HAL
open science

Proposition et études ab initio des stabilités relatives de nouveaux matériaux par géomimétisme structural : modélisation des propriétés physico-chimiques

Emmanuel Betranhandy

To cite this version:

Emmanuel Betranhandy. Proposition et études ab initio des stabilités relatives de nouveaux matériaux par géomimétisme structural : modélisation des propriétés physico-chimiques. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2005. Français. NNT : . tel-00010964

HAL Id: tel-00010964

https://theses.hal.science/tel-00010964v1

Submitted on 14 Nov 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 3028

THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par

Emmanuel BETRANHANDY
Ingénieur E.N.S.C.P.B

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Proposition et études ab initio des stabilités relatives de nouveaux matériaux par géomimétisme structural : Modélisation des propriétés physico-chimiques

---

Soutenue le 12 Octobre 2005 après avis de :

M. MAVROMARAS	Alexander	*Docteur*	Rapporteur
M. MERAWA	Mohammadou	*Professeur*	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. DELMAS	Claude	*Directeur de Recherche*	Président
M. MAVROMARAS	Alexander	*Docteur*	Rapporteur
M. MERAWA	Mohammadou	*Professeur*	Rapporteur
M. BROWN	Ross	*Directeur de Recherche*	Examinateur
M. DEMAZEAU	Gérard	*Professeur*	Rapporteur de thèse
M. MATAR	Samir	*Directeur de Recherche*	Directeur de thèse

Ce travail est dédié à celles et ceux qui m'ont donné le goût de la Recherche, et qui m'ont soutenu tout au long de mon parcours.

Cette mention aurait été incomplète sans une mention pour ma famille, pour tout ce qu'elle représente pour moi. A la mémoire de Gaston Sibile, mon grand-père, qui n'aura malheureusement pas pu voir la fin de ce travail.

Résumé

Parmi les différents intérêts que présente la prospection de nouveaux matériaux susceptibles d'être obtenus sous conditions de hautes pressions, et de présenter des propriétés physiques spécifiques, deux axes principaux de recherche sont développés. Le premier concerne des matériaux dérivés du diamant appelés ultra-durs, le second des matériaux dits à anions mixtes. Si les propriétés des ultra-durs sont essentiellement corrélées à la forte covalence qu'ils présentent, la présence simultanée de liaisons ioniques et covalentes dans les composés à anions mixtes peut être à l'origine de dimensionnalités spécifiques des phases ainsi que de nouvelles propriétés. Sur la base du principe de géomimétisme (structural) qui permet l'utilisation de matériaux naturels comme structures hôtes, de nouvelles stœchiométries sont alors proposées et leurs structures cristallines optimisées et discriminées au moyen de critères énergétiques pour les stabilités relatives obtenus par des calculs au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Deux structures hypothétiques, CN_2 et C_2N, ont été construites à partir de la pyrite FeS_2 et proposées comme modèles susceptibles de décrire le départ d'azote hors des couches de carbonitrures CN_x déposées par CVD, l'un des inconvénients majeurs de ce type de synthèse. Dans un premier temps, la considération de CN_2 a permis de montrer qu'à l'équilibre, la distance N-N est de 1,34 Å, c'est-à-dire plus importante que la distance moléculaire N-N de 1,09 Å. Tandis que pour des modifications de volumes peu importantes un module de compressibilité de 405 GPa est calculé, des accroissements plus importants conduisent à la formation d'entités N_2 similaires à N_2 moléculaire, ce qui a été suivi au moyen de la fonction ELF. Dans un deuxième temps, la structure C_2N a permis la prise en compte d'un départ éventuel de cyanogène C_2N_2. Dans cette structure modèle, plus déformable que la précédente (B_0 = 272 GPa), on peut observer le réarrangement de C et N en entités radicalaires •C≡N sous contraintes. Ainsi, les deux modèles structuraux étudiés permettent de proposer des mécanismes plausibles du départ d'azote hors des dépôts CVD de carbonitrures CN_x.

Dans le cadre de la recherche sur de nouveaux matériaux aux propriétés spécifiques (ici la dureté), les carbonitrures XC_3N_3 (X = B, Al, Ga, P ou As) ont été proposés afin de fournir une alternative aux binaires C_3N_4, dont les enthalpies de formations s'avèrent positives. Les structures électroniques et les duretés déduites des modules de compressibilités B_0 - en particulier pour la formulation BC_3N_3, dont les enthalpies de formation sont calculées négatives - sont donc étudiées pour les phases modèles graphitiques (2D), β et rhomboédriques (3D). Dans le cas de BC_3N_3 graphitique, la dureté obtenue ($B_0 \sim 220$ GPa) est voisine de celle de C_3N_4 graphitique. Elle décroît rapidement pour des atomes X plus lourds. Cette tendance est également observée pour les systèmes 3D. Avec des B_0 comparables à celui de BN cubique, les phases BC_3N_3 β et rhomboédrique se présentent donc comme potentiellement ultra-dures. Les effets électroniques induits par la nature chimique de l'atome de substitution X ont été étudiés en fonction de sa position dans la classification périodique (colonne III_A ou V_A) en particulier avec la fonction ELF. Les cartes de localisations électroniques indiquent une décroissance de la covalence avec les atomes X les plus lourds et mettent en évidence le rôle joué par les électrons non engagés dans la propriété physique de dureté. Des applications potentielles de ces systèmes sont également envisagées, telle que leur "dopage" par des atomes (Li, gaz rares) et molécules (N_2).

Les siliconitrofluorures SiNF, qui présentent à la fois des liaisons covalentes (avec N) et des liaisons ioniques (avec F), constituent une nouvelle classe de matériaux susceptible de démontrer des propriétés originales, en particulier dans le cadre de la microélectronique. Différentes structures sont alors proposées sur la base du géomimétisme, et dérivées aussi bien de phases de SiO_2 isoélectroniques (quartz α, stishovite) que de phases appartenant à d'autres systèmes chimiques (CaF_2, PbFCl, etc.), afin d'établir des tendances sur les interactions entre espèces (structures électroniques) après optimisations géométriques. Les comparaisons des énergies de stabilisation ont permis d'établir que les phases les plus stables parmi celles traitées sont deux phases orthorhombiques dérivées de TiOCl et de la stishovite. Les structures électroniques de ces phases montrent les liaisons covalentes Si-N et les liaisons ioniques Si-F espérées, et des différences de comportements (SiNF dérivé de TiOCl est isolant, SiNF dérivé de la stishovite est un semi-conducteur). Ce dernier point permet de mettre en avant le rôle de l'environnement de Si dans les propriétés électroniques. Enfin, des spectres théoriques XANES et quelques voies de synthèses possibles sont présentés comme appui à d'éventuels essais expérimentaux.

En résumé, ce travail à montré, avec l'appui du principe de géomimétisme, l'apport d'une approche *ab initio* dans la DFT pour la proposition de nouvelles stœchiométries susceptibles de conduire à des matériaux aux propriétés spécifiques.

Abstract

Among the several interests for dicovering new materials likely to be prepared under high-pressure conditions and to present specific physical properties, two different axes of research are developed. They are related with compounds derived from diamond called ultra-hard materials and to materials with mixed anions. While ultra-hard compounds properties are essentially correlated with their strong covalency, the simultaneous presence of both ionic and covalent bonds in mixed-anions compounds can induce a specific dimensionality as well as new properties. New stoichiometries are proposed based on the (structural) geomimetism principle, which allows the use of natural phases as host-structures. The relevant crystal structures are then optimised and discriminated by energy criteria of relative stabilities calculated within the well-established framework of density functional theory (DFT).

Two hypothetical structures, CN_2 and C_2N, are built from FeS_2 pyrite and proposed as models which are likely to describe the nitrogen evolving out of the CN_x carbonitrides CVD deposits. This is one of the major drawbacks of this type of synthesis. In a first step, considerating CN_2 has led to show that at equilibrium, the N-N bond length is 1.34 Åwhich is longer than the molecular N-N bond length (1.09 Å). While for small volume changes the calculated bulk modulus magnitude is 405 GPa, the strain increase on the crystal cell lead to form N_2 entities which are similar to molecular nitrogen. This last point was described with the help of electron localisation function (ELF). In a second step, the C_2N structure was used to consider a cyanogen (C_2N_2) outgoing. In this model structure, which is more compressible ($B_0 = 272$ GPa) than the former one, one can observe the C and N atoms rearrangement to •C≡N radical entity under strain forces. Therefore, both studied structural models lead to propose a mechanism for the understanding of nitrogen evolving from CVD CN_x layers.

In the framework of research on new materials with specific properties (especially hardness here), the XC_3N_3 carbonitrides (with X = B, Al, Ga, P or As) are proposed in order to provide an alternative to the CN_x binaries, characterized by positive enthalpies of formation. Electronic structures and hardnesses (from bulk moduli) - particulary for the BC_3N_3 formulation, whose calculated enthalpies of formation are negative - are studied for the graphitic (2D), β and rhombohedral (3D) model phases. For BC_3N_3 graphitic phase, the obtained hardness magnitude ($B_0 \sim 220$ GPa) is close to the graphitic C_3N_4's one, and quickly decrease for heavier X atom. This tendency is also observed for 3D systems. β and rhombohedral BC_3N_3 phases, whose bulk moduli magnitudes are close to the cubic BN's one, are then potentially ultra-hard. The electronic effects, which are induced by the chemical nature of X substitutional atom, is studied as a function of its position in the periodic table (III_A or V_A column), particularly with the ELF function. Electron localisation maps point to the covalency decrease with the heavier X atoms and show the role of non-bonded electrons in the hardness property. Potential applications such as doping with atoms (Li or rare gas) or molecules (N_2) are also considered.

Silicon nitroflorides SiNF, which present simultaneously both covalent (with N) and ionic bonds (with F), are a new class of materials likely to demonstrate original properties, as for micro-electronic applications. Different structures are then proposed on the basis of geomimetism : they are derived from the isoelectronic SiO_2 phases such as α quartz and stishovite, as well as from other chemical systems such as CaF_2, PbFCl or else, in order

to establish trends on interactions between chemical species (electronic structures) after their geometry optimisations. The comparisons of stabilisation energies allow to show that the most stable studied phases are the orthorhombic TiOCl-derived and stishovite-derived SiNF. Electronic structures of these phases show the expected covalent Si-N and ionic Si-F bonds, and behaviour differences (TiOCl-derived SiNF is an insulator while stishovite-derived SiNF is a semi-conductor). This last remark points to the silicon environment role in the electronic properties. Moreover, XANES theoretical spectra and some syntheses ways are presented as a support for experimental attempts.

To summarize, this work has shown throughout the geomimetism principle, the possibility brought by *ab initio* approach within the DFT of proposing new stoichiometries likely to lead to new materials with specific properties.

Préface

Cette thèse illustre les travaux que j'ai menés entre 2002 et 2005 à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB, CNRS UPR 9048), de l'Université Bordeaux 1. Ma recherche s'inscrivait dans la mouvance initiée à l'Institut par les travaux de Maurizio Mattesini sur les matériaux ultra-durs, c'est-à-dire l'utilisation de l'outil de modélisation afin de proposer de nouvelles stœchiométries et/ou des modèles de comportement conduisant à des propriétés spécifiques et/ou expliquant certains phénomènes expérimentaux. Dans ce cadre précis, les différents aspects de l'approche théorique des matériaux ont été abordés pour aborder les problèmes de l'instabilité des CN_x et de la proposition de nouveaux carbonitrures ternaires BC_3N_3 comme matériaux ultra-durs, ainsi que l'étude d'une nouvelle classe de nitrofluorures basés sur le silicium.

Les travaux que j'ai entamés en Octobre 2002 ne commençaient pas *ex nihilo*. En effet, outre une littérature abondante touchant au domaine des carbonitrures ultra-durs (plus de 600 publications sur la seule stœchiométrie C_3N_4 en 2003 !), j'ai pu profiter des expériences déjà acquises à l'Institut sur les traitements théoriques numériques et expérimentaux de tels matériaux. La relation entre la structure cristalline du matériau et les interactions chimiques dans les propriétés physiques - mais aussi dans les stabilités et évolutions sous contraintes externes - est rapidement apparue comme le point central de ces études. Cette notion, conjuguée au principe de géomimétisme employé pour la construction des modèles structuraux proposés, apparaît alors au travers de cette thèse comme l'un des principes de base pour la recherche de nouveaux matériaux aux propriétés spécifiques ou d'explication expérimentale.

L'essentiel des calculs effectués durant cette thèse l'a été en utilisant les moyens du pôle de Modélisation Microscopique et Mésoscopique en Physique dans l'Environnement et en Chimie (M3PEC), centre de calcul intensif de l'Université de Bordeaux I.

Ce manuscrit décrit, après une partie introductive dans laquelle le concept de dureté et les bases théoriques utilisées sont exposés, les résultats obtenus sur la modélisation de l'instabilité des carbonitrures, sur la proposition de nouvelles stœchiométries XC_3N_3 et l'influence de leurs structures électroniques sur leur propriété de dureté, puis, enfin sur la nouvelle classe de nitrofluorures SiNF.

Bordeaux, Juillet 2005

`Emmanuel Betranhandy`

Remerciements

J'aurais voulu ici remercier toutes les personnes grâce auxquelles ce travail de thèse a été rendu possible. J'espère n'y oublier aucune d'entre elles ...

Je souhaiterais dans un premier temps exprimer ma plus grande gratitude envers le Docteur Claude Delmas, Directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, et son prédécesseur, le Professeur Jean Etourneau, pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer mon doctorat dans les meilleures conditions possibles. Je souhaite également remercier la région Aquitaine et le CNRS pour avoir financé ces travaux.

Mes remerciements les plus profonds vont à mon Directeur de thèse, le Dr. Samir F. Matar, pour ses conseils avisés tout au long des ces trois ans tant sur le traitement de mon sujet de thèse que sur les "à-côtés", scientifiques ou non. La rigueur qui a guidé son encadrement ainsi que les longs moments passés à corriger et discuter les projets de publications, de communications et surtout ce manuscrit de thèse ont été vraiment appréciés. Mes meilleurs vœux pour lui et sa famille.

Je remercie sincèrement le Pr. Mohammadou Merawa et le Dr. Alexander Mavromaras pour le temps passé à la lecture critique de ce manuscrit. Je souhaite également remercier le Dr. Ross Brown pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

J'adresse mes remerciements, pour leurs conseils scientifiques et avis concernant les matériaux CN_x ultra-durs, au Pr. Gérard Demazeau et au Dr. Graziella Goglio du Groupe Hautes-Pressions de l'ICMCB pour l'aspect expérimental, ainsi qu'aux Drs. Richard Weihrich et Maurizio Mattesini dont les travaux ont grandement aidé les miens du point de vue théorique. Je remercie également le Dr. Alain Tressaud du Groupe des Matériaux Fluorés de l'ICMCB pour ses avis sur les synthèses des siliconitrofluorures SiNF. Enfin, je souhaite aussi remercier le Dr. Yves Joly du Laboratoire de Cristallographie de Grenoble pour l'aide qu'il m'a apportée sur son code FDMNES.

Je veux également adresser mes remerciements pour les diverses contributions aux aspects techniques (principalement informatiques) de cette thèse. En premier lieu, au pôle de calcul scientifique M3PEC de l'Université Bordeaux I pour la mise à disposition du supercalculateur IBM p690 sur lequel mes travaux ont pu être effectués et pour les aides ponctuelles que m'ont apportées Jacques Bernard et Nguyen Nguyen Ki. Au service informatique de l'ICMCB, et tout particulièrement à Michel Gonzalez pour son aide à la programmation, ce qui m'a permis d'économiser de nombreuses heures consacrées aux rentrées de données. A Stéphane Toulin de la bibliothèque de l'ICMCB, pour les recherches effectuées, et la mise à disposition de quelques ouvrages-références.

Je souhaite remercier les personnes que j'ai eu le plaisir de côtoyer au sein de l'Institut ou au dehors durant ces années bordelaises : Florent M., Samuel M. (et d'ailleurs le groupe Fluides supercritiques de l'ICMCB dans son ensemble), Sandrine et Bernard à l'Accueil, Iyad, Marie-France, Christine L., "mes" stagiaires Loïs, Ludovic et Nicolas, le(s) Bureau(x) de l'ADOC, Frankie et Arnaud (de CPB), Florence, Marie-Caroline et les autres ...

