans des environnements chimiques différents. Ces exigences constituent le fil directeur de la construction des pseudopotentiels, ainsi que leurs principaux critères de validation.

En pratique les fonctions d'ondes Ψ_i^v représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde Ψ_i^{ps} (Figure 2.2). Autour de l'atome, à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c , l'égalité $\Psi_i^{ps}(r) = \Psi_i^v(r)$ est imposée. A l'intérieur de cette sphère, la forme de Ψ_i^{ps} est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dus à l'orthonormalisation des fonctions d'onde [29]. Les pseudo-fonctions d'onde peuvent être ainsi obtenues avec beaucoup moins d'ondes planes que les fonctions d'ondes de Kohn-Sham. Le potentiel subit un traitement similaire. La singularité en $-1/r$ autour de l'atome est éliminée et la forme du pseudopotentiel est choisie de manière à ce que les pseudofonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [31].

L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne écrantée par les électrons du cœur, celle des électrons de valence avec les noyaux, la répulsion cœur-valence due au principe de Pauli et les termes d'échange-corrélation.

Celle-ci est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudopotentiel [29, 32].

La construction d'un pseudopotentiel est guidée par la volonté d'obtenir les mêmes énergies propres pour l'atome qu'avec un calcul incluant tous les électrons. Par ailleurs, le pseudopotentiel ne doit pas diverger au voisinage du noyau afin de ne pas faire apparaître de terme de fréquence élevée dans l'espace réciproque [33]. Hamman, Schluter et Chiang [34], puis Bachelet, Hamman et Schluter [35] ou Troullier et Martins [36] ont mis au point, dans ce contexte, une méthode qui garantit une description de la densité de charge de valence. Celle-ci consiste à conserver la norme : les pseudo-fonctions d'onde de valence sont normées à l'unité. Les pseudopotentiels associés ont été appelés pseudopotentiels à norme conservée (norm-conserving pseudopotentials). Mais la conservation de la norme trouve ses limites dans l'étude des systèmes ayant des orbitales de valence localisées (plusieurs ondes planes sont nécessaires pour les décrire au voisinage du noyau).

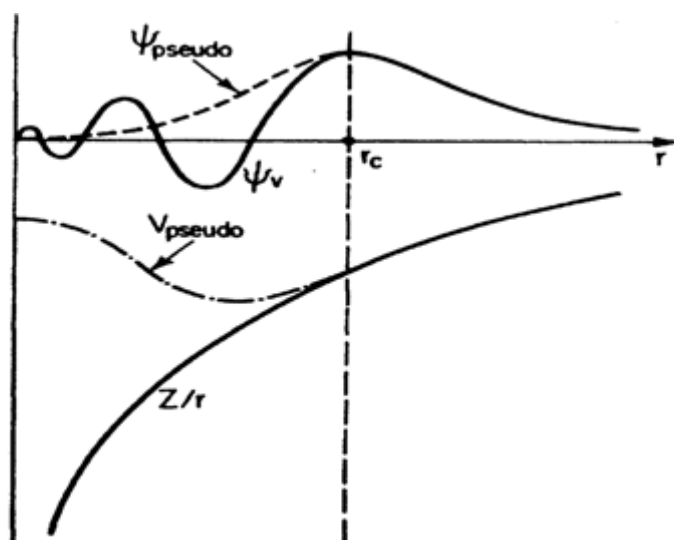


Figure 2.2 Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel. Les noeuds et les oscillations dues aux conditions d'orthonormalisation sont supprimés, ce qui permet de décrire les pseudo-fonctions d'onde avec un nombre réduit d'ondes planes

D'autres classes de pseudopotentiels ont été proposées pour contourner la contrainte de conservation de la norme, ce sont les pseudopotentiels à norme non conservée ou relaxée.

2.5.3. Pseudopotentiels à norme relaxée

Le rayon r_c délimite la région du cœur. Plus ce rayon sera grand et plus les pseudofonctions d'onde et le pseudopotentiel seront lisses, mais ils perdront en précision, puisqu'ils risqueront de dévier des grandeurs dont ils sont issus à des distances intervenant dans la liaison chimique, c'est-à-dire lorsque les orbitales de valence sont localisées, comme par exemple dans les métaux de transition ; dans ce cas le rayon de coupure r_c doit rester relativement faible.

A cet effet, Vanderbilt a eu l'idée de relâcher la contrainte de la conservation de norme [37] qui était au centre de la génération des pseudopotentiels standard. En se débarrassant de la contrainte de la norme, Vanderbilt a construit une nouvelle classe de pseudopotentiels dans lesquels les pseudo-fonctions d'onde peuvent être arbitrairement lisses dans la région du cœur. C'est pourquoi ceux-ci sont qualifiés d'ultrasoft. Ce changement a pour effet de réduire l'énergie de coupure (E_{cut}) nécessaire pour décrire les orbitales localisées en autorisant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour les pseudopotentiels à norme conservée. Néanmoins, ces fonctions d'onde ne permettent pas de retrouver toute la charge du système et il est nécessaire d'augmenter la densité électronique autour des atomes afin de récupérer la charge manquante.

L'approche de Vanderbilt est actuellement largement utilisée dans les calculs *ab initio*, plus particulièrement pour les métaux de transition. Le grand avantage des pseudopotentiels Ultrasoft (USPP) est leur convergence extrêmement rapide en fonction de l'énergie de coupure. Les temps de calcul et la mémoire nécessaire pour effectuer un calcul sont extrêmement réduits. Malgré cet avantage, les pseudopotentiels Ultrasoft présentent un inconvénient qui vient surtout des difficultés qu'il y a à les générer, et pour certaines gammes de matériaux, les pseudopotentiels ainsi générés n'assurent pas une bonne transférabilité, ce qui est le cas des matériaux à fort moment magnétique.

Pour contourner ces inconvénients, nous avons adopté dans ce présent travail la méthode PAW développé par Blochl [38] avec une approche pseudopotentiels formulée par Kresse et Joubert [39]. Elle repose sur les mêmes idées que les pseudopotentiels ultrasoft mais

considère une grille radiale autour de chaque atome pour reconstruire la densité. Les liens entre pseudopotentiels ultrasoft et la méthode PAW [39].

La méthode PAW version US-PP est implémentée dans le programme VASP incluant une base de pseudopotentiels de type PAW pour chaque élément.

2.6. Le formalisme PAW

L'idée de la méthode PAW [38,39] est née du souci de restreindre le grand nombre de fonctions de base pour décrire une fonction d'onde typique dans un solide. L'approche PAW consiste à utiliser deux sortes de fonctions de base : l'une utilise des fonctions d'onde atomiques partielles à l'intérieur des cœurs, et l'autre un ensemble de fonctions d'onde planes dans la région interstitielle. Il y a donc une séparation de l'espace en deux zones. La raison de cette séparation est le comportement du potentiel effectif vu par les électrons de valence : dans la région interstitielle, la densité électronique totale est faible. Par conséquent, quelques ondes planes suffiront à décrire les états de valence de manière satisfaisante.

A l'intérieur des cœurs, par contre, il y a beaucoup d'électrons dans un faible volume.

Les fonctions d'ondes oscillent rapidement entraînant de fortes variations d'amplitude de la densité de charge électronique totale. A cause de ces variations, la décomposition de Fourier du potentiel créé par cette distribution de charge possède des composantes de grands vecteurs d'onde, ce qui défavorise le traitement en onde planes. On est donc amené à décrire de façon différente les fonctions d'onde des électrons de valence dans ces deux régions de l'espace :

- Dans la région interstitielle, on utilise des ondes planes.
- A l'intérieur des cœurs, une décomposition en ondes partielles solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé qui sont nettement mieux adaptées au potentiel qui y règne.