Enfin, je remercie tout particulièrement mes parents et mon frère, ainsi que la famille Morantin pour m'avoir aidé durant ces trois ans, et plus encore. Sans eux, cela aurait été beaucoup, beaucoup plus difficile ...

Publications dans des périodiques à comité de lecture

1. **A model study for the breaking of N_2 from CN_x.**
   R. Weihrich, S.F. Matar, E. Betranhandy et V. Eyert, *Solid State Sciences*, **5**, 701-703 (2003).
2. **In search of new candidates for ultra-hard materials : the ternary BC_3N_3 stoichiometry.**
   R. Weihrich, S.F. Matar et E. Betranhandy, *J. Phys. Chem. Solids*, **64**, 1539 (2003).
3. **Potential new candidates for hard materials within the ternary XC_3N_3 (X = B, Al, Ga) stoichiometry.**
   E. Betranhandy, S.F. Matar, R. Weihrich et G. Demazeau, *C. R. Chimie*, **7** [1], 529 (2004).
4. **First principles search of hard materials within the Si-C-N ternary system.**
   E. Betranhandy, Lois Capou, Samir F. Matar et Charbel El-Kfoury, *Solid State Sciences*, **6**, 315 (2004).
5. **Interplay of Electronic Structure and Bulk Properties in 2D and 3D Ternary Carbonitrides from First Principles.**
   E. Betranhandy, S.F. Matar, Ch. El-Kfoury, R. Weihrich et J. Etourneau, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **630**, 2587 (2004).
6. **First principles study of the stability of SiNF.**
   E. Betranhandy, G. Demazeau et S.F. Matar, *Computational Materials Science*, **34**, 22 (2005).
7. **Matériaux ultra durs : généralités et démarche prospective.**
   E. Betranhandy et S.F. Matar, *L'Actualité Chimique*, soumis et accepté (2005), publication prévue début 2006.
8. ***Ab initio* investigation of the nitrofluoride SiNF.**
   E. Betranhandy et S.F. Matar, *Phys. Rev. B*, soumis et accepté (2005).

1. Numéro thématique.

Communications

Communications orales

1. **A model for interpreting the instability of CN_x : an *ab-initio* approach.** (E. Betranhandy, S.F. Matar, R. Weihrich)
   Joint 19th AIRAPT & 41st EHPRG International Conference "HIGH PRESSURE SCIENCE AND TECHNOLOGY".
   Du 7 au 11 Juillet 2003 à Bordeaux, France.

2. **Matériaux ultra durs : généralités et démarche prospective.** (E. Betranhandy, S.F. Matar)
   Séminaire de l'Association R3T (Ecole Doctorale SVGSE).
   Le 9 Février 2005 à Bordeaux, France.

3. **Proposition et modélisation de nouveaux matériaux à base d'éléments légers : vers de nouveaux ultra durs.** (E. Betranhandy, S.F. Matar)
   Séminaire de l'ICMCB.
   Le 15 Février 2005 à Bordeaux, France.

4. **Proposition et modélisation de phases potentiellement ultra-dures : les carbo-nitrures XC_3N_3.** (E. Betranhandy)
   7ème Journée de l'Ecole Doctorale des Sciences Chimiques.
   Le 7 Avril 2005, à Bordeaux, France.

Communications par voie d'affichage

1. **Ab initio proposition and characterization of carbon nitrides for new hard materials.** (M. Mattesini, S.F. Matar, E. Betranhandy)
   Joint 19th AIRAPT & 41st EHPRG International Conference "HIGH PRESSURE SCIENCE AND TECHNOLOGY".
   Du 7 au 11 Juillet 2003 à Bordeaux, France.

2. **New candidates for hard materials : *ab-initio* study of the ternary system BC_3N_3.** (E. Betranhandy, S.F. Matar)
   1st International Workshop on Advanced Superhard Materials.
   Du 10 au 12 Décembre 2003 à Villetanneuse, France.

3. **First principles search of hard materials within the Si-C-N ternary system.** (E. Betranhandy, S.F. Matar, L. Capou, J. Etourneau)
   Colloque GDR-DFT (Groupement de Recherche - Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) : de la molécule aux matériaux et systèmes complexes.
   Du 4 au 6 Février 2004 à La Londe Les Maures, France.
   également présenté lors de :
   La 6ème Journée de l'Ecole Doctorale des Sciences Chimiques.

Le 8 Avril 2004, à Bordeaux, France.
Ecole thématique (CNRS) SESTEA - Structure Electronique des Solides, Théorie Expérience Applications.
Du 14 au 19 Novembre 2004 à Balaruc-les-Bains, France.

4. **Etudes préliminaires sur la stabilité de SiNF.** (E. Betranhandy, S.F. Matar, G. Demazeau.)
   Colloque M3PEC - Mésocentre de calcul - Université de Bordeaux I.
   Le 29 Avril 2005 à Bordeaux, France.
   également présenté lors de :
   Journées de simulation numérique 2005.
   Du 2 au 3 Juin 2005 à Paris, France.

5. **Interaction entre structure électronique et propriétés mécaniques dans les carbonitrures ternaires 2D et 3D.** (E. Betranhandy, S.F. Matar.)
   Journées de simulation numérique 2005.
   Du 2 au 3 Juin 2005 à Paris, France.

Nomenclature

Abréviations les plus courament utilisées :

2D	*Bidimensional*	Bidimensionnel
3D	*Tridimensional*	Tridimensionnel
ASA	*Atomic sphere approximation*	Approximation de la sphère atomique
ASW	*Augmented spherical wave*	Onde sphérique augmentée
$\mathbf{B}_0$	*Bulk modulus*	Module de compressibilité
BC	*Conduction band*	Bande de conduction
BV	*Valence band*	Bande de valence
BZ	*Brillouin zone*	Zone de Brillouin
cfc	*Face centered cubic*	Cubique à faces centrées
COHP	*Crystal orbital hamiltonian population*	Population hamiltonnienne d'orbitales cristallines
COOP	*Crystal orbital overlap population*	Population de recouvrement d'orbitales cristallines
CVD	*Chemical vapor deposition*	Dépôt chimique par phase vapeur
DFT	*Density functional theory*	Théorie de la fonctionelle densité
DOS	*Density of states*	Densité d'états
$\mathbf{E}_{COV}$	*Covalent bond energy*	Energie de liaison covalente
$\mathbf{E}_F$	*Fermi energy*	Energie de Fermi
$\mathbf{E}_{xc}$	*Exchange-correlation energy*	Energie d'échange-corrélation
ELF	*Electron localisation function*	Fonction de localisation électronique
ELNES	*Energy loss near edge spectroscopy*	Spectroscopie par perte d'énergie près du seuil
EOS	*Equation of state*	Equation d'état
FP-LAPW	*Full-potential linearized augmented plane wave*	Onde plane augmentée linéarisée - potentiel complet
$\mathbf{G}_0$	*Shear modulus*	Module de cisaillement
GGA	*Generalized gradient approximation*	Approximation du gradient généralisé
LAPW	*Linearized augmented plane wave*	Onde plane augmentée linéarisée
LDA	*Local density approximation*	Approximation de la densité locale
LMTO	*Linear muffin tin orbital*	Orbitale Muffin-Tin linéaire
MT	*Muffin-Tin*	Muffin-Tin
PP	*Pseudo-potential*	Pseudo-potentiel
PVD	*Physical vapor deposition*	Dépôt physique par phase vapeur
US-PP	*Ultra-soft pseudo-potential*	Pseudo-potentiel "ultra-doux"
XANES	*X-ray absorption near-edge spectrum*	Spectre d'absorption X près du seuil

Table des matières

Résumé V
Abstract VII
Préface IX
Remerciements X
Publications dans des périodiques à comités de lecture XI
Communications XII
Nomenclature XIV

1 Introduction **1**
1.1 Contexte général 1
1.2 Thématiques abordées et objectifs 2
1.3 Plan de la thèse 4

2 La dureté : propriété mécanique liée à la structure chimique **5**
2.1 Dureté : définition 5
2.2 Résistance mécanique du solide 7
2.2.1 Mesure de la résistance au changement de volume pour un solide . . 7
2.2.2 Résistance à une déformation réversible imposée par un changement de forme 9
2.2.3 Calcul de propriétés mécaniques. 11
2.3 Dureté, covalence et structure cristalline 16
2.3.1 Les premières propositions théoriques : Les carbonitrures comme matériaux ultra-durs 16
2.3.2 Approche physico-chimique 18

3 Outils numériques **23**
3.1 La DFT, base numérique 23
3.1.1 Introduction 23
3.1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité 24
3.1.3 Equations de Kohn et Sham pour une particule 26
3.1.4 Les fonctions de base 28
3.1.5 Le champ auto-cohérent dans la DFT 29
3.2 Les méthodes utilisées 30
3.2.1 Ondes planes - pseudo-potentiels 30
3.2.2 La méthode ASW 36
3.3 Quelques fonctions particulières pour l'analyse des liaisons chimiques . . . 42
3.3.1 La fonction E_{COV} 42

3.3.2 La fonction ELF 43

4 Instabilité des CN_x : proposition *ab-initio* de modèles structuraux 45
4.1 Introduction 45
4.2 Un modèle de structure pour CN_2 47
4.2.1 Optimisation de la géométrie et justification *a posteriori* du choix de la phase de type pyrite 48
4.2.2 Etude de CN_2 sous contrainte mécanique 49
4.2.3 Structure électronique de CN_2 51
4.2.4 Analyse de la liaison chimique 52
4.2.5 Apports de la structure modèle CN_2 pyrite 55
4.3 Modèle structural C_2N : départ de cyanogène 56
4.3.1 Optimisation de géométrie et étude sous contrainte 56
4.3.2 Structure électronique de C_2N 58
4.3.3 Analyse de la liaison chimique 59
4.3.4 Apport de la structure modèle C_2N pyrite 61
4.4 Conclusion sur les structures modèles CN_x 62

5 Proposition d'ultra-durs dans la nouvelle classe de ternaires XC_3N_3 63
5.1 Introduction 63
5.2 Un composé ternaire XC_3N_3 : BC_3N_3 64
5.2.1 Etudes géométriques - calcul de constantes mécaniques 64
5.2.2 Structures électroniques 73
5.2.3 Analyse des liaisons chimiques par E_{COV} 77
5.2.4 Analyse des liaisons chimiques dans l'espace réel 80
5.2.5 Conclusion sur les phases BC_3N_3 84
5.3 Corrélation entre structure électronique et propriétés dans les carbonitrures XC_3N_3 85
5.3.1 Introduction 85
5.3.2 Systèmes bidimensionnels : résultats et discussion 85
5.3.3 Systèmes tridimensionnels : résultats et discussion 90
5.3.4 Considérations sur un dopage atomique possible des structures XC_3N_3 étudiées 93
5.4 Conclusion 95

6 Proposition d'une nouvelle classe de matériaux par géomimétisme : cas de SiNF 99
6.1 Introduction 99
6.2 Comparaisons structurales géomimétiques 100
6.2.1 Choix des structures et protocoles de substitution 100
6.2.2 Structures dérivées de variétés de SiO_2 101
6.2.3 Structures SiNF dérivées de variétés binaires AX_2 105
6.2.4 Structures SiNF dérivées de variétés ternaires AXY 108
6.3 Structures électroniques et interactions chimiques dans SiNF 111
6.3.1 SiNF dérivé de SiO_2 stishovite (II) : comparaison avec la structure hôte 111

6.3.2 SiNF dérivé de TiOCl (I) : propriétés électroniques 114
6.3.3 Conclusion sur les propriétés électroniques 117
6.4 Aspects expérimentaux 118
6.4.1 Spectres XANES théoriques de SiNF dérivé de TiOCl (I). 118
6.4.2 Propositions de voies de synthèse pour SiNF 118
6.5 Conclusion 120

7 Conclusions générales 121
7.1 Instabilité des CN_x : proposition de modèles *ab-initio* 121
7.2 Proposition d'ultra-durs dans la nouvelle classe de ternaires XC_3N_3 122
7.3 Proposition d'une nouvelle classe de matériaux par géomimétisme : cas de SiNF 123
7.4 Prospectives 123

A Le problème monoélectronique 125
A.1 L'approche de Hartree 125
A.1.1 Formulation du potentiel effectif 126
A.1.2 L'équation d'onde dans l'approche de Hartree 127
A.2 Approximation de Hartree-Fock 127
A.2.1 Le principe d'exclusion de Pauli et l'échange 128
A.2.2 Problème de la corrélation, trou de Coulomb 129
A.3 Les débuts de la DFT 130
A.3.1 L'approche de Thomas-Fermi 130
A.3.2 La méthode X_α 131
A.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité 132
A.4.1 Note sur les équations de Kohn-Sham 135
A.4.2 Formulation de l'échange-corrélation 136

B La théorie de la fonctionnelle densité 139
B.1 Avant Propos 140
B.2 L'expression de la DFT 140
B.2.1 Théorème 1 141
B.2.2 Théorème 2 142
B.2.3 Le cycle autocohérent 142
B.3 L'approximation locale de la densité 143
B.4 Introduction du spin 143
B.4.1 Implications de la LSDA 144
B.4.2 Schémas de paramétrisation de la LSDA 145
B.4.3 Description d'un schéma de paramétrisation 145
B.5 Améliorations sur l'approximation locale 146
B.5.1 Introduction d'un gradient (GGA) 146
B.5.2 L'approximation LSDA + U 147
B.5.3 Autres améliorations 147

C L'approximation de Born-Oppenheimer 149
C.1 L'hamiltonien global 149
C.2 L'approximation adiabatique 151

D Caractéristiques de matériaux **157**
D.1 Phases solides du carbone 157
D.1.1 Une phase bidimensionnelle : le graphite 157
D.1.2 Des phases tridimensionnelles : les “diamants” 158
D.2 Phases solides du nitrure de bore (BN) 160
D.3 Phase solide du nitrure de silicium : Si_3N_4 β 161

Bibliographie **170**

Table des figures

2.1 Trois types de contraintes mécaniques. 9
2.2 Répartition de la dureté de Vickers pour des matériaux durs comparée aux modules de compressibilité et de cisaillement. 10
2.3 Diagramme de phase simplifié du carbone. 19
2.4 Diagramme de compositions dans le ternaire B C N indiquant différentes stoechiométries (potentiellement ou réellement) “dures”. 21

3.1 Potentiel cristallin typique (U(r)), tracé le long d'une ligne d'atomes et sur une ligne médiane à deux plans d'atomes. 25
3.2 Représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT. 27
3.3 Quelques outils numériques DFT et contextes d'utilisations. 27
3.4 Diagramme illustrant le replacement d'une fonction d'onde tous-électrons et d'un potentiel de cœur par une pseudo-fonction d'onde et un pseudo-potentiel. 32
3.5 Comparaison des ondes planes (APW) et sphériques (ASW) augmentées. . 39

4.1 Diagramme de phase de CN_x déposé par CVD d'après Hellgren *et al.*. . . . 46
4.2 Structure modèle pyrite de la phase CN_2. 47
4.3 Energies relatives indiquant la stabilisation de CN_2 (structure pyrite) par rapport à ses espèces constituantes. 48
4.4 Energie totale en fonction du paramètre de maille a / du volume V pour CN_2 dans la structure modèle pyrite. 50
4.5 Distances N-N relaxées en fonction du paramètre de maille a pour CN_2 dans la structure modèle pyrite. 50
4.6 Densités d'état projetées sur chacun des sites dans CN_2, dans la structure modèle pyrite. 51
4.7 Diagramme de structures de bandes d'énergie selon les directions principales de la zone de Brillouin (maille cubique faces centrées) de CN_2 dans la structure modèle pyrite. 52
4.8 E_{COV} de CN_2 dans la structure modèle pyrite. 53
4.9 Etat de liaison carbone-azote dans le cristal CN_2 pyrite. 54
4.10 Etat de formation/rupture de la liaison C-N dans le cristal CN_2 pyrite. . . 54
4.11 Formation d'une entité se rapprochant du diazote moléculaire dans le cristal CN_2 pyrite. 54

4.12 Energie totale en fonction du volume V pour C_2N dans la structure modèle pyrite. 57
4.13 Distances C_H-N_H et C_{SR}-C_H en fonction du paramètre de maille. 58
4.14 Densités d'état projetées sur chacun des sites dans C_2N, dans la structure modèle. 59
4.15 Diagramme de structures de bandes d'énergie selon les directions principales de la zone de Brillouin (maille cubique simple) de C_2N dans la structure modèle étudiée. 59
4.16 E_{COV} de C_2N dans la structure modèle étudiée. 60
4.17 Fonction ELF pour le modèle C_2N dans le plan cristallin [-1 1 0]. 61

5.1 Réseau du plan graphitique de C_3N_4 (vue selon l'axe **z**). 65
5.2 Illustration des deux configurations de liaisons intercycles possibles dans BC_3N_3 graphitique. 66
5.3 Mailles (2×2) de BC_3N_3 graphitique avec un mode d'empilement AA. . . 66
5.4 Mailles de BC_3N_3 graphitique avec un mode d'empilement AB et ABC. . . 67
5.5 Modification des angles et distances interatomiques entre la phase C_3N_4 graphitique et BC_3N_3 graphitique après optimisation de géométrie. 67
5.6 Courbes des énergies en fonction du volume pour des compressions isotropique et anisotropiques de BC_3N_3 graphitique. 69
5.7 Structure cristalline de BC_3N_3 β. 70
5.8 Structure cristalline de BC_3N_3 rhomboédrique 71
5.9 Courbes d'énergie en fonction du volume (forme conservée)d'une unité formulaire pour trois phases de BC_3N_3 : graphitique (*graph.*), β (*beta*) et rhomboédrique (*rhomb.*). 71
5.10 Structure de bandes et diagramme des densités d'états partielles de la phase BC_3N_3 graphitique. 73
5.11 Structure de bandes et diagramme des densités d'états partielles de la phase BC_3N_3 β. 75
5.12 Structure de bandes et diagramme des densités d'états partielles de la phase BC_3N_3 rhomboédrique. 76
5.13 E_{COV} de la phase graphitique de BC_3N_3. 77
5.14 E_{COV} de la phase β de BC_3N_3. 78
5.15 E_{COV} de la phase rhomboédrique de BC_3N_3. 79
5.16 Fonction de localisation électronique (ELF) sur une couche pour une unité formulaire de BC_3N_3. 80
5.17 Fonction ELF pour le plan [1 1 0]. 81
5.18 Fonction de localisation de la densité électronique entre deux plans graphitiques pour la phase BC_3N_3. 82
5.19 Fonction de localisation électronique (ELF) pour la phase BC_3N_3 β, dans le plan contenant l'entité BC_3. 82
5.20 Fonction de localisation électronique (ELF) pour la phase BC_3N_3 β, dans le plan contenant les liaisons C-N coplanaires liant les entités BC_3. 82
5.21 Fonction de localisation électronique (ELF) pour la phase BC_3N_3 rhomboédrique. 83

5.22 Fonction de localisation électronique (ELF) pour la phase BC_3N_3 rhomboédrique, dans un plan contenant une liaison B-C. 84
5.23 Fonction de localisation électronique tracée dans le plan graphitique XC_3N_3. 88
5.24 89

6.1 Diagramme de phases simplifié de SiO_2. 100
6.2 Structures cristallines de SiNF dans la structure hôte stishovite (II) avant et après relaxation. 104
6.3 Structures cristallines de SiNF dans la structure hôte TiOCl (type) avant et après relaxation. 110
6.4 DOS projetées et structure de bandes de la phase stishovite SiO_2. 112
6.5 DOS projetées et structure de bandes de la phase SiNF dérivée de la stishovite (type II). 112
6.6 E_{COV} pour les interactions Si/N et Si/F dans la phase SiNF dérivée de la stishovite (type II) et pour l'interaction Si/O dans la stishovite. 113
6.7 DOS projetées et structure de bandes de la phase SiNF dérivée de TiOCl (type I). 115
6.8 E_{COV} pour les interactions Si/N, Si/F et N/F dans SiNF dérivé de TiOCl (I). 116
6.9 Carte de fonction de localisation électronique pour le plan [0 1 0] de SiNF dérivé de TiOCl (I). 117
6.10 Spectre d'absorption X près du seuil K (XANES) de la structure SiNF dérivé de TiOCl (I), pour Si, N et F. 119

A.1 Diagramme indiquant le rapprochement des énergies des orbitales en fonction de la charge nucléaire croissante. 126
A.2 Schéma du trou d'échange-corrélation obtenu par la méthode VMC avec un électron fixé au site tétrahédrique interstitiel dans un cristal de silicium [147].129

B.1 Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique. 143

C.1 Schéma d'un atome isolé. 150

D.1 Deux types de phases de carbone : cristaux de graphite et de diamant. . . 157
D.2 Représentations cristallines de la phase graphite. 158
D.3 Maille unitaire de diamant cubique. 159
D.4 Maille unitaire de diamant hexagonal - lonsdaléite. 160
D.5 Si_3N_4 β. 161

Liste des tableaux

2.1 Dureté de minéraux et de céramiques synthétiques selon F. Mohs. 6
2.2 Coefficients des matrices de contraintes (c_{ij}) et de déformations (s_{ij}). . . . 13
2.3 Quelques constantes mécaniques calculées à partir des constantes élastiques et/ou mesurables. 16

4.1 Schéma d'occupation des sites octaédriques par les paires atomiques ("haltères") dans la stucture pyrite. 47
4.2 Energies et volumes par unité formulaire de différents modèles de phases AX_2 optimisées géométriquement pour la stœchiométrie CN_2. 49
4.3 Schéma d'occupation des sites octaédriques par les paires atomiques C-N dans la stucture modèle C_2N pyrite avant optimisation de géométrie. . . . 56

5.1 Energies atomiques pour le calcul des enthalpies de formation. 72
5.2 Caractéristiques (après optimisation) des phases BC_3N_3 étudiées. 73
5.3 Caractéristiques géométriques pour les systèmes 2D XC_3N_3 (X = B, Al, Ga ou N, P, As) après relaxation au moyen de VASP (US-PP LDA). 86
5.4 Caractéristiques géométriques pour les systèmes 3D XC_3N_3 β (X = B, Al, Ga ou N, P, As) après relaxation au moyen de VASP (US-PP LDA). 91
5.5 Caractéristiques géométriques pour les systèmes 3D XC_3N_3 pseudo-cubique C_3N_4 et rhomboédriques (X = B, Al, Ga ou P, As) après relaxation au moyen de VASP (US-PP LDA). 92
5.6 Analyse chimique du matériau (de type graphitique) obtenu après traitement en hautes pressions et températures. 94
5.7 Propriétés comparées des phases XC_3N_3 théoriques. 97

6.1 Caractéristiques des phases SiO_2 utilisées comme structures hôtes pour SiNF. 102
6.2 Caractéristiques des phases SiNF dérivées de SiO_2 après optimisations géométriques au moyen du code VASP. 104
6.3 Caractéristiques des phases SiNF dérivées de AlB_2 et CdI_2 après optimisations de géométries au moyen du code VASP. 106
6.4 Schéma d'occupation des sites octaédriques par les paires atomiques N-F dans la stucture hôte FeS_2 pyrite avant optimisation de géométrie. 107
6.5 Caractéristiques des phases SiNF dérivées de CaF_2 et FeS_2 après optimisations de géométries au moyen du code VASP. 108
6.6 Caractéristiques des phases SiNF dans la structure hôte PbFCl après optimisations de géométries. 109

6.7 Caractéristiques des phases SiNF dans la structure hôte TiOCl après optimisations de géométries. 110
6.8 Sommes et valeurs moyennes des E_{COV} pour les interactions Si/N, Si/F et N/F dans SiNF dérivé de la stishovite (type II) et Si/O et O/O dans la stishovite. 114

B.1 Energies d'atomisation en kCal/mol de quelques molécules. 146

Chapitre 1

Introduction

1.1 Contexte général

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques et/ou chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quels que soient les domaines d'applications considérés (micro-électronique, énergie, etc.).

Un des meilleurs exemples que l'on puisse donner est la recherche de matériaux dits "ultra-durs". Ces matériaux, essentiellement à l'heure actuelle le diamant et le nitrure de bore cubique [1, 2], sont adaptés pour l'abrasion (forage), les procédés d'évacuation de chaleur (*heat sinks*) ou pour les enrobages de pièces mécaniques [3]. Cependant, leurs coûts prohibitifs et leurs limites d'utilisations (incompatibilité du diamant avec la découpe d'acier, par exemple, en raison de son instabilité en température) ont conduit l'industrie à s'intéresser au moyen pour produire un matériau plus souple d'utilisation (gammes de températures d'utilisation plus larges, neutralité chimique, etc.) et, si possible, moins onéreux. Ainsi, en se basant sur les éléments légers B, C et N de la classification périodique qui sont les plus à même de former des liaisons courtes fortement covalentes, les premiers essais sur de tels matériaux ont été initiés.

L'apport majeur à cette recherche a été effectué par A.Y. Liu et M.L. Cohen en 1989, lorsqu'ils ont utilisé une approche originale pour proposer théoriquement un nouveau matériau, C_3N_4 β, dont la dureté calculée est comparable à celle du diamant [4]. En effet, considérant que la phase bien connue Si_3N_4 β, utilisée dans les semi-conducteurs, possédait déjà une dureté relativement élevée, leur raisonnement a été de procéder à la substitution du silicium par du carbone, susceptible de former des liaisons plus covalentes avec l'azote. Cette proposition revêtant une dimension d'enjeu économique fort, de nombreuses recherches visant à synthétiser C_3N_4 ou des phases de compositions proches (CN_x) ont été suscitées. Les travaux qui ont suivi ont été menés à deux niveaux, à savoir : d'une part, des essais de dépôts en phase vapeur (CVD ou PVD) [5–8] en vue d'enrobage d'outils de coupe par exemple, et d'autre part des essais pouvant conduire à des carbonitrures massiques (poudres) [9, 10]. Le réseau européen TMR (*Training and Mobility of Researchers*) "Synthèse, structure et propriétés de nouveaux matériaux durs basés sur le carbone" est un exemple de recherche concertée sur cette thématique : pendant cinq ans (1997-2002) les travaux de physiciens et chimistes, tant théoriques qu'expérimentaux, ont permis l'obtention et la caractérisation de nouveaux carbonitrures susceptibles d'être dé-

posés en couches minces. Malgé un certain succès obtenu notamment dans la proposition de nouvelles stœchiométries et leur caractérisation tant spectroscopique que mécanique, les dépôts de CN_x présentaient un taux faible en azote (x < 0,33), *i.e.* loin de la stoechiométrie C_3N_4. Sur un autre plan, des essais de synthèse de poudres ont été menés en milieux confinés et ont permis de conduire à la stœchiométrie C_3N_4. On peut souligner notamment les travaux de Chuan *et al.* [11], qui en utilisant la synthèse en milieu solvothermal avec du benzène comme solvant, ont isolé des poudres de C_3N_4 dans les variétés prédites par les théoriciens. Notons que des études similaires sont également en cours à l'Institut (ex : thèse de D. Foy, supervisée par G. Goglio et G. Demazeau). D'un point de vue théorique, les travaux menés en particulier au sein du réseau européen TMR (thèse de Maurizio Mattesini à l'ICMCB, soutenue en 2001 [12]) ont permis de proposer de nouvelles stœchiométries et de déterminer les stabilités relatives de phases CN_x : C_3N_4 (x = 1,333) et $C_{11}N_4$ (x = 0,363). Leurs signatures spectroscopiques (ELNES), susceptibles d'être utilisées par l'expérimentateur confronté à des dépôts multiphasiques pouvant être amorphes, ont été également présentées.

1.2 Thématiques abordées et objectifs

Malgré les avancées constatées sur les différentes méthodes de synthèses, la problématique du faible taux d'azote (x < 0,33) dans les carbonitrures CN_x déposés par CVD ou PVD reste non résolue ; ceci a conduit Snis et Matar [13] à proposer et à caractériser un nouveau carbonitrure pauvre en azote, $C_{11}N_4$. Dans ce contexte, il nous a semblé utile de proposer un mécanisme de départ de l'azote hors des couches CN_x déposées pouvant aider à la compréhension de la problématique expérimentalement avérée.

L'approche choisie pour appréhender ce problème, et étendue par la suite aux autres thématiques abordées, est une approche de modélisation basée sur une notion que l'on appellera "géomimétisme" et effectuée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [14, 15].

La DFT est une théorie quantique qui produit des résultats précis pour la résolution des structures électroniques. Elle consiste en la prise en compte des effets multi-corps par la solution à une particule dans un champ moyen dû aux autres particules. Le potentiel effectif qui tient compte de ce champ moyen est augmenté du potentiel d'échange-corrélation. L'énergie totale ainsi que celle correspondant à ce dernier terme E_{xc}, qui comprend les effets multicorps donc inconnus, est décrite comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ comme seul paramètre variationnel. Différentes fonctionnelles existent pour la DFT, telle que l'approximation de la densité locale (LDA, native de la DFT). Dans ce travail de thèse, nous faisons appel à deux méthodes distinctes construites dans la DFT-LDA. La première, particulièrement adaptée aux optimisations de géométries, est basée sur l'utilisation de pseudo-potentiels (US-PP : *ultra soft pseudo potentials*) au sein du programme VASP ; la seconde est une méthode “tous électrons” : la méthode de l'onde sphérique augmentée (ASW) qui permettra essentiellement de décrire la structure électronique (densités d'états, structure de bandes d'énergie) ainsi que les propriétés de liaison chimique.

Quant à la notion de géomimétisme, elle est dérivée du biomimétisme[1] et consiste à considérer comme point de départ une structure cristalline connue (pyrite FeS_2, graphite, quartz α, etc.). Dans cette approche, des substitutions sélectives d'espèces chimiques par d'autres sont effectuées dans la structure hôte de manière à obtenir les propriétés souhaitées.

Outre la nouvelle stœchiométrie $C_{11}N_4$ proposée à partir du constat de la perte d'azote des CN_x déposés en couches minces, l'un des résultats majeurs des travaux de M. Mattesini était la proposition d'une stœchiométrie ternaire BC_2N, dont les structures tridimensionnelles annoncées montrent une dureté intermédiaire entre celles du diamant et de BN cubique. Cette stœchiométrie, par ailleurs synthétisée quasi-simultanément à sa proposition théorique [16], conduit à des phases dont les enthalpies de formation sont négatives contrairement à celles des binaires CN_x, ce qui peut faciliter les conditions de synthèse. Ainsi, la proposition de nouveaux ternaires "B :C :N" pourrait être favorable à la synthèse de nouveaux matériaux susceptibles de remplacer le diamant dans ses applications industrielles ce qu'appuient les travaux de certaines équipes américaines [17,18]. C'est cet axe de recherche qui anime la deuxième partie de ce travail, dans laquelle le principe de géomimétisme est mis à profit pour proposer de nouvelles phases bidimensionnelles et tridimensionnelles de carbonitrures ternaires XC_3N_3 (avec en particulier X = B). Les atomes X choisis appartenant aux colonnes III_A et V_A de la classification périodique, la substitution sélective effectuée permettra alors de corréler la structure électronique interne des matériaux proposés à la propriété physique de dureté.

Enfin, à côté des systèmes très covalents conçus pour une utilisation industrielle d'abrasion ou de coupe, des systèmes à anions mixtes, dont les débouchés seraient essentiellement les applications de microélectronique, sont également envisagés. Nos travaux portent sur une nouvelle stœchiométrie de nitrofluorure, SiNF, dont les phases pourraient présenter à la fois des liaisons covalentes (avec N) et ioniques (avec F). Le principe de géomimétisme est alors employé à nouveau pour proposer des structures pour cette nouvelle classe de matériaux, en se basant en particulier sur des phases SiO_2 qui sont isoélectroniques à SiNF (2 O = N + F). L'étude des énergies à l'équilibre de ces phases permet alors de comparer l'influence de la structure électronique interne sur les stabilités relatives.