Le partitionnement de l'espace physique en deux types de région est illustré sur la Figure 2.3.

Dans le code VASP sont utilisées des données PAW standardisées pour une meilleure reproductibilité des calculs et ceci à travers une base de pseudopotentiels PAW d'une part dans l'approximation GGA de type PW91 [27] appelée PAW-GGA et d'autre part dans l'approximation LDA de type Ceperley et Adler [17] paramétrisée par Perdew et Zunger [13] appelée PAW.

La comparaison entre des calculs menés avec les pseudopotentiels ultrasoft de Vanderbilt et ceux de PAW pour le nickel et d'autres métaux de transition [39].

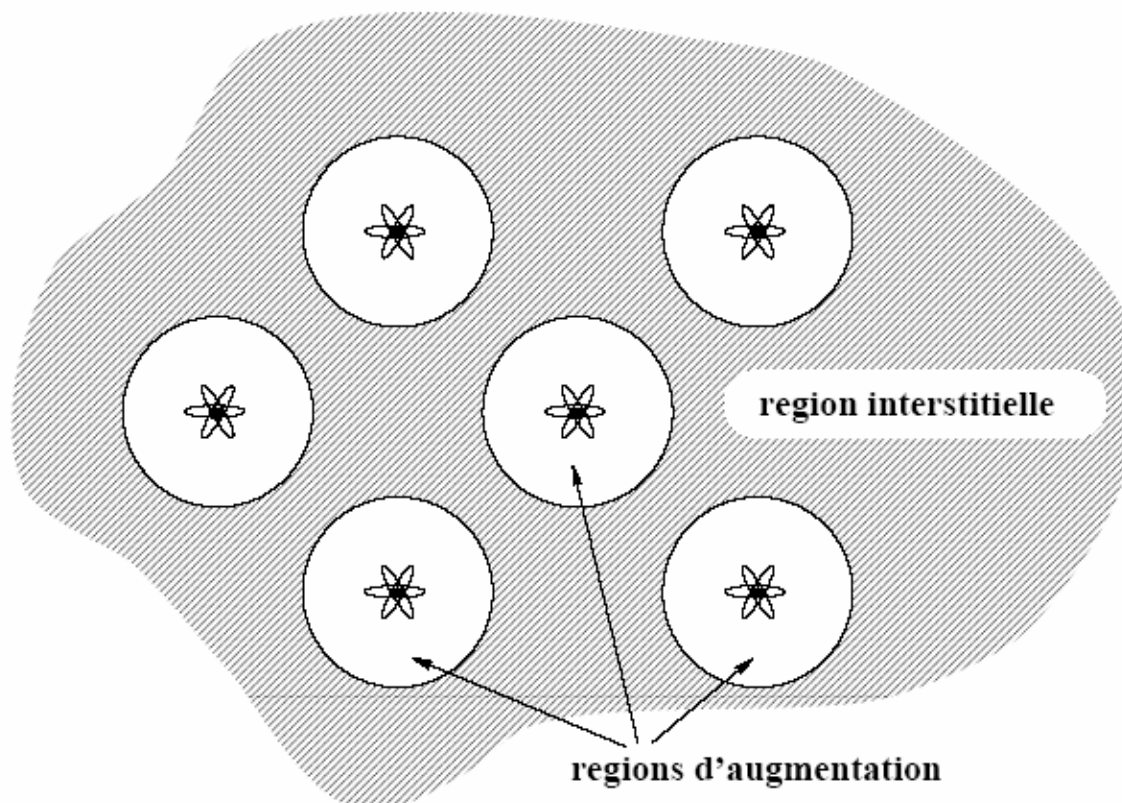


Figure 2.3 Décomposition de l'espace physique en région de coeurs et en région interstitielle.

2.7. Le code de calcul VASP et sa mise en oeuvre

Le choix du code VASP repose en grande partie sur la volonté de travailler en ondes planes avec des pseudopotentiels PAW qui sont efficaces dans le cas des métaux de transition. Par ailleurs, le VASP est réputé pour sa bonne parallélisation ce qui autorise le calcul sur des systèmes de plus d'une centaine d'atomes. C'est ce dont nous aurons besoin pour étudier les monolacunes et les bilacunes dans le nickel massif.

VASP utilise une formulation de la théorie de la fonctionnelle densité dans laquelle la fonctionnelle d'échange-corrélation est évaluée à partir de calculs quantiques Monte Carlo dus à Ceperley et Adler [17]. La fonctionnelle d'échange-corrélation est paramétrisée par Perdew

et Zunger [13]. Les variations locales de la densité sont prises en compte en ce qui nous concerne par une fonctionnelle PW91 [27].

Les fonctions d'onde sont développées sur une base d'ondes planes adaptée aux calculs périodiques et présentent l'avantage d'être facilement mises en œuvre avec des calculs utilisant des pseudopotentiels de Vanderbilt [37] et ceux de PAW [39]. Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque sont définies pour un nombre infini de points k de la zone de Brillouin, chaque point contribuant au potentiel électronique.

Afin de pouvoir évaluer numériquement les intégrales portant sur les états occupés de chacun des points, le calcul est effectué avec une grille de points k de taille finie. Pour générer automatiquement cette grille de points k dans VASP, la méthode de Monkhorst et Pack [30] est utilisée.

Dans le VASP, la détermination de l'état fondamental électronique se fait de façon itérative en séparant l'étape de la diagonalisation de l'Hamiltonien de Kohn-Sham de la détermination de la densité de charge qui minimise l'énergie de Kohn-Sham. Pour la diagonalisation de l'Hamiltonien plusieurs algorithmes sont disponibles reposant soit sur la minimisation par gradient conjugué via un algorithme de type Davidson [44-46], soit sur la minimisation du résidu (RMM-DIIS) [47]. Une fois l'état fondamental obtenu, les forces sont déterminées par le théorème de Hellman-Feynman [48]. A partir de ces forces, l'optimisation de géométrie se fait par une méthode de minimisation classique utilisant les algorithmes quasi-Newton-Raphson [47] et gradients conjugués [49].

2.8. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthodologie qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Sa mise en œuvre est faite à l'aide du code de calcul VASP. Cette méthode nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans la majeure partie des simulations.

Certaines de ces approximations sont peu contrôlables durant les calculs comme le maillage de la première zone de Brillouin ou la taille de la base de l'onde.

Bibliographie :