Ainsi l'objectif de ce travail est de montrer au travers du concept de géomimétisme les possibilités apportées par les approches *ab initio* (*i.e.* au sein de la DFT) permettant d'aboutir à la formulation de nouvelles stœchiométries susceptibles de conduire à des matériaux aux propriétés spécifiques.

1. Méthode qui étudie les modèles de la nature et cherche à les imiter, ou à s'en inspirer pour la conception ou la mise en place de processus et d'outils destinés à résoudre les problèmes humains, par exemple, les cellules solaires, inspirés par une feuille.

1.3 Plan de la thèse

Les premiers chapitres de cette thèse sont consacrés à une présentation de la dureté (chapitre 2), comme propriété mécanique et physico-chimique induite, et des outils numériques basés sur la DFT (chapitre 3). Le chapitre 4 est consacré à l'étude de l'instabilité des carbonitrures déposés par CVD, basée sur des structures modèles CN_2 et C_2N. Dans le chapitre 5, de nouveaux carbonitrures ternaires de formulation XC_3N_3 sont proposés, à la fois comme matériaux potentiellement ultra-durs et comme modèles d'étude pour corréler dureté et structure électronique. Dans le chapitre 6, le principe de géomimétisme est utilisé pour proposer une nouvelle classe de nitrofluorures, SiNF, pour laquelle les stabilités relatives des structures modèles étudiées sont correlées aux structures électroniques. Enfin, des conclusions sont indiquées dans le chapitre 7, au travers de discussions générales pour chaque thématique abordée.

Chapitre 2

La dureté : propriété mécanique liée à la structure chimique

2.1 Dureté : définition

La dureté est définie d'un point de vue mécanique comme la résistance d'un matériau aux déformations qu'on lui impose. Elle est bien sûr à distinguer d'autres concepts désignés par le même terme, par exemple la dureté de la théorie des acides/bases durs et mous de Pearson (notion liée à la polarisabilité des espèces) ou la dureté de l'eau, bien connue des aquariophiles, qui dépend de la concentration en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} (plus une eau est dure, moins elle fait mousser les savons) et est exprimée en degré de dureté [1].

La propriété de dureté mécanique est fortement dépendante de paramètres multiples, comme la pression, la température, la porosité, les impuretés, les dislocations et défauts cristallins. Elle est habituellement correlée à de nombreuses autres propriétés physiques (ionicité, point de fusion, largeur de la bande interdite, énergie de cohésion, etc.) et peut donc être ainsi étudiée indirectement.
La dureté pour un échantillon donné est habituellement déterminée expérimentalement par des méthodes empiriques comme le test de "*scratching*[2]" (échelle de Mohs, voir tableau 2.1) ou d'indentation (test de Vickers, de Rockwell, micro-dureté (Knoop), et autres), en appliquant un poids sur l'échantillon. Les résultats se révèlent très utiles, mais difficiles à interpréter, et sont souvent dépendants de l'échantillon en lui-même et de son état de pureté. Dans les tests de Vickers et de Rockwell, la dureté est estimée par la mesure de l'indentation laissée par une pointe de diamant sous une charge donnée. Ces tests (méthodes irréversibles) sont régulièrement employés expérimentalement pour classer la dureté de composés variés.

Cependant, il faut noter que ces différentes méthodes expérimentales possèdent chacune leurs échelles propres, pour lesquelles les correspondances ne sont pas toujours aisées à établir. Par conséquent, la question de l'unification de ces échelles reste posée, et fait actuellement débat au sein de la communauté scientifique des matériaux ultra-durs

1. Son calcul se fait de la manière suivante : $TH = ([Ca^{2+}]/40,1 + [Mg^{2+}]/24,3)/10^{-4}$, les concentrations étant exprimées en g/mol et la dureté en °f. On pourra se référer au site internet : *http* : *//www.aquariophilie.org/pages/eaux$_t$h.php* par exemple.
2. C'est à dire "éraflure"

Minéraux, ou matériaux synthétiques	Formule	Mohs	Knoop 100 (GPa)
Talc	$Mg_3\left[(OH)_2/Si_4O_{10}\right]$	1	
Nitrure de bore hexagonal†	$BN-h$		0,15-0,30
Gypse	$CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$	2	
Calcite	$CaCO_3$	3	
Fluorine	CaF_2	4	
Apatite	$Ca_5\left[(F,OH)/(PO_4)_3\right]$	5	
Feldspath	$K\left[AlSi_3O_8\right]$	6	
Quartz	SiO_2	7	
Topaze	$Al_2\left[F_2/SiO_4\right]$	8	
Nitrure de silicium β †	Si_3N_4-β		17
Corindon§ - nitrure de titane†	Al_2O_3-TiN	9	21
Carbure de silicium†	SiC		26
Nitrure de silicium α†	Si_3N_4-α		26-35
Carbure de titane†	TiC_x		28
Carbure de bore† - diborure de titane†	B_4C-TiB_2		30
Sous oxydes du bore	B_nO		30-59
Stishovite†	SiO_2		33
Nitrure de bore cubique†	$BN-c$		45
Diamant§	C	10	75-100

[†] Matériau synthétique. [§] Matériau synthétique ou minerai naturel.

TAB. 2.1 – Dureté de minéraux et de céramiques synthétiques selon F. Mohs. Pour les matériaux synthétiques, les valeurs de micro-dureté sont données en unités de l'échelle de Knoop. Les valeurs sont présentées comme compilées par R. Riedel [26]. Les matériaux suivants : C_3N_4 β proposé théoriquement par Liu et Cohen [4], $C_{11}N_4$ α et β, et BC_2N-"III'' proposés par M. Mattesini [12] se classeraient en bas de tableau, pour des valeurs de dureté comprises entre BN-c et le diamant.

et haute pression.

De nombreuses prédictions théoriques sur les matériaux durs ont été faites ces deux dernières décennies en se basant sur l'amplitude du module de compressibilité B_0 [4, 19–23]. Cependant, en 1977, le module de cisaillement G_0, qui définit la résistance à une déformation réversible par un changement de forme, a été pressenti comme facteur plus probant pour la prédiction de la dureté (travaux de A.P. Gerk [24]). Plus récemment, D.M. Teter [25] a démontré que pour une large variété de matériaux, le module de cisaillement est en réalité mieux corrélé à la dureté de Vickers que le module de compressibilité (voir ci-après). La dureté des matériaux cristallins est donc mieux définie en tenant compte de la théorie des dislocations, c'est-à-dire en mesurant la facilité avec laquelle un grand nombre de dislocations sont générées et sont capables de se déplacer à travers le solide en réponse à une sollicitation en cisaillement.

2.2 Résistance mécanique du solide

2.2.1 Mesure de la résistance au changement de volume pour un solide

Module de compressibilité

Le module de compressibilité mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrodynamique externe[3]. La valeur $B(V)$ est liée à la courbure de la fonction $E(V)$:

$$B(V) = -V\frac{\partial P}{\partial V} = V\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \tag{2.1}$$

où V est le volume de la maille unitaire, $E(V)$ est l'énergie par maille unitaire en fonction du volume V, et $P(V)$ est la pression nécessaire pour maintenir la maille unité au volume V. Cependant, tant que les calculs menés peuvent seulement fournir un panel restreint d'énergies $E(V_i)$, la dérivée seconde $(\partial^2 E/\partial V^2)$ doit être approximée. La méthode des moindres carrés, appliquée au lissage de la fonction $E(V)$, est utilisée dans cette thèse sur les trois premiers termes de l'équation d'état de Birch [27] :

$$\begin{aligned} E(V) = E(V_0) &+ \frac{9}{8}V_0 B\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right]^2 \\ &+ \frac{9}{16}B(B'-4)V_0\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right]^3 + \sum_{n=4}^{N}\gamma_n\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right]^n \end{aligned} \tag{2.2}$$

3. On se situe hors du cadre des transitions de phases pour les calculs menés lors des travaux de thèse. En effet, une transition de phase implique un changement des dispositions spatiales des atomes ou groupes d'atomes dans la maille cristalline, et, la variation de volume conduit alors à une relaxation qui n'est plus élastique. Cependant, dans les cas où on approche la transition de phase, on peut "figer" artificiellement une structure cristalline dans son état et imposer le volume.

où E_0, V_0, B et B' sont respectivement l'énergie et le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et le nombre dérivé du module de compressibilité en fonction de la pression. Dans la somme présentée ci-dessus, le symbole γ_n représente les termes de contraction totale [28] et l'ordre de sommation maximal du lissage est symbolisé par l'indice N.
L'équation 2.2 est normalement utilisée en postulant que plus la valeur de B est importante, plus le matériau est dur. L'amplitude de B' est, quant à elle, généralement utilisée pour décrire la variation de la dureté en fonction d'un changemement de pression donné (ΔP).
De nombreuses relations semi-empiriques, comme la relation de tension accentuée finie (*"finite stress-strain"*), ont été proposées pour décrire l'équation appelée **équation d'état** (*"equation of state"* (EOS), cf. [29] et ses références propres). On peut connaître cette EOS pour différentes sortes de matériaux en classant leurs données expérimentales de compressibilité pour des isothermes mesurées. Le type "Birch" d'équation d'état donné ci-dessus est un lissage efficace pour la description des données P, V, T pour une grande variété de solides. On suppose aussi qu'aucune transition de phase ne se produise durant la compression du matériau[3]. Il faut noter que malgré l'existence d'une grande variété d'EOS[4], le calcul de modules de compressibilité effectués dans cette thèse est principalement entreprise au moyen de l'équation de type Birch. De plus, puisqu'une telle fonction de lissage donne de bons résultats pour des systèmes comme le diamant ou les nitrures de bore cubique et hexagonal, elle sera appliquée pour l'investigation de nouvelles phases hypothétiques, ou pour lesquelles il n'existe pas encore de données expérimentales. On ajoutera qu'en procédant ainsi, et en tenant compte des résultats théoriques et expérimentaux précédemment obtenus, il est possible de mener une analyse *homogène* des résultats.

Conditions de mesure théorique de B_0

La mesure théorique du module de compressibilité B_0 est donc faite, comme décrit ci-avant, au moyen d'une EOS. Cependant, il est nécessaire de préciser les conditions d'obtention des coordonnées $(V_i, E(V_i))$ des points de la courbe lissée.
Dans cette thèse, on procède de la manière suivante, une fois la maille optimisée géométriquement (équilibre) :

1. Application d'un coefficient multiplicateur k_i à la matrice de translation décrivant la maille cristalline à l'équilibre. Le volume considéré est alors $V_i = k_i^3\, V_0$.
2. Au volume V_i fixé, la maille est optimisé à nouveau (positions ioniques *et* forme) afin de déterminer l'énergie correspondante à V_i.

Ce deuxième point prend en compte une déformation qui n'est pas forcément élastique (réversible) sur *toute* la plage de déformation imposée, ce qui permet ainsi d'être plus proche des conditions réelles d'utilisation du matériau considéré. Dans ce cas, on a évidemment l'inégalité suivante : $E(V_i) \leq E_{elastique}(V_i)$ pour chaque $V_i \neq V_0$, et le module de compressibilité calculé peut donc être inférieur ou égal à celui obtenu par un calcul "élastique" (voir ci-après).

4. Comme l'EOS de Murnaghan [30], fréquemment utilisée, où l'énergie totale s'exprime de la manière suivante : $E(V) = \frac{B_0 V}{B_0'}\left[\frac{(V_0/V)^{B_0'}}{B_0'-1} + 1\right] + Cte$.

2.2.2 Résistance à une déformation réversible imposée par un changement de forme

Généralités

Dans l'étude des forces mécaniques, l'élasticité des solides (c'est-à-dire la réponse du matériau aux forces appliquées) doit être prise en compte. Les forces sont décrites par des tenseurs appelés tenseurs des contraintes qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent. Les réponses en terme de changements relatifs en dimensions ou en forme sont appelés déformations et sont aussi données par des tenseurs. Le rapport contrainte/déformation est appelé module élastique. Pour de petites contraintes, ce module est constant et le matériau se comporte de manière élastique, et retourne dans les conditions initiales une fois les contraintes supprimées. Pour des contraintes importantes, l'échantillon subit une transformation permanente ou plastique. Quand la force agit sur une seule dimension, la contrainte est appelée compression ; lorsque les forces agissent selon toutes les dimensions, on parle de contrainte hydrostatique (voir fig. 2.1). Pour les contraintes de cisaillement, les forces agissent pour déplacer des plans parallèles du solide ; au niveau microscopique, cela cause le glissement des plans d'atomes les uns par rapport aux autres (c'est en particulier la cause des propriétés de lubrifiant de la variété allotropique graphite du carbone). C'est la manière la plus aisée pour un solide de changer de forme, et la force nécessaire (que traduit la dureté) est fortement dépendante de la présence de défauts cristallins.

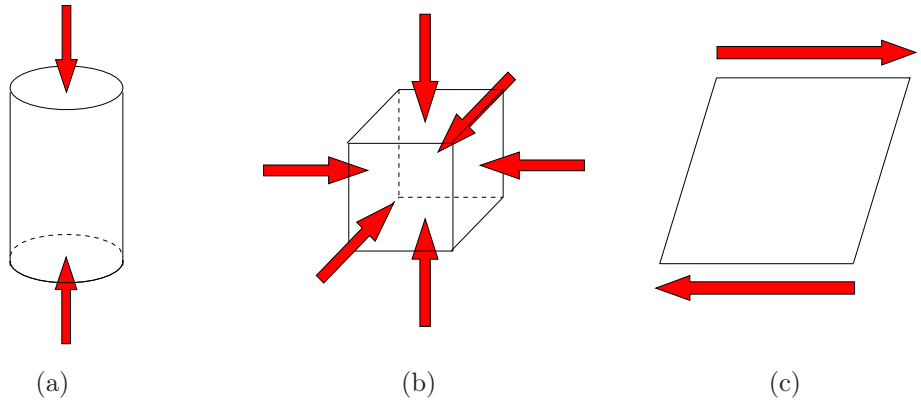


FIG. 2.1 – Schématisation de trois types de contraintes mécaniques. Les forces agissantes sont représentées par les flèches. A gauche (a), une contrainte monodimensionnelle (*compression*). Au centre (b), une contrainte selon toutes les dimensions (ici on n'a représenté que 6 actions), c'est-à-dire *hydrostatique*. Enfin, à droite (c), la contrainte de *cisaillement* : le parallélépipède représenté est en lui-même une indication de la déformation subie par un pavé à cause de ces forces.

Résistance des matériaux cristallins

Comme les matériaux subissent une déformation plastique seulement lorsqu'ils sont soumis à une contrainte de cisaillement, il devient important de soumettre le cristal à des contraintes externes afin d'estimer sa résistance à la déformation (*dureté*). Elle est

proportionnelle pour un cristal *idéal* au module de cisaillement élastique [31,32], alors que dans le cas d'un solide *réel* cette résistance est déterminée par les défauts cristallins (dislocations et/ou défauts ponctuels), et est habituellement plus basse que pour un système idéal. Cependant, la tension de déformation nécessaire pour un mouvement de dislocation (force de Peierls-Nabarro) et celle pour la déformation plastique sont aussi proportionnelles au module de cisaillement élastique du matériau déformé. En 1998, Teter [25], en comparant les duretés de Vickers aux modules de compressibilité et de cisaillement de nombreux solides, a montré que le module de cisaillement des matériaux polycristallins est un meilleur indicateur de dureté que le module de compressibilité (voir figure 2.2).

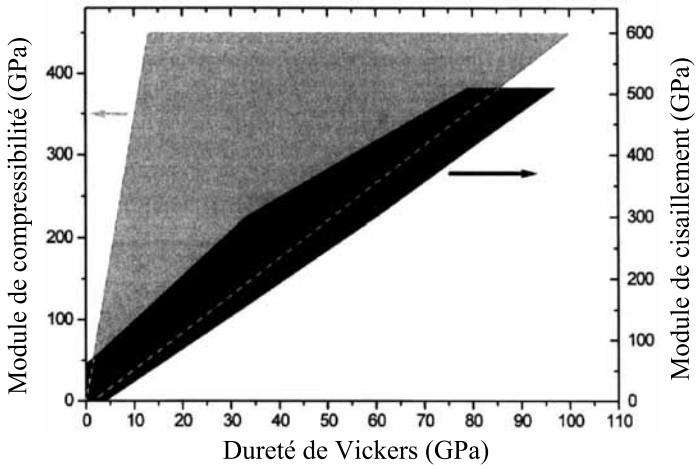


FIG. 2.2 – Répartition de la dureté de Vickers pour des matériaux durs comparée aux modules de compressibilité et de cisaillement, d'après R. Riedel [33].

Les modules de compressibilité expérimentaux peuvent être obtenus à partir de la mesure du volume d'échantillons en fonction de la pression [34], alors que le module d'élasticité d'un cristal simple peut l'être par spectroscopie de Brillouin, par diffusion inélastique des neutrons, par des méthodes ultra-sonores ou par la méthode de Schaefer-Bergman [35]. Une fois connu l'ensemble complet des modules du cristal simple, il est possible d'en extraire les valeurs de B et G pour un matériau polycristallin [36].

Dans cette thèse, la dureté des solides a été étudiée par les calculs des module de compressiblité et du module de cisaillement isotrope, en accord avec les découvertes de Gerk et Teter [24, 25]. L'amplitude de ce dernier peut être exprimée comme une combinaison linéaire d'un ensemble de constantes d'élasticité c_{ij}, et est actuellement considéré comme le meilleur prédicteur de dureté pour les solides. Ces paramètres c_{ij} déterminent la réponse du cristal aux forces externes et fournissent des informations sur les caractéristiques des liaisons entre plans atomiques adjacents, sur le caractère anisotrope des liaisons et sur la stabilité de la structure. Chacune de ces constantes élastiques représente une mesure de la dureté pour un type particulier de déformation de la maille unitaire.

2.2.3 Calcul de propriétés mécaniques.

Rappel sur les formes des tenseurs utilisés.

Les contraintes $[\sigma]$ et les déformations $[\epsilon]$ subies par le cristal sont représentés par les tenseurs suivants :

$$[\epsilon] = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{bmatrix} \text{ et } [\sigma] = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix}$$

Si l'on reste en deçà d'une certaine limite (*la limite élastique*), les déformations subies par un cristal sont réversibles. De plus, pour de faibles déformations, on constate que la quantité de déformation est proportionnelle aux contraintes appliquées. Au niveau microscopique, cela implique que le tenseur des déformations d'un cristal peut être relié au tenseur des contraintes par une loi linéaire (*loi de Hooke*). On définit ainsi un tenseur du quatrième ordre C, dont les composantes c_{ijkl} (i, j, k et l variant de 1 à 3), sont telles que :

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l=1}^{3} c_{ijkl}\epsilon_{kl} \tag{2.3}$$

ou encore S, dont les composantes s_{ijkl} (i, j, k et l variant de 1 à 3), sont telles que :

$$\epsilon_{ij} = \sum_{k,l=1}^{3} s_{ijkl}\sigma_{kl} \tag{2.4}$$

Les c_{ijkl} sont les modules élastiques (habituellement appelés "constantes élastiques", bien qu'en fait variables selon les conditions auxquelles est soumis le solide étudié [37]) et les s_{ijkl} coefficients de déformabilité.

Des considérations de symétries sur les tenseurs de contrainte et de déformation, permettent généralement de se ramener à une matrice 6×6. Les composantes c_{ijkl} et s_{ijkl} deviennent c_{ij} et s_{ij} par la transformation des indices suivante (*notation de Voigt*) :

Tenseur	11	22	33	23	32	13	31	12	21
Matrice	1	2	3	4	4	5	5	6	6

Ainsi, le tenseur des contraintes $[\sigma]$ devient un vecteur $\sigma_{\mathbf{i}}$ tel que :

$$[\sigma] = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \Rightarrow (\sigma) = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix}$$

et le tenseur des déformations devient [5] :

$$[\epsilon] = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{bmatrix} \Rightarrow (\epsilon) = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & \frac{1}{2}\epsilon_6 & \frac{1}{2}\epsilon_5 \\ \frac{1}{2}\epsilon_6 & \epsilon_2 & \frac{1}{2}\epsilon_4 \\ \frac{1}{2}\epsilon_5 & \frac{1}{2}\epsilon_4 & \epsilon_3 \end{pmatrix}$$

5. Cette notation réduite particulière correspond à celle utilisée en ingéniérie mécanique, où ϵ_4 est le changement dû à la déformation dans l'angle "direction 2 - direction 3", etc.

En considérant les équations (2.3) et (2.4), on a les relations suivantes :

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^{6} c_{ij} \left(\sum_{k=1}^{6} s_{kj}\, \sigma_j \right) \quad \text{et} \quad \epsilon_i = \sum_{j=1}^{6} s_{ij} \left(\sum_{k=1}^{6} c_{kj}\, \epsilon_j \right) \tag{2.5}$$

d'où l'on extrait les expressions des constantes élastiques en fonction des coefficients de déformabilité, et inversement (selon la relation $(C) = (S)^{-1}$).

Les matrices (c_{ij}) et (s_{ij}) ont donc, *a priori*, 36 coefficients indépendants. De plus, des considérations de symétrie sur le travail et l'énergie permettent de ramener ce nombre à 21. Enfin, la symétrie même du cristal permet de diminuer encore le nombre de paramètres indépendants (voir tableau 2.2.3).

Expression de la contrainte sur la maille.

Le problème de base lorsqu'il s'agit de calculer les constantes élastiques par des méthodes *ab-initio* n'est pas seulement la demande de schémas de calculs précis pour évaluer l'énergie totale du solide, mais aussi les calculs qui sont nécessaires à l'estimation de l'ensemble (complet) des c_{ij} non-équivalents. Ainsi, lorsque la symétrie du système décroît, le nombre de constantes élastiques indépendantes augmente et un grand nombre de distorsions est obligatoire pour le calcul de l'ensemble complet des c_{ij} [38]. Ces constantes peuvent être déduites de l'application de petites contraintes à la maille à l'équilibre suivie de la détermination des changements résultants dans l'énergie totale.

La contrainte exercée sur la maille, est traduite par la loi $\tilde{\mathbf{R}} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{D}$ où $\mathbf{R}$ est la matrice de translation de la maille initiale, $\mathbf{D}$ est la matrice de distorsion contenant les composantes des contraintes et $\tilde{\mathbf{R}}$ la matrice de translation de la maille résultante. La matrice $\mathbf{D}$ peut également être exprimée de la manière suivante :

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \delta_M$$

où :

$$\delta_M = \begin{pmatrix} \delta_{11} & \delta_{12} & \delta_{13} \\ \delta_{21} & \delta_{22} & \delta_{23} \\ \delta_{31} & \delta_{32} & \delta_{33} \end{pmatrix} \tag{2.6}$$

La matrice δ_M est, pour les calculs menés ici, une matrice symétrique ($\delta_{ij} = \delta_{ji}$). Pour rester en deçà de la limite élastique du cristal, seules des petites déformations de la maille doivent être appliquées (on reste alors dans une limite de contraintes de $\pm$ 1,5 %).

Expression de l'énergie de la maille contrainte.

L'énergie interne d'un cristal contraint, fonction de son volume et de la contrainte appliquée : E(V, δ), peut être exprimée par un développement de Taylor à l'ordre n en

SYMETRIE		COEFFICIENTS ($\forall\ (i,j),\ a_{ij} = a_{ji}$.)
Triclinique	(21)	$\forall\ (i,j)\ a_{ij} \neq 0$
Monoclinique	(13)	$\forall\ i\ a_{ii} \neq 0;\ a_{13} \neq 0;\ a_{23} \neq 0;\ a_{12} \neq 0$ Si axe diade $\parallel x_2$ (orientation standard) : $a_{15} \neq 0;\ a_{25} \neq 0;\ a_{35} \neq 0;\ a_{46} \neq 0$ Si axe diade $\parallel x_3$: $a_{16} \neq 0;\ a_{26} \neq 0;\ a_{36} \neq 0;\ a_{45} \neq 0$
Orthorombique	(9)	$\forall\ i\ a_{ii} \neq 0;\ a_{13} \neq 0;\ a_{23} \neq 0;\ a_{12} \neq 0$
Quadratique	(7)	Classes 4, $\bar{4}$, $4/m$ $a_{11} = a_{22};\ a_{33} \neq 0;\ a_{44} = a_{55};\ a_{66} \neq 0;\ a_{13} = a_{23};\ a_{12} \neq 0;$ $a_{16} = -a_{26}$
	(6)	Classes $4mm$, $\bar{4}2m$ [†], 422, $4/mmm$ $a_{11} = a_{22};\ a_{33} \neq 0;\ a_{44} = a_{55};\ a_{66} \neq 0;\ a_{13} = a_{23};\ a_{12} \neq 0$
Trigonale	(7)	Classes 3, $\bar{3}$ $a_{11} = a_{22};\ a_{33} \neq 0;\ a_{44} = a_{55};\ a_{66} = \mathbf{x};\ a_{13} = a_{23};\ a_{12} \neq 0;$ $a_{14} = -a_{24};\ a_{56} = \mathbf{y} \cdot a_{24};\ a_{15} = -a_{25};\ a_{46} = \mathbf{y} \cdot a_{15}$
	(6)	Classes 32, $\bar{3}m$, $3m$ $a_{11} = a_{22};\ a_{33} \neq 0;\ a_{44} = a_{55};\ a_{66} = \mathbf{x};\ a_{13} = a_{23};\ a_{12} \neq 0;$ $a_{14} = -a_{24};\ a_{56} = \mathbf{y} \cdot a_{24}$
Hexagonale	(5)	$a_{11} = a_{22};\ a_{33} \neq 0;\ a_{44} = a_{55};\ a_{66} = \mathbf{x};\ a_{13} = a_{23};\ a_{12} \neq 0$
Cubique	(3)	$a_{11} = a_{22} = a_{33};\ a_{12} = a_{13} = a_{23};\ a_{44} = a_{55} = a_{66}$
Isotropique	(2)	$a_{11} = a_{22} = a_{33};\ a_{12} = a_{13} = a_{23};\ a_{44} = a_{55} = a_{66} = \mathbf{x}$

Le nombre des coefficients indépendants est indiquée entre parenthèses.
Les coefficients sont notés a_{ij}. Les coefficients non indiqués sont nuls.
$\mathbf{x}$ est égal, pour (c_{ij}), à $\frac{1}{2}\ (c_{11} - c_{12})$, et pour (s_{ij}), à $2\ (s_{11} - s_{12})$.
$\mathbf{y}$ est égal, pour (c_{ij}), à 1, et pour (s_{ij}), à 2.
[†] La même matrice est valable pour les deux orientations possibles de la classe $\bar{4}2m$ ($\mathbf{2} \parallel x_2$ et $m \perp x_1$), l'addition d'un centre de symétrie rendant les deux orientations non distingables entre elles.

TAB. 2.2 – Coefficients des matrices de contraintes (c_{ij}) et de déformations (s_{ij}), d'après J.F. Nye [38].

fonction des puissances n-ièmes la variable δ, en considérant sa valeur initiale (*i.e.* en statique, non contraint) E(V_0, 0), soit :

$$E(V,\delta) = E(V_0,0) + V_0 \left(\sum_{i=1}^{i=6} \tau_i \, \delta_i \right) + V_0 \left(\sum_{k=2}^{k=n} \sum_{i_1,\ldots,i_k} \frac{1}{k!} \, c_{i_1 \cdots i_k} \delta_{i_1} \cdots \delta_{i_k} \right) \tag{2.7}$$

Dans cette équation, V correspond au volume contraint de la maille, V_0 à son volume initial, τ_i à un élément du tenseur des contraintes appliquées, $c_{i_1 \cdots i_k}$ à la constante élastique d'ordre k du cristal non contraint, dans la notation de Voigt. De plus, les composantes des contraintes appliquées sont telles que pour k = 1, 2 ou 3, $\delta_k = \delta_{ij}$ et que pour k = 4, 5 ou 6, $\delta_k = 2\ \delta_{ij}$.

Expression du module de cisaillement isotrope.

Il existe deux méthodes pour le calcul du module de cisaillement isotrope G_{iso} pour un matériau monophasique, polycristallin et statistiquement isotrope, définies par Voigt en 1928 [39] et Reuss en 1929 [40].
La méthode de Voigt (employée ici préférentiellement) correspond à l'application d'une contrainte uniforme (ϵ) sur la maille, et donne le module de cisaillement comme fonction des constantes élastiques :

$$G_V = \frac{1}{15} \left[(c_{11} + c_{22} + c_{33}) - (c_{23} + c_{13} + c_{12}) + 3\,(c_{44} + c_{55} + c_{66}) \right] \tag{2.8}$$

La méthode de Reuss correspond à l'aplication d'une déformation uniforme (σ) de la maille, et donne le module de cisaillement comme fonction des coefficients de déformabilité :

$$\frac{1}{G_R} = \frac{1}{15} \left[4\,(s_{11} + s_{22} + s_{33}) - 4\,(s_{23} + s_{13} + s_{12}) + 3\,(s_{44} + s_{55} + s_{66}) \right] \tag{2.9}$$

Il est à noter que sur des considérations énergétiques, Hill [41] a montré que ces deux modules *élastiques* représentent les limites extrêmes (respectivement un maximum pour G_V et un minimum pour G_R) des valeurs réelles des constantes polycristallines. La valeur réelle peut être approximée par la moyenne de Hill : $G_H = (G_V + G_R)/2$.
Il est ainsi possible d'estimer un module de cisaillement pour un matériau monophasique, polycristallin[6] et statistiquement isotrope. Les propriétés calculées à l'échelle de la maille cristalline (nanoscopique) sont alors transposables pour des échelles plus importantes (microscopique). On rappelle que ce module est une indication fiable de la dureté [24,25].

Exemple du système cubique. Pour évaluer les valeurs des constantes élastiques non équivalentes, on applique différents cisaillements à une maille afin de décrire la variation d'énergie. Ces variations peuvent être effectuées à volume constant ([42,43], par exemple), le déterminant de la matrice **D** étant égal à 1 pour tout cisaillement. Les valeurs sont ensuite déduites, directement ou indirectement (couplage), par lissage de la courbe $E(\delta)$

6. En général, un monocristal est plus difficile à préparer qu'un matériau polycristallin. En conséquent, la plupart des modules élastiques expérimentaux disponibles dans la littérature sont des références d'échantillons polycristallins.

obtenue à l'ordre 2 (ou supérieur).
Pour déterminer c_{11}, on considère le cisaillement suivant, formalisé par la matrice $\mathbf{D_1}$:

$$\mathbf{D_1} = \begin{pmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Le coefficient du terme d'ordre 2 est : $V_0\, c_{11}/2$
La constante c_{12} étant couplée à c_{11}, on utilise une matrice $\mathbf{D_2}$ de la forme suivante :

$$\mathbf{D_2} = \begin{pmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1\pm\delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Le coefficient du terme d'ordre 2 est : $V_0\,(c_{11} \pm c_{12})$.
Enfin, la détermination de la constante élastique c_{44} s'effectue en utilisant la matrice $\mathbf{D_3}$:

$$\mathbf{D_3} = \begin{pmatrix} 1 & \delta & 0 \\ \delta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Le coefficient du terme d'ordre 2 est : $2V_0\, c_{44}$.
Ces trois cisaillements permettent donc d'obtenir les constantes élastiques c_{11}, c_{12} et c_{44} indépendantes d'un cristal cubique, et par là le module de cisaillement de Voigt (ici $G_V = (c_{11} - c_{12} + 3\, c_{44})/5$, par simplification de l'équation 2.8), entre autres.

Autres constantes mécaniques.

En plus du module de cisaillement, il est possible de calculer d'autres constantes mécaniques (*élastiques*) à partir de la détermination des constantes élastiques. Le tableau 2.2.3 regroupe certaines d'entre elles.