- [1] E. Vimmer. 'Computational methods for atomistic simulations of materials'. Accelrys, <http://www.accelrys.com/technology/qm/erich/>, 2000.
- [2] D.R. Hartree., Proc. Camb. Philo. Soc., 24, pp 89-110, 1928.
- [3] V.A. Fock, Z. Phys., 61, pp 126-148, 1930.
- [4] V.A. Fock, Z. Phys., 62, pp 795-805, 1930.
- [5] J.C. Slater, Phys. Rev., 35, pp 210-211, 1930.
- [6] P. Hohenberg, W. Khon, Phys. Rev., 136, pp B864-B870, 1964.
- [7] L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc., 23, p 542, 1927.
- [8] E. Fermi, Rend. Accad. Lincei, 6, p 602, 1927.
- [9] W. Khon, L.J. Sham, Phys. Rev., 140, pp A1133-A1133, 1965.
- [10] R.O. Jones, O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys., 61, pp 689-746, 1989.
- [11] J.C. Slater, J.B. Mann, T.M. Wilson, J.H. Wood, Phys. Rev., 184, pp 672-694, 1969.
- [12] D.J. Singh. *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*. Kluwer Academic Publishers, Boston (USA), 1994.
- [13] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 45, 5048 (1981).
- [14] A.D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).
- [15] K. Burcke, J.P. Perdew, M. Levey, Phys. Rev. A 53, R2915 (1996).
- [16] M.C. Holthausen, W. Koch. *A Chemist's Guide to density functional theory*. Wiley-Vch, Weinheim (Allemagne), 2000.
- [17] D.M. Ceperly, B.J. Alder, Phys. Rev. Lett., 45, pp 566-569, 1980.
- [18] S.J Vosco, L. Wilker, M. Nusair, Can. J. Phys., 58, pp 1200-1211, 1991.
- [19] G. Ortiz, P. Ballone, . Phys. Rev. B 43, 6376(1991).
- [20] R.O. Jones, J. Chem. Phys., 71, pp 1300-1308, 1979.
- [21] P. Ballone, G. Galli, Phys. Rev. B 42, pp 1112-1123, 1990.
- [22] H. Stoll and A. Savin. *Density functional theory for correlation energies in atoms and molecules*. Dans R.M. Dreizler and J. Da, Providencia, éditeurs, Nto-Asi series, pages 177-207. Plenum, Ny, Dordrecht (Pays-Bas), 1985.
- [23] A.D. Becke, J. Chem. Phys., 84, pp 4524-4529, 1986
- [24] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett., 55, pp 1665-1668, 1985.

- [25] R.G. Parr, W. Yang. *Density functional theory of atoms and molecules*. The International Series of Monographs on Chemistry. Oxford University Press, New York (USA), 1989.
- [26] J.P. Perdew and W. Yue, Phys. Rev., B 33, 8800 (1988).
- [27] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev., B 45, 2471 (1992).
- [28] J.P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 77, 3865 (1996).
- [29] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, et al, Rev. Mod. Phys., 64, 1045 (1992).
- [30] H.J. Monkhorst et J.D. Pack, Phys. Rev., B 13, 5188 (1976).
- [31] U. Von Barth, C.D. Gellat, Phys. Rev., B 21, 2222(1980).
- [32] M. Fuchs, M. Scheffler, Comput. Phys. Comm., 119, 67 (1999).
- [33] W.E. Pickett, Comput. Phys. Rep., 9, 115 (1989).
- [34] D.R. Hamman, M. Schluter, et C. Chiang, Phys. Rev. Lett., 43 1494 (1979).
- [35] G.B. Bachelet, D.R. Hamman, et M. Schluter, Phys. Rev., B 26, 4199(1982).
- [36] N. Troullier, et J.L. Martins, Phys. Rev., B 43, 8861 (1991).
- [37] D. Vanderbilt, Phys. Rev., B, 41, 7892 (1990).
- [38] P. Blochl, . Phys. Rev., B50, 17953 (1994).
- [39] G. Kresse, et D. Joubert, Phys. Rev., B59, 1758 (1999).
- [40] <http://www.Abinit.org>
- [41] <http://www.CPMD.org>
- [42] <http://www.uam.es/departamentos/ciencias/fismateriac/siesta/>
- [43] <http://www.wien2k.at>
- [44] E. Davidson J. Comp. Phys. 17, 87 (1975).
- [45] E. Davidson Comp. Phys. Commun 53, 49 (1989).
- [46] C. Murray, S. Racine, et E. Davidson J. Comp. Phys. 103, 382 (1993).
- [47] D. Wood, Chem. Phys. Lett. 73, 393 (1980).
- [48] R. P. Feynman. Phys.Rev. 56, 340 (1939).
- [49] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, et W. T. Vetterling, Numerical Recipes (Cambridge University Press, New York, 1986).

CHAPITRE III

Résultats et Discussions

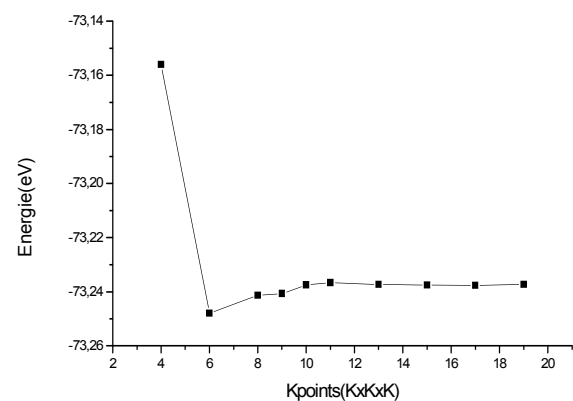
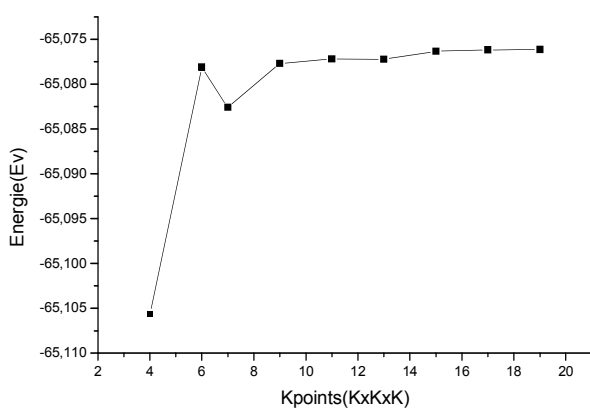
III.1. Détails de calcul :

La procédure de calcul sélectionnée au cours de ce travail repose sur l'utilisation du code VASP (vienna **A**b-initio **S**imulation **P**ackage), basé sur la méthode des pseudo-potentiels. Cette méthode repose sur l'hypothèse que les propriétés physiques et chimiques d'un système sont essentiellement gouvernées par les électrons de valence, tandis que les cœurs ioniques peuvent être considérés comme étant gelés dans leurs configurations atomiques. La méthode des pseudo-potentiels consiste ainsi 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 pseudo-potential. Ce pseudo-potential tente de reproduire l'interaction générée par le vrai potentiel sur les électrons de valence sans inclure explicitement dans le calcul les électrons de cœur [1]. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé pour l'énergie d'échange et corrélation GGA [2].

Le CrC et le CrB cristallisent dans quatre phases différentes : la phase NaCl (B1), la phase zinc blende (B3), la phase wurtzite (B4) et la phase CrB(B33).

Pour déterminer le nombre des points spéciaux, nous avons tracé les courbes de l'énergie totale en fonction des points K dans la zone de Brillouin pour le cas particulier de CrC et CrB dans la structure NaCl (fig. (3.1)).

Nous avons choisi d'effectuer nos calculs avec une grille de 13x13x13 et 11x11x11 points spéciaux de la zone de Brillouin pour le CrC et CrB respectivement (tab. (3.1)).



(a)

(b)

Figure (3. 1) : Variation de l'énergie totale en fonction du nombre des points spéciaux (a) pour le CrC et (b) pour CrB dans la structure NaCl.

Tableau (3.1) : le nombre des points k spéciaux utilisées pour les différentes phases B1, B3, B4 et B33.

	nombre des points k	
	CrC	CrB
NaCl (B1)	13x13x13	11x11x11
zinc-blende (B3)	13x13x13	9x9x9
Wurtzite (B4)	13x13x13	13x13x13
CrB (B33)	9x9x9	13x13x13

III. 2. Propriétés structurales et électroniques des deux composés CrC et CrB :

III.2.1. Propriétés structurales du CrC et du CrB:

La détermination des structures d'équilibre constitue l'étape première et fondamentale dans tout calcul. L'énergie totale a été calculée en variant le volume dans le but de déterminer les paramètres d'équilibre du réseau et le module de compressibilité.

Les courbes obtenues ont été ajustées par l'équation d'état de *Murnaghan* [3]:

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

Où E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement: l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre. B'_0 est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression d'équilibre.

Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation:

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

L'optimisation structurale dans la phase zinc-blende (B3), NaCl (B1) est simple car on a que le paramètre du réseau a . Elle s'effectue, en calculant l'énergie totale en fonction du volume V .

Pour la phase wurtzite (B4), la cellule unité contient 4 atomes positionnés à $(0,0,0)$ et $(2/3,1/3,1/2)$ pour les atomes du 1^{er} type (Cr), et $(0,0, u)$ et $(2/3,1/3,1/2+u)$ pour les atomes du 2^{eme} type (C ou B), avec u le paramètre interne qui est l'emplacement de l'anion par rapport au cation le long de l'axe c . L'optimisation structurale s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction des trois variables u , c/a et V .

La phase CrB monoborure de chrome(B33) cristallise suivant le système orthorhombique, elle contient quatre atomes Cr et quatre atomes B repartis en deux motifs Cr2B2 qui se déduisent l'un de l'autre par une translation $1/2[110]$. Leurs coordonnées sont reportées dans le tableau (3.2).

Tableau (3.2): Coordonnées des atomes dans un cristal CrB [5], $u = 0.146$ et $v = 0.44$

Motif 1		Motif 2	
1 Cr	0, u, 1/4	2 Cr	1/2, 1/2+u, 1/4
3 Cr	0, \bar{u} , 3/4	4 Cr	1/2, 1/2-u, 3/4
5 B	0, v, 1/4	6 B	1/2, 1/2+v, 1/4
7 B	0, \bar{v} , 3/4	8 B	1/2, 1/2-v, 3/4

Les figures (3.2) et (3.3) montrent respectivement, les courbes de variation de l'énergie totale en fonction du volume du CrC et du CrB dans les quatre phases wurtzite (B4), zinc-blende (B3), NaCl (B1), et CrB (B33).

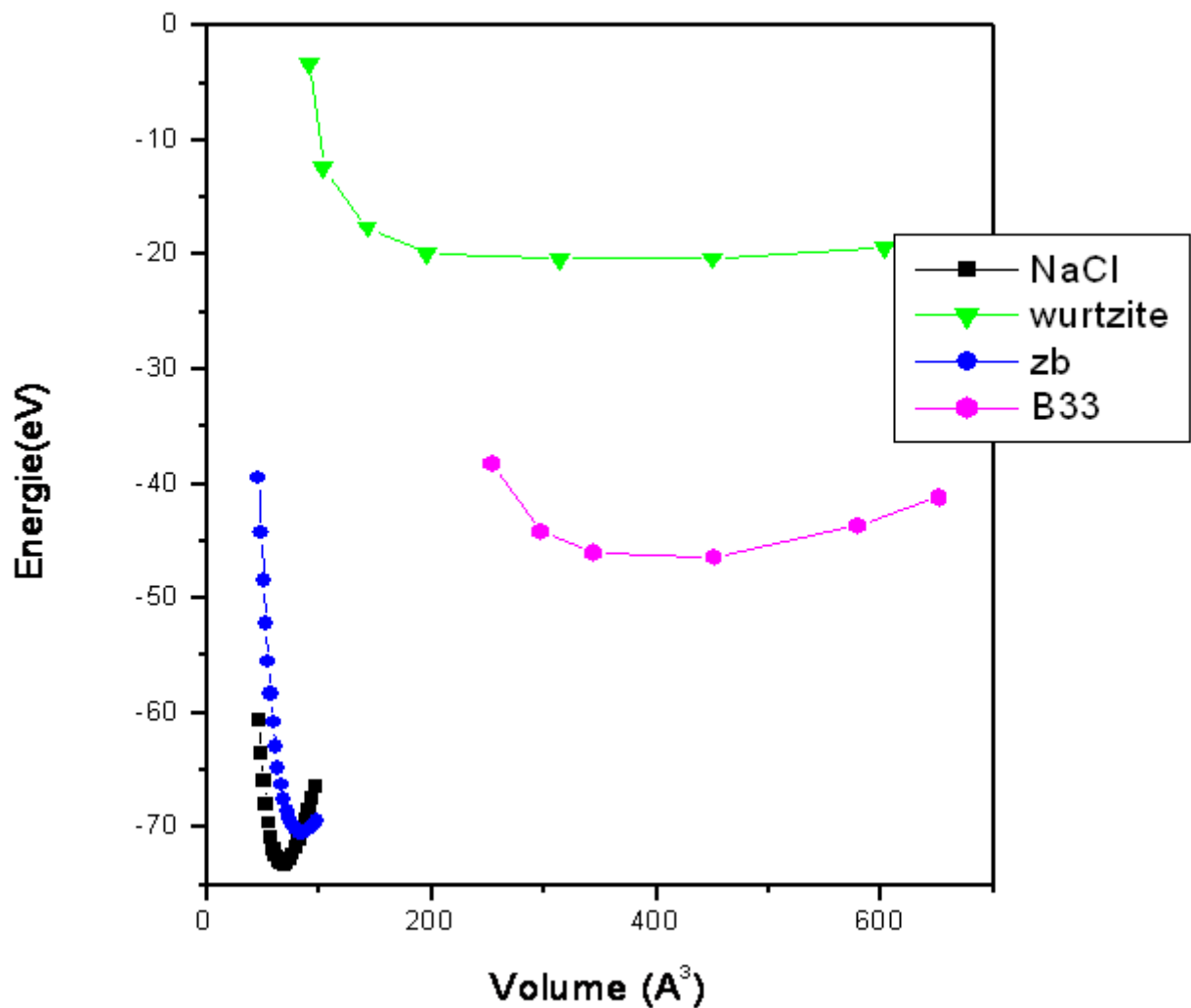


Figure (3.2): la variation de l'énergie totale en fonction du volume du CrC dans les structures rocksalt (B1), zinc blende (B3), wurtzite (B4).et B33