Stabilité mécanique du cristal

La considération de la stabilité *mécanique* de la maille cristalline a été originellement formulée par M. Born et K. Huang [44, 45], qui ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en puissances dans la contrainte imposée et en imposant la convexité de l'énergie, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques (C) soit positivement définie (*critère de Born*). Une matrice est positivement définie si les déterminants des matrices d'ordres successifs qui la composent sont tous positifs. Ainsi, pour un exemple simple comme la maille cubique, on peut écrire les conditions suivantes : $c_{11} - c_{12} > 0, \quad c_{11} > 0, \quad c_{44} > 0, \quad (c_{11} + 2\, c_{12}) > 0.$

Constante	Expression
Module de compressibilité (Voigt) [39]	$B_V = \frac{1}{9}(c_{11}+c_{22}+c_{33}) + \frac{2}{9}(c_{12}+c_{13}+c_{23})$
Module de compressibilité (Reuss) [40]	$B_R^{-1} = (s_{11}+s_{22}+s_{33}) + 2\,(s_{12}+s_{13}+s_{23})$
Module de compressibilité (Hill) [41]	$B_H = (B_V+B_R)/2$
Module d'Young	$E = (9BG)/(3B+G)$
Quotient de Poisson	$\nu = (3B-2G)/(2(3B+G))$
Vitesse de propagation du son (longitudinale)	$C_L = [(B+(4/3)G)/\rho]^{1/2}$
Vitesse de propagation du son (transversale)	$C_T = [G/\rho]^{1/2}$
Vitesse de propagation du son (moyenne)	$C_M = \left[\left(\frac{2}{C_T^3}\right)+\left(\frac{1}{C_L^3}\right)\right]^{-1/3}$

TAB. 2.3 – Quelques constantes mécaniques calculables à partir des constantes élastiques et/ou mesurables. Les expressions des modules de compressibilité sont soumis aux mêmes remarques que les modules de cisaillement. D'autres constantes sont aussi calculables à partir des constantes élastiques, mettant en particulier en avant la notion d'anisotropie cristalline.

2.3 Dureté, covalence et structure cristalline

2.3.1 Les premières propositions théoriques : Les carbonitrures comme matériaux ultra-durs

L'approche de Cohen

En 1985, M.L. Cohen [21] a proposé une relation empirique entre le module de compressibilité B et les solides cristallins des éléments des colonnes II_A, III_A, IV_A, V_A et VI_A de la classification périodique. Il a procédé ainsi : dans le modèle du gaz d'électrons libres (cas des métaux), B (en GPa) est lié à l'énergie de Fermi E_F et à la concentration en électrons n de la manière suivante :

$$B = \frac{2}{3}\,nE_F \tag{2.10}$$

En utilisant comme point de départ le modèle de Phillips-Van Vechten [46], il est possible d'étendre cette expression de B aux semi-conducteurs. La géométrie des liaisons covalentes est grossièrement représentée par un volume cylindrique de volume $\sim \pi(2a_B)^2 d$, où a_B est le rayon de Bohr et d, exprimé en angströms, la longueur du cylindre. En utilisant cette approximation, on obtient :

$$B = 45,6\,E_h d^{-1} \tag{2.11}$$

dans laquelle E_h, exprimée en électrons-volts, représente la contribution homopolaire pour la bande interdite optique, E_g ($E_g^2 = E_h^2 + E_{ionique}^2$). En utilisant l'échelle de Phillips ($E_h \propto d^{-2,5}$) pour exprimer la dépendance de E_h à d pour les composés tétravalents à huit éléctrons de valence par paire d'atomes, on a :

$$B = 1761\,d^{-3,5} \tag{2.12}$$

où d, distance entre plus proches voisins, est exprimé encore une fois en Å et B en GPa. L'introduction du paramètre d'ionicité λ permet de considérer le caractère ionique de la liaison :

$$B = (1971 - 220\,\lambda)\,d^{-3,5}. \tag{2.13}$$

Cette relation empirique est adéquate pour les semi-conducteurs des groupes IV_A ($\lambda = 0$), III_A-V_A ($\lambda = 1$) et II_A-VI_A ($\lambda = 2$). Alors, pour tenir compte d'un nombre de coordination différent de 4 (*pour un site tétrahédrique*), M.L. Cohen a introduit la variable N_c qui représente le nombre de coordination moyen. La formulation finale de l'équation se présente sous la forme :

$$B = \frac{N_c}{4}\,(1971 - 220\,\lambda)\,d^{-3,5}. \tag{2.14}$$

Cette équation permet de donner une valeur précise de B pour le diamant et pour les semi-conducteurs à structure zinc-blende. La compressibilité volumique B augmente avec la décroissance de d et de λ : les matériaux les plus durs sont ceux qui présentent les liaisons les plus fortes et l'ionicité la plus basse. Le diamant présente ces caractéristiques. En effet, ses paramètres sont : $N_c = 4$, $\lambda = 0$ et $d = 1,54$ Å. La valeur du module de compressibilité B du diamant calculée à partir de l'équation 2.14 est de 435 GPa, proche de la valeur expérimentale de 443 GPa. Dans le cas des nitrures de carbone de formule C_3N_4, le nombre de coordination moyen N_c est de 24/7 [7], ce qui est moins élevé que pour le diamant, 4. Si on tient compte de la faible différence d'électronégativité entre le carbone et l'azote, on postulera que la liaison ionique C-N est faiblement ionique avec $\lambda = 1/2$. A partir des valeurs des rayons covalents ($r_C = 0,77$Å et $r_N = 0,75$Å), on définit la longueur de la liaison C-N comme étant de 1,52 Å. En utilisant l'équation 2.14, on obtient une valeur du module de compressibilité B de 430 GPa. Par conséquent, les carbonitrures de formule C_3N_4 devraient posséder un module de compressibilité comparable à celui du diamant.
Ce fut la première indication théorique de la possibilité de découverte de nouvelles classes prometteuses de matériaux durs basés sur le carbone. En particulier, la valeur importante du module de compressibilité calculée par la simple relation empirique de M.L. Cohen a été suffisante pour induire dans le milieu des années 1980 un intérêt scientifique considérable qui, actuellement, n'a toujours pas disparu.

Approche de Sung et Sung

En 1996, C.-M. Sung et M. Sung publient une nouvelle expression du module de compressibilité B_0 (exprimé en kb) [19] établie a partir d'une régression linéaire effectuée sur 24 semi-conducteurs des colonnes III_A, IV_A et V_A similaires au diamant. Cette équation se présente sous la forme suivante :

$$ln(B_0) = 9,75P^{-0,0448}D^{-0,423}C^{0,0462} \tag{2.15}$$

7. Le carbone possède 4 électrons de valence ([He]$2s^2 2p^2$) et peut former une liaison covalente avec 4 atomes d'azote, alors que l'azote possède 5 électrons de valence ([He]$2s^2 2p^3$) et peut seulement former un lien covalent avec 3 atomes de carbone. On a donc pour cette raison $N_c = \frac{(3\cdot 4)+(4\cdot 3)}{(3+4)}$ dans la stoechiométrie C_3N_4.

dans laquelle P correspond au numéro atomique moyen des constituants, D à la distance interatomique moyenne. Le paramètre C est égal à 4-Δp/2, où Δp est la différence entre le nombre d'électrons dans les orbitales p des atomes liants. Bien que montrant une excellente corrélation aux résultats expérimentaux (écart de l'ordre de 1,8 %), elle reste cependant moins utilisée car moins pratique.

2.3.2 Approche physico-chimique

On a vu précédemment que la dureté était fonction de plusieurs paramètres externes et internes du matériau considéré. Le plus important est, bien entendu, sa structure physico-chimique, c'est à dire sa composition chimique et le positionnement spatial de ses atomes les uns par rapport aux autres. Ainsi, puisque les matériaux les plus durs sont le diamant, le nitrure de bore cubique (BN-c), et les carbures de bore ($B_{13}C_2$-$B_{12}C_3$), il est naturel, pour trouver des matériaux aux propriétés voisines, de chercher dans l'ensemble des compositions chimiques et structures similaires. Cette étude devra aussi prendre en compte les structures physico-chimiques pouvant être utilisées comme précurseurs pour la synthèse des matériaux désirés.

Les approches préliminaires

La conception d'un matériau impose, par essence, la définition des propriétés que l'on attend de lui. Dans le cas général des carbonitrures, la propriété principale demandée est la dureté. Cela implique par conséquent le choix de composés présentant cette caractéristique, ou pouvant être un précurseur pour un matériau dur. Le matériau naturel ou synthétique le plus dur est actuellement le diamant, variété métastable du carbone (voir tableau 2.1). Ses divers paramètres (longueurs des liaisons, structure de la maille, taux d'occupation de l'espace, etc. voir annexe D) fournissent les bases conceptuelles pour l'étude de matériaux plausibles. Le principe de géomimétisme est alors employé afin de proposer des solutions. De même, des structures telles que celle du graphite ou de la variété hexagonale du diamant (*lonsdaléite*, voir annexe D) sont utilisées comme bases pour la détermination de précurseurs potentiels ou structures "abouties".

Thermodynamique générale Des considérations de thermodynamique générale permettent, dans un premier temps[8] de faire un choix sur les phases solides les plus stables aux conditions de température et de pression envisagées. Ainsi, on a pour le carbone le diagramme de phase (simplifié) 2.3.

La variété stable du carbone dans des conditions normales de température et de pression est le graphite. Cependant, dans une prospection de matériaux ultra-durs, le graphite peut seulement être pris en compte comme un modèle de précurseur. En effet, la recherche strictement thermodynamique d'une structure-solution ne tient pas compte de la donnée cinétique. Les variétés allotropiques diamant et lonsdaléite sont des matériaux durs instables d'un point de vue thermodynamique, mais dont la cinétique de dégradation est extrêmement faible. Il convient dès lors de proposer des solutions tenant compte de ce paramètre, *du point de vue structural*.

8. C'est-à-dire sans considération de métastabilité due à la cinétique.

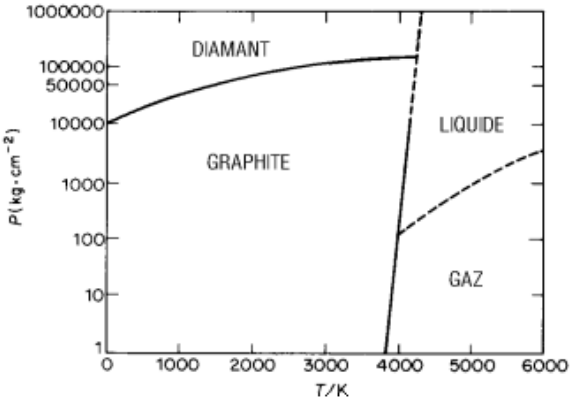


FIG. 2.3 – Diagramme de phase simplifié du carbone.

Choix des atomes : les éléments légers La dureté étant une propriété physique induite définie par la résistance du matériau à une déformation imposée, elle est augmentée lorsque la mobilité des unités constitutives (*i.e.* des atomes pour un cristal) est réduite. Dans le cas du cristal donc, cette remarque oriente immédiatement le choix de la formulation vers des éléments pouvant se lier fortement les uns aux autres, c'est-à-dire pouvant former des liaisons covalentes. Ces éléments se situent essentiellement dans les colonnes III_A, IV_A, V_A et VI_A de la classification périodique. De plus, plus les éléments sont légers (Z bas), plus leurs rayons covalents sont courts, et donc moins les éléments sont mobiles les uns par rapport aux autres. Idéalement, les éléments considérés sont donc le bore, le carbone, l'azote et l'oxygène.

Cependant, les liaisons covalentes seules ne suffisent pas à assurer la dureté d'un matériau. En effet, l'existence de plans cristallins (comme dans le graphite, ou encore AlB_2 ω) non reliés favorise les déformations par cisaillements. A cet effet, les éléments choisis seront susceptibles de former des liaisons dans trois directions différentes et non coplanaires de l'espace (hybridation sp^3) : B, C et N seront donc préférés.

L'approche isoélectronique

L'une des approches possibles est celle qu'à utilisée M. Mattesini lors de ses travaux de thèse [12]. En se restreignant au ternaire B/C/N, sa recherche a été guidée par le principe d'*isoélectronicité au carbone*.
Ce principe consiste à "maintenir" un nombre d'atomes par unité formulaire dont le nombre d'électrons de valence est un multiple entier de celui de l'unité formulaire d'une variété cristalline du carbone, soit : $4n$, avec $n \in \mathbb{N}^*$.
En effet, le placement aléatoire d'atomes sur le canevas défini par une structure (graphite par exemple) peut générer une structure électronique instable, due à un apport supplémentaire d'électrons qui se placent dans des bandes d'énergie électroniques défavorables. Cependant, si les composants définissent une stoechiométrie isoélectronique au carbone, on peut espérer que sa stabilité et sa structure électronique soient peu modifiées. Par exemple, la stoechiométrie C_3N_4 possède 32 électrons par unité formulaire si l'on inclut les états 2s : ainsi, la distribution de ces électrons sur huit sites donne quatre électrons par site, ce qui est isoélectronique au carbone. Le huitième site est donc vacant ($C_3\square_1N_4$). En

effet, on a : B_4N_4 (32 électrons) $\rightarrow C_3\square_1N_4$ (32 électrons) quand on passe du boronitrure BN au carbonitrure C_3N_4 selon l'égalité électronique : 3 C + $\square$ (3 $\times$ 4 e^-) = 4 B (4 $\times$ 3 e^-). On peut également considérer l'équation suivante (passage du diamant à C_3N_4) : C_8 (32 électrons) $\rightarrow C_3\square_1N_4$ (32 électrons) selon l'égalité électronique : 5 C (5 $\times$ 4 e^-) = $\square$ + 4 N (4 $\times$ 5 e^-). La présence de cette lacune atomique permet, pour la phase graphitique de C_3N_4, aux électrons non engagés dans une liaison chimique des atomes d'azote de se placer dans le trou ainsi créé.

La formule définissant l'isoélectronicité au carbone est, dans le cas général :

$$m.Z_V(C) + \sum_{i=1} n_i Z_V(X_i) = 4n \tag{2.16}$$

avec : $n \in \mathbb{N}^*$, $Z_V(X_i)$ le nombre d'électrons de valence de l'élément X_i (différent de C), m et les n_i, les indices de l'unité formulaire. En se restreignant au ternaire B C N précédemment évoqué, on obtient la formule d'isoélectronicité suivante pour une unité formulaire $B_pC_mN_l$:

$$p.Z_V(B) + m.Z_V(C) + l.Z_V(N) = 4n \tag{2.17}$$

avec : $n \in \mathbb{N}$, $\{p, m, l\} \in \mathbb{N}^3$, et $Z_V(B), Z_V(C)$ et $Z_V(N)$ les états de valence atomiques (2s et 2p) du bore, du carbone et de l'azote respectivement. Cette condition peut être simplifiée en : $\{|l - p| = 4n, \{l, m, n, p\} \in \mathbb{N}^4\}$, avec les notations précédentes.
S'ajoutant aux variétés allotropiques du carbone, les composés comme le nitrure de bore BN, les nitrures de carbone C_3N_4 et $C_{11}N_4$, le boronitrure de carbone BC_2N (synthétisé par V.L. Solozhenko et ses collaborateurs [16]) et le boronitrure de carbone BC_4N présenté expérimentalement par Y. Zhao *et al.* [47] sont donc des matériaux respectant les règles définissant l'isoélectronicité au carbone. On présente dans la figure 2.4 différentes stoechiométries de matériaux durs ou ultra-durs, en distinguant ceux qui présentent la propriété d'isoélectronicité au carbone.

On notera que la formule 2.17 peut être étendue aux autres éléments des colonnes III_A, IV_A et V_A, si l'on considère les *mêmes* valences[9]. En effet, les substitutions suivantes : B $\rightarrow$ Al ([Ne] $3s^2$ $3p^1$), B $\rightarrow$ Ga ([Ar] $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^1$, les électrons d étant considérés comme "de coeur"), C $\rightarrow$ Si ([Ne] $3s^2$ $3p^2$), N $\rightarrow$ P ([Ne] $3s^2$ $3p^3$) ou N $\rightarrow$ As ([Ar] $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^3$, les électrons d étant considérés comme "de coeur") ne changent pas la formule d'isoélectronicité au carbone (2.17).