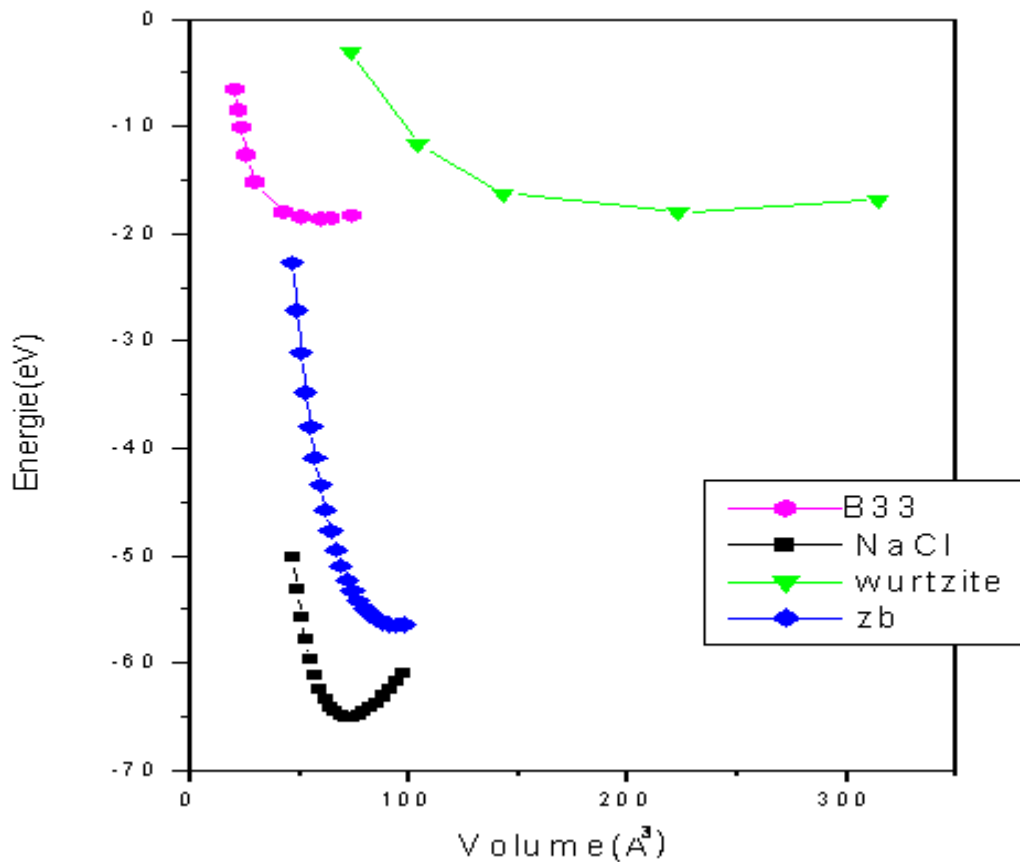


Figure (3.3): la variation de l'énergie totale en fonction du volume du CrB dans les structures rocksalt (B1), zinc blende (B3), wurtzite (B4).et CrB (B33).

On constate que la structure la plus stable, pour les deux matériaux, est la structure *NaCl(B1)* vu que l'énergie correspondante est la plus basse.

Les propriétés structurales calculées du CrC et du CrB dans les structures B1, B3, B4, et B33 à savoir la constante de réseau à l'équilibre a_0 , l'énergie de cohésion E_0 , le module de compression B_0 et l'énergie de formation E_f sont données dans les **tableaux (3.3) et (3.4)** respectivement.

Tableau (3.3) : Les propriétés structurales du CrC.

Structure	Type de calcul	$a_0(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	E_0 (eV)	$E_f(\text{eV})$
B1	Notre calcul Théorie	4.02 4.01 ^[6]		315.84 335.00 ^[6]	-73.236	-16.57
B3	Notre calcul	4.328	-	226.936	-70.496	-13.83
B4	Notre calcul	5.701	7.525	1.96	-20.192	8.13
B33	Notre calcul	4.167	5.300	281.600	-47.183	38.362

Tableau (3.4) : Les propriétés structurales du CrB.

Structure	Type de calcul	$a_0(\text{Å})$	$c_0(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	E_0 (eV)	$E_f(\text{eV})$
B1	Notre calcul	4.11	-	253.945	-65.076	-0.540
B3	Notre calcul	4.492	-	148.049	-56.489	8.050
B4	Notre calcul	5.31	7.00	143.552	-18.019	14.240
B33	Notre calcul Expérimental	2.218 2.97 ^[7]	5.346 7.86 ^[7]	210.272	-18.560	13.705

On remarque que le paramètre de maille du CrC est en bon accord avec les données théoriques, et la plus basse valeur de l'énergie totale pour le CrC et le CrB correspond à la structure B1. Aussi le module de compression de ces deux matériaux prend la plus grande valeur dans cette phase comparé aux les autres structures.

III.2.2. Propriétés électroniques :

III.2.2.1. Les densités d'états (DOS):

Les densités d'états (DOS) totales et partielles (PDOS) projetées du CrC et CrB, entre $[-8,577, 17,279]$ eV calculées par la GGA sont illustrées respectivement sur la figure (3.4), le niveau de fermi est à 8.509eV et 7.80 eV pour CrC et CrB respectivement.

Dans l'approximation du pseudo-potentiel, nous considérons uniquement les états de valence des éléments. Nous avons traité les états Cr ($3d^5 4s^1$), C ($2s^2 2p^2$) et B ($2s^2 2p^1$) comme étant des états de valence.

Par ailleurs, l'intervalle énergétique de la bande de valence $[0.128, 8.509]$ eV pour CrC, et $[0.983, 7.80]$ eV pour CrB est dominé par les états 2p des atomes de carbone ou bore avec une contribution des états 5d de cation Cr.

Cependant, une caractéristique importante qui peut être notée est la continuité de la densité d'états de chaque matériau, donc l'absence du gap énergétique ce qui nous informe sur le caractère métallique des deux matériaux.

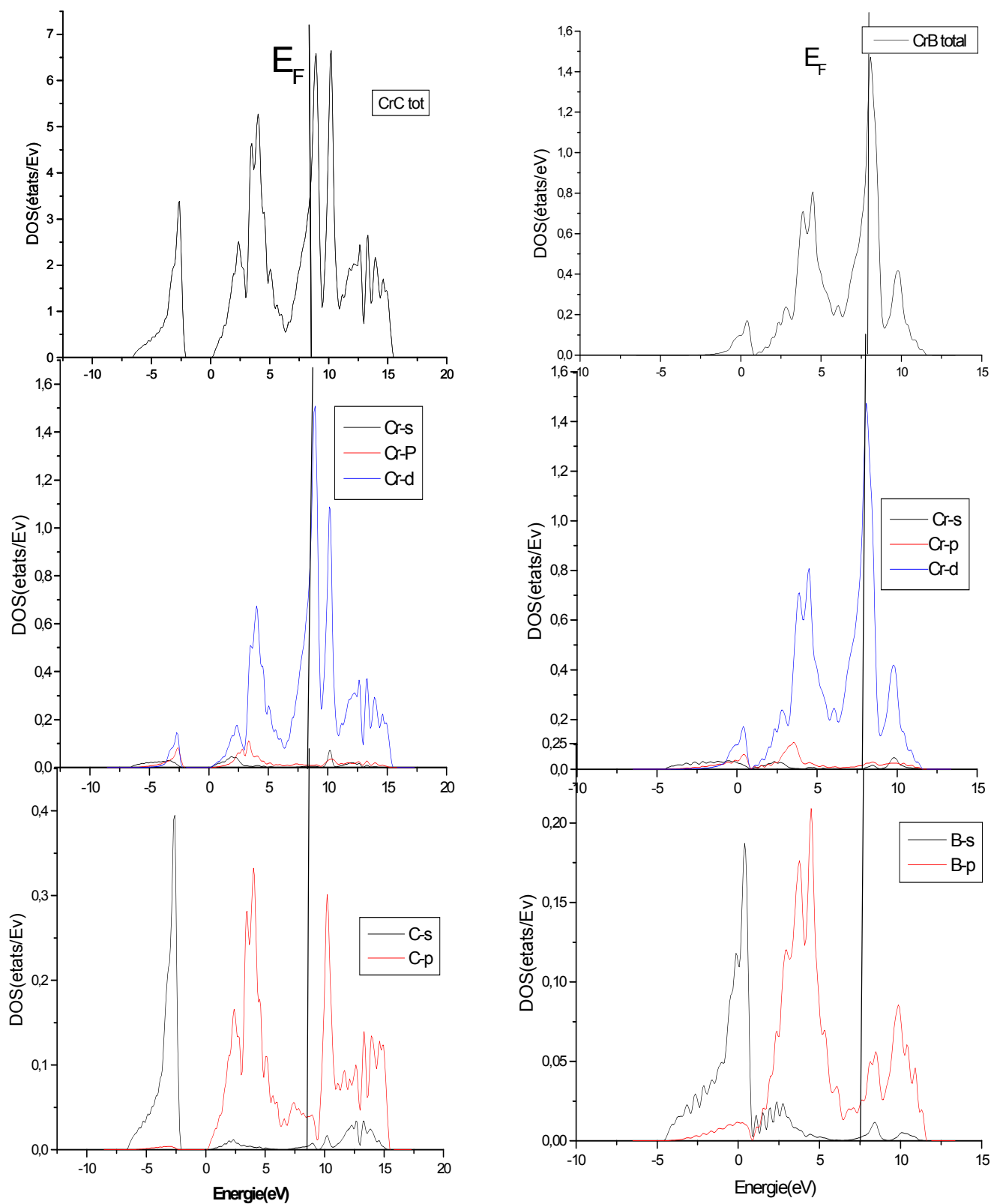


Figure (3.4) : Densités d'états électronique du CrC et CrB (totale et partielles)

III.2.2.2. Les densités de charge :

La densité de charge électronique joue un rôle très important, elle fournit une bonne description sur les différentes propriétés chimiques et physiques des solides. A l'aide de la distribution de la densité de charge nous pouvons déterminer le type de liaisons qui s'établissent entre les constituants d'un matériau.

Le calcul de la densité de charge électronique qui est présentée généralement dans un plan ou selon une direction, nous informe sur le transfert de charge et par conséquent sur la nature des liaisons entre atomes.

Ainsi, pour visualiser la nature du caractère des liaisons du CrC et CrB, nous avons calculé la densité de charge de valence sous forme d'un contour isoénergétique situé dans le plan (100) (fig.3.5).

La distribution plus ou moins homogène de la charge entre les atomes du Cr suggère une liaison métallique entre eux. D'autre part, la liaison entre les atomes B-B et C-C est covalente. Pour les liaisons mixtes Cr-C et Cr-B, elles ont avant tout un degré appréciable de métallicité (présence des électrons dans la zone interstitielle), mais nous pouvons voir un faible caractère covalent également. Toutefois, ce caractère covalent est occulté par la présence d'un caractère ionique non négligeable. En effet, le carbone (bore) est un élément électronégatif comparé au chrome avec une valeur de l'électronégativité de 2.55 (2.04 pour le bore) comparé à la valeur de 1.66 pour le métal.

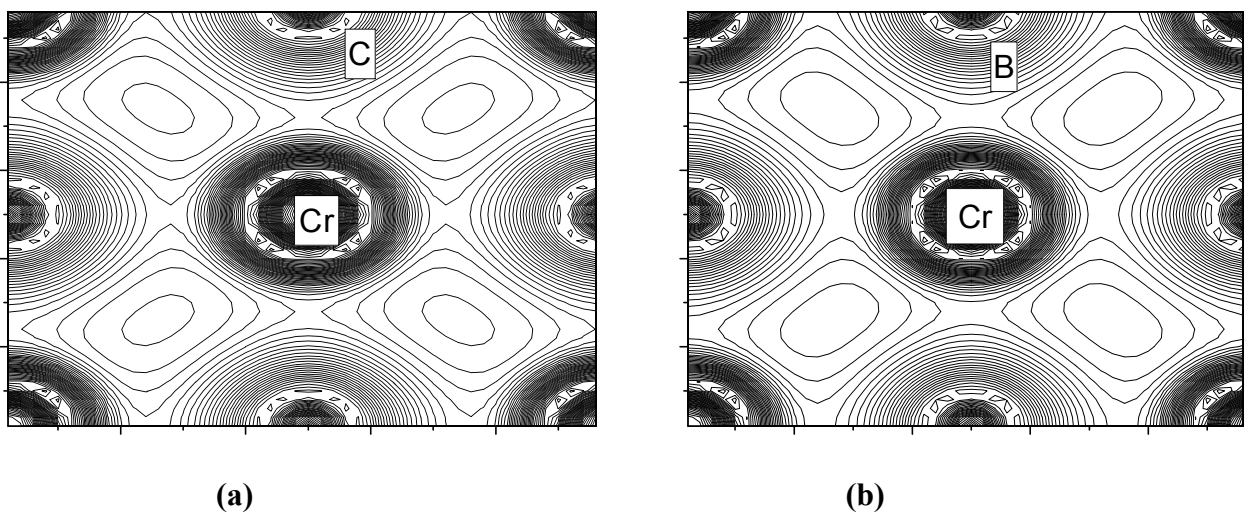


Figure (3.5) : Contours des densités de charge électronique (a) pour CrC et (b) pour CrB en phase NaCl dans le plan (100).

III.3. Etude de l'alliage $\text{CrC}_{1-x}\text{B}_x$:

Afin de simuler les alliages $\text{CrC}_{1-x}\text{B}_x$, il est indispensable de faire usage de la technique de la super cellule constituée par 2 cubes élémentaires. Il s'agit de construire une cellule de simulation avec un grand nombre d'atomes de carbone qui peuvent être remplacés progressivement par des atomes de bore afin de simuler la concentration x . La figure (3.6) représente la super cellule du $\text{CrC}_{1-x}\text{B}_x$.

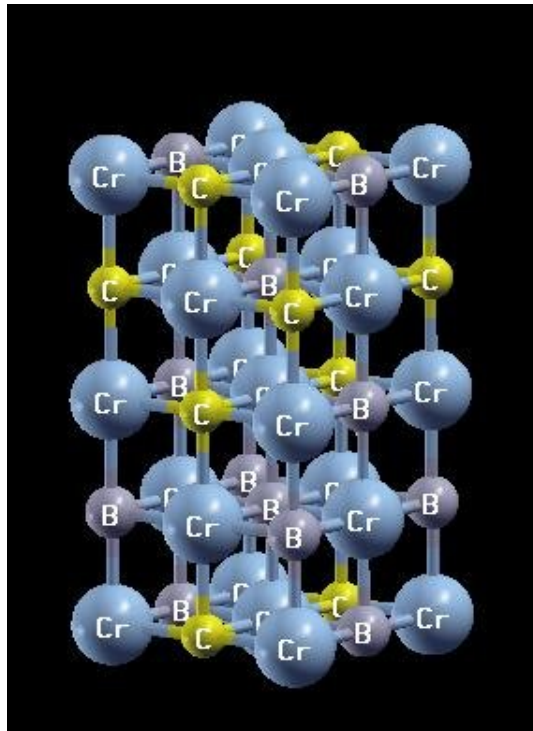


Figure (3.6) : super cellule du $\text{CrC}_{1-x}\text{B}_x$.

III.3.1. Evolution des propriétés du $\text{CrC}_{1-x}\text{B}_x$ en fonction de la concentration :

Nous avons utilisé une super cellule constituée de 16 atomes $\text{Cr}_8\text{C}(\text{B})_8$, et nous avons choisi d'effectuer nos calculs avec une grille de $(13 \times 7 \times 13)$. Ceci permet d'examiner différentes concentrations de bore dans l'alliage correspondant à différentes valeurs de x , pour $x = 0, 1/8, 1/4, 3/8, 1/2, 5/8, 6/8, 7/8$ et 1.

L'énergie de formation de notre matériau est donnée par l'expression suivante :

$$E_f(\text{CrC}_{1-x}\text{B}_x) = E_{\text{totale}} - (N_1 E_{\text{Cr}}^{\text{tot}} + N_2 E_{\text{C}}^{\text{tot}} + N_3 E_{\text{B}}^{\text{tot}})$$

E_{totale} : est l'énergie totale du composé.

$E_{\text{Cr}}^{\text{tot}}$: l'énergie totale de chrome (Cr).

$E_{\text{C}}^{\text{tot}}$: l'énergie totale de carbone(C).

$E_{\text{B}}^{\text{tot}}$: l'énergie totale de bore (B).

N_1 , N_2 et N_3 : le nombre d'atomes Cr, C, et B dans la cellule de simulation respectivement.