9. *i.e.* les mêmes électrons de valence, des composés comme le phosphore pouvant être pentavalent comme dans H_3PO_4.

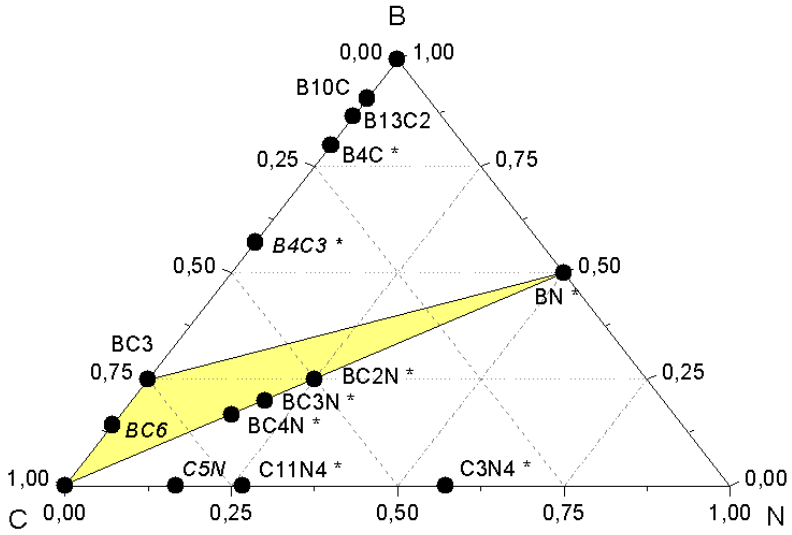


FIG. 2.4 – Diagramme de compositions dans le ternaire B C N indiquant différentes stoechiométries (potentiellement ou réellement) “dures”. Les stoechiométries marquées d’un astérisque sont isoélectroniques au carbone. Les stoechiométries indiqués en italique n’ont pas été synthétisés à ce jour. La zone colorée du diagramme comprise dans le triangle C - BN - BC_3 correspond à de nombreux composés (non détaillés) obtenus par CVD, selon diverses conditions de température, pression, proportion entre gaz précurseurs (cf. [48]), ou par compression dynamique (cf. [49]).

Chapitre 3

Outils numériques

3.1 La DFT, base numérique

3.1.1 Introduction

La physique de la matière condensée et les sciences des matériaux sont intimement liées à la compréhension et à l'exploitation des systèmes d'électrons et de noyaux en interaction. En principe, toutes les propriétés des matériaux peuvent être répertoriées si l'on dispose d'outils de calcul efficaces pour la résolution de ce problème de mécanique quantique. En fait, la connaissance des propriétés électroniques permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques structurales, mécaniques, électriques, vibrationnelles, thermiques et optiques. Cependant, les électrons et noyaux qui composent les matériaux constituent un système à corps multiples en fortes interactions, ce qui fait que la résolution directe de l'équation de Schödinger est impossible. Ainsi, selon l'expression employée par P.A.M. Dirac en 1929 [50], "tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation les plus précises possible".
Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (électronique), et la démonstration de la tractabilité et de la précision de l'approximation locale de la densité (LDA) représentent un appui essentiel pour la physique de la matière condensée. La DFT de Hohenberg et Kohn [51] a intégré la LDA, dont les premiers développements et applications sont dus à Slater [52] et à ses collègues [53]. Les premiers calculs quantiques basés sur la LDA sont devenus un des outils théoriques les plus communément utilisés en science des matériaux. Il faut néanmoins noter que la contribution effective de la LDA est restée limitée jusqu'à la fin des années 1970 quand de nombreux travaux ont démontré sa pertinence et sa précision dans la détermination des propriétés des solides [54–57]. Bien qu'il y ait eu un débat important sur le fait de savoir pourquoi l'approximation de la densité locale devrait, ou ne devrait pas, être précise, il n'y a cependant pas de doutes quant au fait que les arguments les plus convaincants proviennent de la confrontation directe entre la prédiction théorique par les calculs LDA et l'expérience : la LDA a remporté de grands succès ces dernières décennies, dans la description des propriétés des matériaux. On notera toutefois qu'il existe des cas pour lesquels l'approche LDA ne produit pas de résultats suffisamment précis. Cela peut être le cas quand les différences pour l'énergie totale, qui sont habituellement appropriées pour le calcul des propriétés structurales, doivent être estimées très précisément. De petites imprécisions peuvent avoir alors des effets catas-

trophiques. La LDA souffre généralement de défauts plus ou moins connus, et il y a eu dans la dernière décennie de nombreux essais pour aller au-delà de cette approximation en incluant les conséquences des variations de densité électronique.
Actuellement, l'amélioration des schémas théoriques et le développement rapide des moyens de calcul ont permis l'étude de nombreux systèmes par les méthodes de DFT. On présente ci-après *de manière brève* les concepts de base de cette théorie. Le lecteur qui désire de plus amples développements sur la DFT se reportera aux annexes A (*le problème monoélectronique*) et B (*la DFT*).

3.1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la densité fonctionnelle est basée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn, qui stipulent que l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction non spin-polarisés sous l'influence d'un potentiel externe est donnée de manière exacte par une fonctionnelle[1] de la densité électronique à l'état fondamental (*théorèmes 1 et 2, voir annexe A ou B*) : $E = E[\rho]$. Ils ont demontré que la véritable densité de l'état fondamental est celle qui minimise $E[\rho]$ et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctions de cette densité électronique de l'état fondamental. On peut aussi étendre ces propriétés à un système polarisé à la condition expresse que E devienne une fonctionnelle des deux états de spin : $E[\rho] \Rightarrow E[\rho\uparrow, \rho\downarrow]$.
Cependant, les théorèmes Hohenberg-Kohn ne donnent aucune indication quant à la forme de la fonctionnelle densité $E[\rho]$, ce qui implique que l'utilité de la DFT est dépendante de la découverte d'approximations suffisamment "exactes". Pour y parvenir, la fonctionnelle inconnue $E[\rho]$ est réécrite comme la somme de l'énergie totale de Hartree et de l'énergie d'échange-corrélation (voir plus particulièrement A.2.2 et suivants), c'est-à-dire :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{ei}[\rho] + E_{ii}[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho], \tag{3.1}$$

où $T_s[\rho]$ est le terme d'énergie cinétique de la particule seule, $E_{ei}[\rho]$ le terme d'interaction électrons-noyaux, $E_{ii}[\rho]$ le terme d'interaction entre noyaux et $E_H[\rho]$ est la composante d'Hartree de l'énergie d'interaction entre électrons. Dans la LDA, E_{xc} est décrite par l'équation suivante :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}, \tag{3.2}$$

dans laquelle on introduit une approximation par une fonction locale de la densité, qui est habituellement celle de l'énergie du gaz d'électrons uniforme. Il existe plusieurs autres méthodes, issues de la LDA, qui lui apportent des améliorations.
L'apport le plus simple est l'introduction des polarisations de spin dans l'équation (3.2) (LSDA, voir B.4), en modifiant la fonctionnelle de la densité pour prendre en compte les deux états de spin possible. Il existe des développements ultérieurs comme l'approximation du gradient généralisé (GGA) (*cf.* B.5) et l'approximation par densité pondérée (WDA). La GGA est basée sur le remplacement dans l'équation (B.14) de la fonction $\epsilon_{xc}(\rho)$ par une fonction locale doublement paramétrée par la densité et l'amplitude de son gradient : $\epsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|)$. On espère ainsi une meilleur description du système par cet apport

1. Une fonctionnelle est une fonction de fonction. L'une des fonctionnelles les plus courament utilisées est la transformée de Fourier dans le traiitement du signal.

d'information supplémentaire [58–60]. De nombreuses paramétrisations de la fonctionnelle GGA ont été proposées et testées pour une large gamme de matériaux [60]. La GGA améliore de manière significative la description des états fondamentaux des atomes légers, molécules et solides (*voir tableau B.1*) et donne généralement des paramètres de maille à l'équilibre et des bandes interdites plus importants que la LDA.
La WDA est une approche plus "sophistiquée" qui intègre une véritable information non-locale par l'utilisation d'intégrales coulombiennes de la densité comprennant les trous du modèle d'échange corrélation [61–63]. Elle améliore de manière importante les énergies atomiques ainsi que, pour les structures diamant du silicium et du germanium, le rendu des propriétés de compressibilité. Cependant, la mise en oeuvre de la WDA nécessite des moyens plus importants que pour les calculs dans la LDA ou la GGA, et, en conséquent, peu d'études WDA sur les solides ont été menées.

Si l'on se réfère aux travaux de Kohn et Sham [15], la densité électronique d'un ensemble peut s'écrire comme une somme de densités de particules simples (on pourra voir, pour de plus amples détails, l'annexe A). Il en découle les équations dites de Kohn et Sham (équations A.34 et A.32).
Dans le cadre de ces travaux de thèse, le calcul requière les solutions auto-cohérentes des équations A.32 [2] et A.36. Cela signifie qu'une certaine densité doit être trouvée, dont le potentiel correspondant, quand il est introduit dans des équations de type Schrödinger, donne des orbitales qui peuvent le reproduire. Pour cette raison et en utilisant la DFT, au lieu de devoir traiter un problème de la résolution d'une équation de Schrödinger multi-corps, on a à faire avec une tâche plus simple qu'est la résolution auto-cohérente d'un ensemble d'équations à un corps. Dans les solides, l'utilisation du théorème de Bloch permet d'ajouter un niveau supplémentaire de simplification des calculs DFT en appliquant à la densité de charge et à l'hamiltonien de Kohn-Sham pour un corps simple la périodicité du réseau cristallin [159], comme illustré ci-après (*figure 3.1*). Ainsi, les orbitales Kohn-Sham, avec des moments de Bloch différents, sont couplées indirectement au travers d'un potentiel dépendant de la densité.

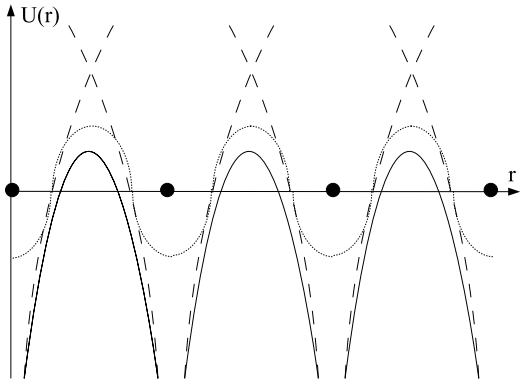


FIG. 3.1 – Potentiel cristallin typique (U(r)), tracé le long d'une ligne d'atomes et sur une ligne médiane à deux plans d'atomes. Les points noirs représentent les positions d'équilibre des ions, les courbes continues les potentiels le long des rangées d'atomes, les courbes pointillées les potentiels le long d'une ligne entre les plans d'atomes et les courbes hachurées les potentiels d'atomes isolés.

2. Equation que l'on prendra sous la forme suivante tout au long de ce chapitre : $(T(\mathbf{r}) + V_{ei}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}))\,\varphi(\mathbf{r}) = \epsilon_i(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r})$

Par conséquent, dans les calculs s'appuyant sur la DFT, les équations Kohn-Sham à une seule particule (soit l'électron accompagné de son trou d'échange-corrélation) peuvent être résolues séparement sur une grille de points **k**. Celle-ci est obtenue par la construction d'un maillage dans la représentation irréductible de la (première) zone de Brillouin. Les orbitales qui en résultent peuvent être alors utilisées pour construire la densité de charges.

L'apport majeur d'une approche effectuée au sein de la DFT est donc le traitement de l'énergie, et des quantités qui en dérivent, en tant que fonctionnelles de la densité électronique. Cette dernière est dépendante des trois coordonnées spatiales (x y z), et éventuellement des spins.

3.1.3 Equations de Kohn et Sham pour une particule

En fonction des représentations qui sont utilisées pour décrire la densité, le potentiel et les orbitales Kohn-Sham, on peut créer une classification des méthodes de description de la structure électronique basées sur la DFT. Ainsi, on effectue de nombreux choix dans le but de minimiser le coût en temps machine et humain, tout en maintenant un niveau de précision élevé sur les résultats obtenus.
On peut ainsi présenter le schéma (figure 3.2) comme un arbre des possibilités de traitements DFT, tous issus de la même base. Dans cette thèse, les calculs ont été principalement effectués selon deux approches, la méthode pseudo-potentiel à onde plane (PP) et d'onde plane linéairement augmentée (LAPW). Il existe d'autres méthodes plus rapides et plus simples comme l'onde sphérique augmentée (ASW) ou la méthode d'orbitale Muffin Tin linéaire (LMTO), qui ont été également employées pour l'étude de matériaux durs basés sur le carbone. Cependant, ces approches calculatoires sont habituellement fiables quand elles sont appliquées à des matériaux cristallins à haute symétrie et forte compacité. La figure 3.3 présente les codes DFT utilisés lors des travaux de cette thèse, dans leurs contextes d'utilisations respectifs.

L'utilisation explicite d'une base peut être évitée en construisant les orbitales Kohn-Sham en effectuant une résolution numérique sur des grilles des équations différentielles. Cependant, il est important de noter que presque toutes les approches qui ont été proposées pour les solides (y compris les méthodes pseudo-potentiels et LAPW) se basent sur une méthode d'expansion d'une base d'orbitales Kohn-sham restreinte au départ. De ce fait, on se limitera ici aux méthodes qui utilisent des bases dont les orbitales Kohn-Sham sont de la forme :

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_\alpha C_{i\alpha}\phi_\alpha(\mathbf{r}), \tag{3.3}$$

dans laquelle $\phi_\alpha(\mathbf{r})$ sont les fonctions de la base et les $C_{i\alpha}$ les coefficients d'expansion.
Etant donné un choix de base, les coeffcients d'expansion sont les seules variables du problème, les densités dépendant, quant à elles, uniquement du choix de la base. Puisque l'énergie totale est, dans la DFT, une variable, la solution aux équations Kohn-Sham autocohérentes permet de déterminer les coefficients $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui la minimisent. Dans le but d'éliminer la fonctionnelle inconnue $T_s[\rho]$, l'énergie totale (équation

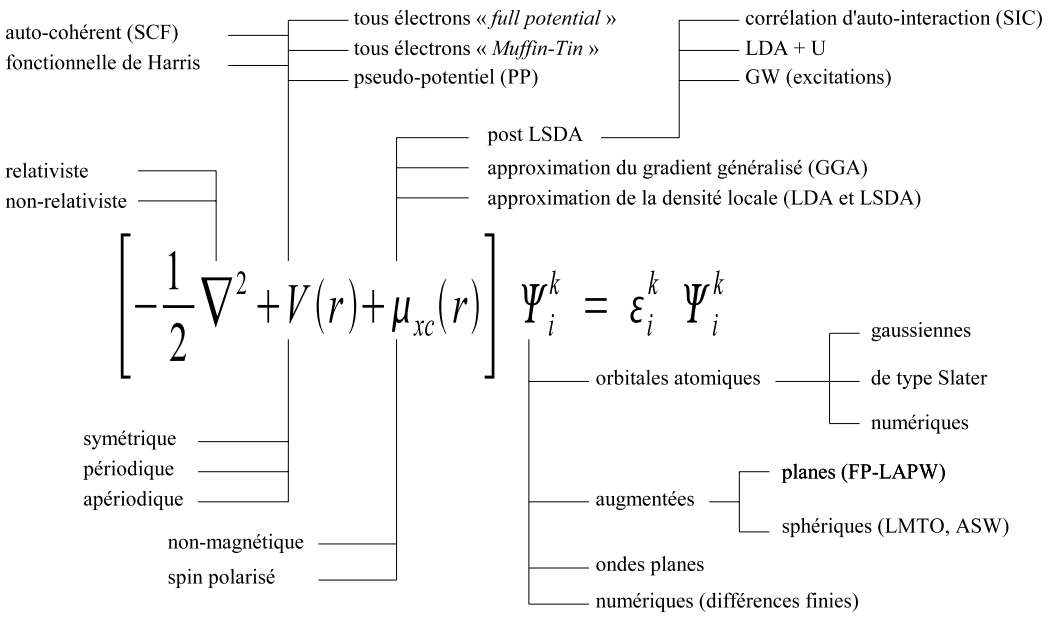


FIG. 3.2 – Représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT.