Le tableau ci-dessous représente les valeurs de l'énergie totale par atome du Chrome, du Carbone et du Bore dans leurs structures d'équilibre respectives.

Tableau (3.5) : les valeurs de l'énergie totale de Cr, C et B.

Elément	Cr	C	B
Energie (eV) Par atome	-8.454	-5.709	-6.7015

Dans le but de vérifier la stabilité énergétique, nous avons représenté sur la figure (3.7) la variation de l'énergie de formation du composé $\text{CrC}_{1-x}\text{B}_x$ en fonction de la concentration x .

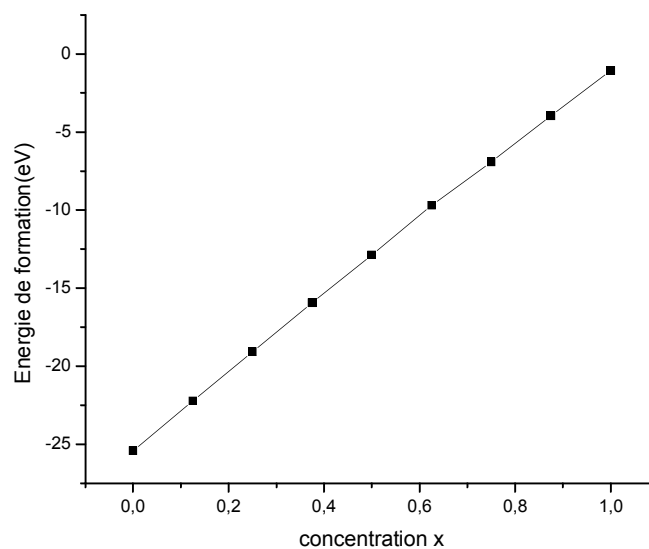


Figure (3.7) : l'énergie de formation en fonction de la concentration x pour le composé $\text{CrC}_{1-x}\text{B}_x$.

Nous remarquons d'après cette figure que l'énergie de formation est toujours négative, confirmant que la structure est stable pour toutes les concentrations. Nous pouvons voir que sa variation est linéaire, allant de la valeur de -25,427eV pour le CrC vers -1,064eV pour le CrB. L'allure générale est toujours conservée : l'énergie de formation augmente en fonction de la concentration des atomes de bore. Ce que l'on peut conclure dans cette structure (B1) le CrC est plus cohésif que le CrB, et que l'addition du bore diminue la cohésion progressivement.

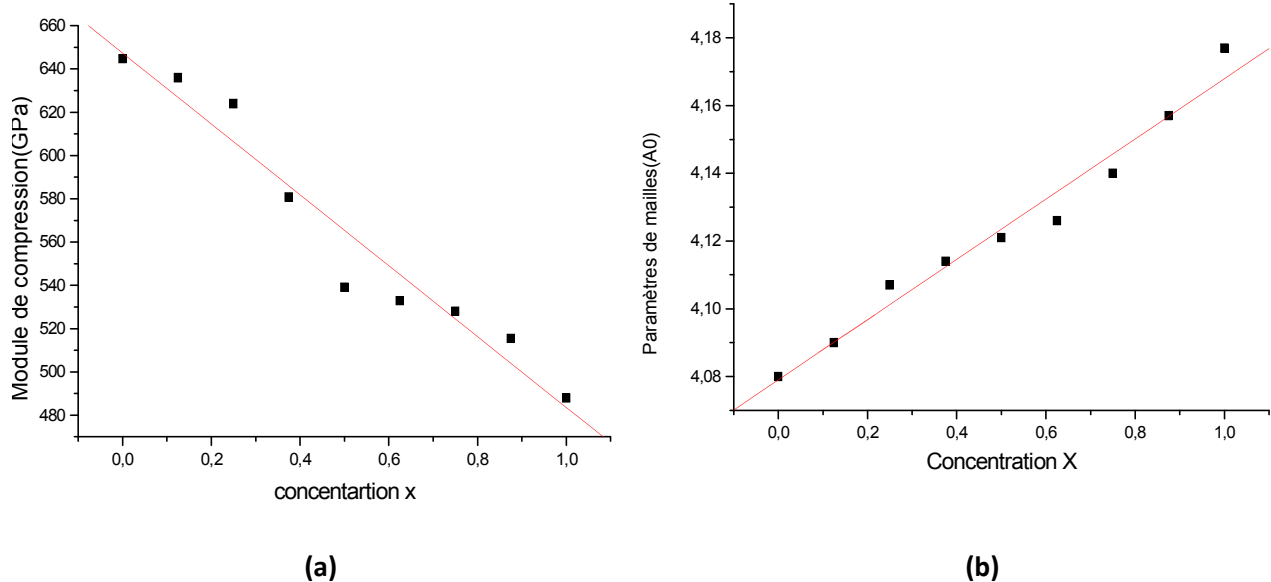
Nous avons calculé les valeurs du paramètre de maille (a) et le module de compression (B) en utilisant dans chaque cas l'ajustement de la variation de l'énergie en fonction du volume à l'équation de Murnaghan. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (3.6).

Tableau (3.6) : Tableau représentatif des valeurs des paramètres de mailles, des modules de compressibilité des $\text{CrC}_{1-x}\text{B}_x$.

Matériau	Concentration x%	Paramètres de mailles(Å)	Modules de Compressibilité calculées (GPa)
$\text{CrC}_{1-x}\text{B}_x$	0	4.08	644.80
	0.125	4.09	636
	0.25	4.107	624
	0.375	4.114	580.8
	0.5	4.121	539.2
	0.625	4.126	532.96
	0.75	4.14	528.00
	0.875	4.157	515.52
	1	4.177	488.00

On peut voir que le module de compression du CrC est nettement supérieur à celui du CrB, et que sa valeur diminue progressivement en ajoutant du bore dans le composé. En même temps, le paramètre de maille augmente progressivement, ceci est cohérent du moment que pour des paramètres de maille plus petits, la compressibilité du matériau diminue.

Les variations du module de compression et du paramètre de maille sont tracés sur les figures (3.8) (a) et (b).



Figures (3-8) : évolution du module de compression (a) et du paramètre de maille (b) en fonction de la concentration x

Comme cité plus haut, le paramètre de maille prend des valeurs croissantes en fonction de la concentration du bore allant de celui du CrC jusqu'à celui du CrB. La variation est presque linéaire, en particulier pour de faibles concentration de bore ou de carbone, alors que proche de la concentration moyenne, un faible écart est observé.

De même, le module de compression décroît en fonction de la concentration de bore allant de 644.8 GPa (CrC) jusqu'à 488 GPa (CrB). Encore dans ce cas, nous pouvons constater que l'écart par rapport à la linéarité est prononcé pour les concentrations intermédiaires.

Le composé $\text{CrC}_{1-x}\text{B}_x$ renferme des liaisons Cr-Cr, Cr-C, Cr-B et C-B. La première assure la métalllicité du matériau, alors que les deux liaisons Cr-C et Cr-B augmentent le caractère covalent responsable de la rigidité de cette céramique comparée aux métaux. Comme le module de compression du CrC est supérieur à celui du CrB, nous pouvons conclure que la liaison Cr-C est plus forte que la liaison Cr-B. Dans ce cas, en ajoutant du bore dans le CrC, nous éliminons des liaisons Cr-C et les remplaçons par des liaisons Cr-B plus faible, ce qui induit la diminution linéaire de la rigidité.

L'écart par rapport à la linéarité peut être expliqué par la présence des liaisons C-B, différentes des autres liaisons déjà présentes dans le matériau. Comme le montre la figure (3-9) les deux liaisons Cr-B et Cr-C sont à caractère covalent alors que la liaison C-B est ionique. Ainsi, lorsque les concentrations du bore et du carbone sont toutes les deux importantes, nous avons de nouvelles liaisons qui se manifestent et modifient la cohésivité du matériau. Nous suggérons que ceci est à l'origine de la déviation par rapport à la loi linéaire.

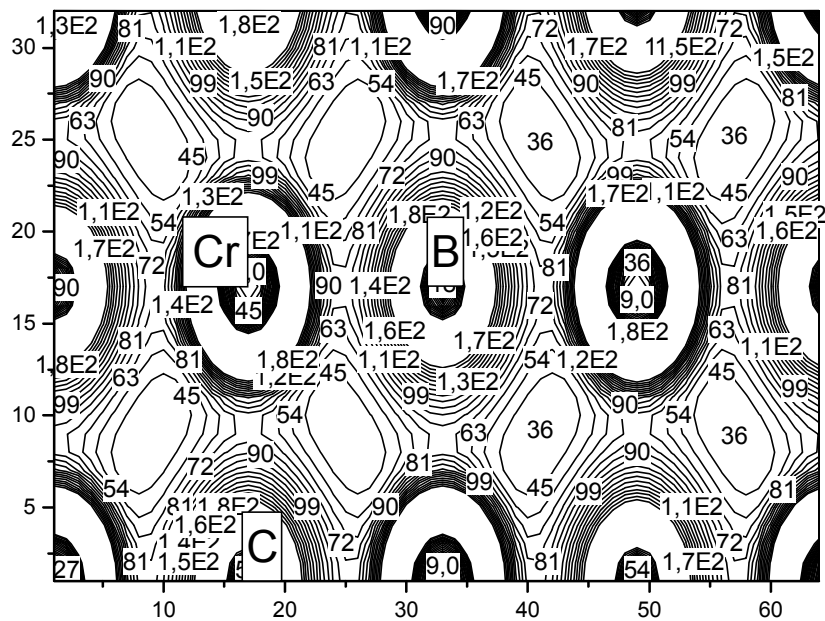


Figure (3-9) Densité de charge électronique dans le plan (100) du composé.

Référence:

[1].Christine FRAYERET, application de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et conducteurs mixtes.Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, 2004

[2]. Perdew JP, Wang Y. Phys Rev B 1992; 45:13244.

[3]. F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30**, 5390, 1944.

[4]. P.Hartman. dans : Crystal Growth ; An Introduction. Ed.

P. Hartman (North-Holand.Amsterdam.1973) p.367

[6]. A. Zaouia,, S. Kacimia, B. Bouhafsa, A. Roulab

“First-principles study of bonding mechanisms in the series of Ti, V, Cr, Mo, and their carbides and nitrides”

[7]. P.Hartman. dans : Crystal Growth ; An Introduction. Ed.

P. Hartman (North-Holand.Amsterdam.1973) p.367

Conclusion générale

Les métaux nobles et leurs alliages représentent actuellement une classe importante des matériaux dans les domaines technologiques et industriels. En effet, ils sont très largement utilisés dans l'industrie électronique.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales, et électroniques des deux céramiques CrC et CrB et leurs alliages dans la phase NaCl (B2) (la phase la plus stable). Nous avons procédé par la suite à une analyse de la possibilité de les allier pour produire le composé $\text{CrC}_{1-x}\text{B}_x$.

Pour cela, nous avons fait un calcul ab initio, par la méthode des pseudopotentiels.

On a pu ainsi déterminer les paramètres du réseau, l'énergie de cohésion, et le module de compressibilité en utilisant l'approximation (GGA). Les résultats obtenus sont en bon accord avec les données théoriques.

L'étude des densités d'états et des densités de charge des composés binaires, nous a permis de faire les conclusions suivantes :

- L'absence du gap énergétique ce qui nous confirme le caractère métallique des deux matériaux.
- La distribution plus ou moins homogène de la charge entre les atomes du Cr suggère une liaison métallique entre eux. D'autre part, la liaison entre les atomes B-B et C-C est covalente. Pour les liaisons mixtes Cr-C et Cr-B, elles ont un degré appréciable de métallicité, et un faible caractère covalent. Toutefois, ce caractère covalent est occulté par la présence d'un caractère ionique non négligeable.

Ensuite, nous avons fait usage de la technique de la super cellule avec la méthode des pseudopotentiels ab initio pour étudier l'évolution des propriétés en fonction de la concentration du composé $\text{CrC}_{1-x}\text{B}_x$.

Nous avons constaté ainsi que :

- La variation de l'énergie de formation en fonction de la concentration x calculée pour le composé $\text{CrC}_{1-x}\text{B}_x$ est toujours négative et elle augmente en fonction de la concentration des atomes de bore. Ceci nous indique que le CrC est plus cohésif que le

CrB (dans la structure B1) et que l'addition du bore diminue progressivement la cohésion.

- Le module de compression du CrC est nettement supérieur à celui du CrB, et que sa valeur diminue progressivement en ajoutant du bore dans le composé. En même temps, le paramètre de maille augmente progressivement. Ceci est cohérent du moment que pour des paramètres de maille plus petits, la compressibilité du matériau diminue.
- Le composé $\text{CrC}_{1-x}\text{B}_x$ renferme des liaisons Cr-Cr, Cr-C, Cr-B et C-B. La première assure la métallicité du matériau, alors que les deux liaisons Cr-C et Cr-B augmentent le caractère covalent responsable de la rigidité de cette céramique comparée aux métaux. Dans ce cas, en ajoutant du bore dans le CrC, nous éliminons des liaisons Cr-C et les remplaçons par des liaisons Cr-B plus faibles, ce qui induit la diminution linéaire de la rigidité.

Résumé :

Les carbures et les borures des métaux de transition sont caractérisés par un point de fusion élevé, une haute stabilité, une grande dureté et une très bonne conductivité thermique et électrique. Ils sont souvent employés en tant qu'outils de coupe et pour la fabrication de composants utilisables à haute température, notamment en aéronautique ou en nucléaire

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés structurales et électroniques des deux céramiques CrC et CrB, et leur composé $CrC_{1-x}B_x$ dans la phase NaCl. Pour cela, nous avons utilisé la méthode du pseudopotentiel basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Mots Clé : Carbures et borures des métaux de transition, méthodes ab-initio, DFT, VASP.

Abstract :

Carbides and borides of transition metals are characterized by a high melting point, high stability, high hardness and excellent thermal and electrical conductivity. They are often used as tools for cutting and manufacturing of components used at high temperatures, especially in aeronautics or nuclear.

The aim of this work is to study the structural and electronic properties of both ceramic CrC and CrB, and composed $CrC_{1-x}B_x$ in the NaCl phase. We used the For this, we made an ab initio calculation by the method of pseudopotentials.

Keywords: Carbides and borides of transition metals, ab-initio methods, DFT, VASP.

ملخص:

تتميز كربونات و بوريرات المعادن الانتقالية بنقطة انصهار عالية، جد مستقرة، وصلابة كبيرة، ناقلة جيدة للحرارية والكهربائية. غالبا ما تستخدم كأدوات للقطع وصنع المركبات المستخدمة في درجات حرارة عالية، خصوصا في الملاحه الجوية و بوتقات التصنيع النووي.

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخواص البنيوية والإلكترونية للسيراميك CrC و CrB و مركبهما $CrC_{1-x}B_x$ في البنية NaCl. لهذا قمنا باستعمال طريقة Pseudopoteniel مرتكزة على نظرية DFT.

كلمات المفاتيح : كربونات و بوريرات المعادن الانتقالية ، طريقة ab-initio ، DFT ، VASP.