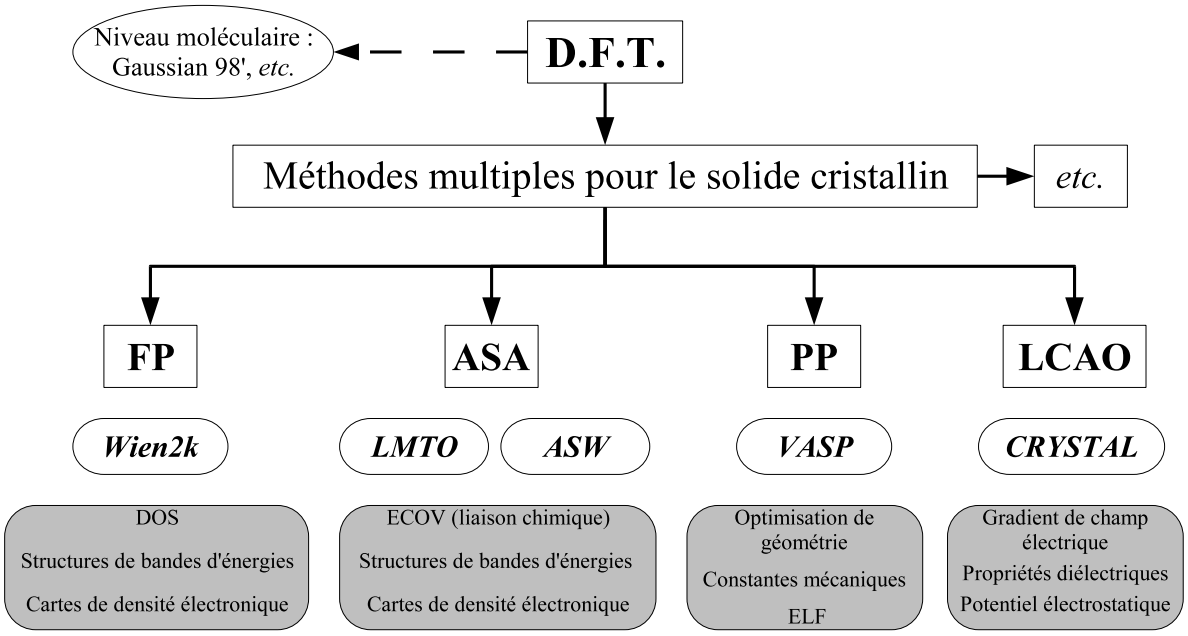


FIG. 3.3 – Quelques outils numériques DFT et contextes d'utilisations.

3.1) peut être réécrite de la manière suivante :

$$E[\rho] = E_{ii}[\rho] + \sum_{occ} \epsilon_i + E_{xc}[\rho] - \int d^3\mathbf{r}\rho(\mathbf{r}) \left(V_{xc}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} V_H(\mathbf{r}) \right), \tag{3.4}$$

dans laquelle la sommation se fait sur les orbitales occupées et ρ, V_H et V_{xc} sont donnés respectivement par les équations A.36, A.4 et A.35. Les calculs effectués dans la DFT nécessitent l'optimisation des $C_{i\alpha}$ et la détermination de la densité de charges, comme indiqué sur la figure B.1. Cette procédure est normalement effectuée de manière séparée et hiérarchique. En utilisant les techniques matricielles standard, il est possible de déterminer les $C_{i\alpha}$ qui résolvent l'équation A.32, pour une densité de charge fixée, de manière itérative. Alors, en fonction de la base, l'hamiltonien et les matrices de recouvrement, $\mathbf{H}$ et $\mathbf{S}$, peuvent être construits et l'équation aux valeurs propres de la matrice :

$$(\mathbf{H} - \epsilon_i \mathbf{S}) \cdot \mathbf{C}_i = \mathbf{0}, \tag{3.5}$$

résolue à chaque point $\mathbf{k}$ dans la représentation irréductible de la zone de Brillouin. Les $C_{i\alpha}$ optimisés vont correspondre à la solution exacte seulement si les orbitales Kohn-Sham véritablement occupées peuvent être décrites comme des combinaisons linéaires des fonctions de base. Dans le cas pour lequel elles ne peuvent être exprimées exactement en termes de fonctions de base, une solution approximative optimale (*i.e.* celle qui donne l'énergie totale la plus basse possible pour la base) sera trouvée. Ainsi, la pertinence de la base employée peut être évaluée en mesurant la différence entre l'énergie totale calculée par l'équation 3.3 et l'énergie Kohn-Sham réelle.

3.1.4 Les fonctions de base

Certaines notions doivent être tout d'abord précisées :

- l' *efficacité*, qui réfère de manière usuelle au nombre de fonctions de base nécessaires pour atteindre un certain niveau de convergence ;
- le *biais*, qui décrit la capacité d'une base à "favoriser" une certaine région de l'espace plus que d'autres (par exemple, une plus grande flexibilité près du noyau que dans les espaces interstitiels) ;
- la *simplicité* de la base, correspondant à la difficulté relative d'estimation des éléments de matrice ;
- la *complétude* de la base, qui indique si celle-ci peut être rendue plus performante par augmentation du nombre de fonctions qui la composent.

Les jeux d'ondes planes sont connus pour être inefficaces dans les conditions décrites précédemment pour une grande partie des solides. Cependant, ce n'est pas forcément un défaut puisque cela reflète uniquement le fait qu'elles ne sont pas biaisées. De plus, les ondes planes forment une base simple et complète. On gagne en précision en augmentant la dimension (c'est à dire le nombre d'ondes planes) de la base, et la convergence des calculs peut être suivie en modifiant le "cut-off" de ces ondes planes.

On rajoutera que, de plus, par sa simplicité, cette base permet une implémentation des codes d'ondes planes relativement aisée, et un calcul rapide des éléments des matrices de nombreux opérateurs. De nombreux opérateurs peuvent être diagonalisés alors que les fonctions d'ondes, développées en ondes planes, peuvent être parfaitement transposées de

l'espace réciproque à l'espace réel en utilisant les transformées de Fourier rapides (FFT). En particulier, il est intéressant de noter que les opérateurs d'énergie et de moment cinétiques sont diagonaux dans l'espace réciproque et l'opération sur les potentiels locaux est diagonale dans l'espace réel. En considérant l'équation 3.3, il est évident que le meilleur jeu d'orbitales est constitué des orbitales Kohn-sham elles-même, et un calcul exact peut être mené en utilisant une base de dimension égale au nombre d'obitales occupées. Cependant, en dépit de cet avantage, les orbitales Kohn-Sham ne sont, en général, pas connues avant le début des calculs.
Les orbitales atomiques et Muffin-Tin sont aussi des bases courantes pour le calcul des structures électroniques. Même si les potentiels cristallins sont différents des potentiels atomiques, même dans la région du coeur de l'atome, les méthodes utilisant une combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO) ont été employées avec succès pour de grands systèmes. Des erreurs se produisent parfois avec cette méthode lorsque l'on augmente de manière importante le nombre d'orbitales pour obtenir des calculs ayant fortement convergé. Les orbitales atomiques centrées sur un seul site sont complètes, ce qui implique que les combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, elles-même centrées sur un seul site, sont "sur-occupées". Dans ces conditions, la matrice de recouvrement **S** de l'équation 3.5 est mal définie pour les bases de grandes dimensions. Les bases construites à partir des orbitales Muffin-Tin sont basées sur les solutions radiales de l'équation de Schrödinger, et une bonne approximation des potentiels cristallins est donnée dans le voisinage du site en tenant compte de ce qui a été utilisé en construisant les LCAO.

3.1.5 Le champ auto-cohérent dans la DFT

Comme le montre le théorème de Hohenberg et Kohn, l'énergie totale est variable, et cela signifie que l'état fondamental réel est celui qui minimise cette énergie. Quand on introduit l'approximation LDA (*cf. annexe B.3*) dans $E_{xc}[\rho]$, le principe variationnel ne peut plus s'appliquer de manière exacte et il n'y a plus de certitude sur le fait que l'énergie obtenue en minimisant la fonctionnelle énergie est plus élevée que l'énergie de l'état fondamental. Il en découle que la densité de charge de l'état fondamental ne minimise pas, en général, la fonctionnelle énergie "approximée". Cependant, on peut mener des calculs en sachant que minimiser une bonne approximation de la fonctionnelle énergie permet d'obtenir *en général* de bonnes énergie et densités. Il est aussi évident que la seule manière d'obtenir des résultats *exacts* est de connaître la fonctionnelle énergie *exacte*.

Puisque l'on ne connaît pas la forme de l'énergie cinétique d'une particule unique $T_s[\rho]$ dans l'équation 3.1, la minimisation s'effectue soit au moyen des équations Kohn-Sham, donc avec des variations qui tiennent compte des orbitales, soit dans une extension de base tenant compte des coefficients $C_{i\alpha}$. Avec une base définie et fixée, ils sont les seuls paramètres variables. Le problème est de trouver les coefficients qui minimisent la fonctionnelle énergie (*équation 3.4*) en maintenant les orbitales orthogonales entre elles. La minimisation directe de l'énergie totale avec prise en compte des $C_{i\alpha}$ a été proposée par Bendt et Zunger en 1982 [64], et constitue le coeur de la méthode Car-Parrinello (CP) [65]. En dépit de ses avantages calculatoires, cette méthode n'est pas encore devenue courante dans les méthodes n'utilisant pas des jeux d'ondes planes. Ceci est dû à la complexité du problème d'optimisation où, typiquement, des centaines ou des milliers de

paramètres sont à prendre en compte, même pour un petit système. Ainsi, c'est à cause de ces complications que, historiquement, le cycle auto-cohérent standard (*figure B.1*) a été utilisé pour affiner de manière itérative la densité en résolvant alternativement les équations A.32 et A.36. Pour une charge donnée, l'équation 3.5 est diagonalisée (selon des orbitales orthonormées) et une densité de charge résultante est construite à partir des vecteurs propres en utilisant l'équation A.36. Cette densité de charge est alors "mixée" à la densité initialement introduite pour le calcul, afin d'obtenir des données affinées pour l'itération suivante. Le schéma de mélange le plus simple se présente sous la forme suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^{i} + \alpha\rho_{out}^{i}, \tag{3.6}$$

avec l'exposant i indiquant le rang de l'itération, l'indice in indiquant une donnée entrante et l'indice out indiquant une donnée résultante. α est le paramètre de mixage (bien sûr, $0 < \alpha \leq 1$). Si l'on veut éviter la décroissance du rayon de convergence avec l'accroissement, par exemple, du volume de la maille unitaire, une méthode de mixage plus sophistiquée, qui tiendra compte des informations des itérations précédentes, sera utilisée. La convergence est normalement accélérée en utilisant la méthode de Broyden [66].

3.2 Les méthodes utilisées

3.2.1 Ondes planes - pseudo-potentiels

Introduction

L'approche par pseudo-potentiels (PP) utilise une description quantique des interactions électroniques, dans le cadre de la DFT. Elle consiste en un couplage d'ondes planes et de pseudo-potentiels au moyen d'une technique de transformée de Fourier. Cette méthode apparaît comme extrêmement précise, et raisonnablement rapide pour la modélisation des matériaux et a déjà démontré son efficacité dans l'étude de divers types de matériaux, dont ceux dits ultra-durs [12]. Dans le cadre de cette thèse, l'approche utilisée est basée sur la LDA [67].

Une des caractéristiques générales des méthodes PP est que, une fois la description des interactions électroniques achevée, les forces agissant sur les atomes au sein de la maille unitaire peuvent être facilement calculées, ce qui permet de déterminer leurs positions d'énergie minimale (*i.e.* l'état fondamental du cristal). Cette caractéristique est utilisée de manière systématique dans cette thèse pour relaxer (ou optimiser géométriquement) les structures modèles cristallines proposées initialement.

Cette méthode est appliquée par le biais du code VASP (V*ienna* A*b initio* S*imulation* P*ackage*) [68], pour optimiser les géométries des différentes phases modèles proposées, ainsi que leurs énergies à l'équilibre (c'est-à-dire leurs stabilités relatives) et, suivant les cas, quelques constantes mécaniques (B_0 et constantes élastiques). Les calculs ont été menés dans l'approximation de la densité locale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT-LDA) [14,15], en utilisant la fonctionnelle d'échange corrélation de Ceperley et Alder [67] paramétrée par Perdew et Zunger [69], et les pseudo-potentiels de Vanderbilt [70]. Le rayon de coupure (*cut-off*) pour le choix de la base d'ondes planes est de 434,8 eV, et la convergence vers l'état initial est assurée en fonction de l'intégration sur les points

k. La méthode du tétraèdre corrigée par Blöchl [71] est appliquée aux relaxations et aux calculs d'énergies totales. Les intégrales sur la première zone de Brillouin sont approximées en utilisant l'échantillonage des points **k** de Monkhorst et Pack [72].

Théorème de Bloch et ondes planes

Dans un cristal parfait, et à 0 K, les atomes sont positionnés de manière régulière et périodique. En conséquence, et comme il est montré à la figure 3.1, les potentiels externes engendrés par les électrons sont aussi périodiques, et leur période correspond à la longueur de la maille unitaire, soit ℓ. Le potentiel d'un électron dans la position définie par le vecteur **r** peut alors être exprimé de la façon suivante : $\mathrm{V}(\mathbf{r}+\ell) = \mathrm{V}(\mathbf{r})$, condition requise pour l'utilisation du théorème de Bloch. En utilisant ce théorème, il est possible d'exprimer la fonction d'onde (ϕ_k) d'une particule unique dans un cristal parfait (donc infini) en termes de fonctions d'ondes des vecteurs de l'espace réciproque du réseau de Bravais :

$$\phi_k(\mathbf{r} + \mathbf{R_L}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R_L}}\phi_k(\mathbf{r}) \tag{3.7}$$

Dans cette équation, **k** est un vecteur de l'espace réciproque et $\mathbf{R}_L$ le vecteur de maille direct. Le premier terme correspond à l'onde en tant que telle, le second à la partie périodique de la fonction d'onde. Le dernier terme peut être exprimé par le développement en un nombre fini d'ondes planes dont les vecteurs d'ondes sont les vecteurs de maille réciproques du cristal. A partir de là, le théorème de Bloch permet de décrire les conditions aux limites pour les fonctions d'ondes d'une particule unique. L'équation suivante, dans laquelle **G** correspond aux vecteurs de maille réciproque, décrit la solution générale satisfaisant ces conditions :

$$\phi_k = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} w(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \tag{3.8}$$

Le traitement d'un nombre infini d'électrons est donc transformé en un problème d'expression de la fonction d'onde en termes d'un nombre infini de vecteurs réciproques dans la première zone de Brillouin du réseau périodique, **k**. Ce traitement s'effectue par l'échantillonage de cette première zone de Brillouin pour des ensembles spécifiques de points **k**. Les fonctions d'ondes électroniques pour chaque point **k** s'expriment en termes d'une base d'ondes planes discrètes. En principe, cette série de Fourier est infinie. Cependant, chacun des coefficients $C_{\mathbf{G}}(\mathbf{k})$ correspond à une certaine énergie cinétique $(\hbar^2/2m)|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$. Les ondes planes possédant une énergie cinétique faible jouent un plus grand rôle que les ondes planes à énergies cinétiques importantes. Ainsi, l'introduction d'un "rayon de coupure" (*cut-off*) permet de réduire la base à une dimension finie. L'introduction de ce "cut-off" d'énergie cinétique introduit de fait une erreur dans l'estimation de l'énergie totale du système. Cependant, il est en principe possible de la réduire en augmentant le rayon de coupure. En pratique, le "cut-off" utilisé est fonction des systèmes étudiés.

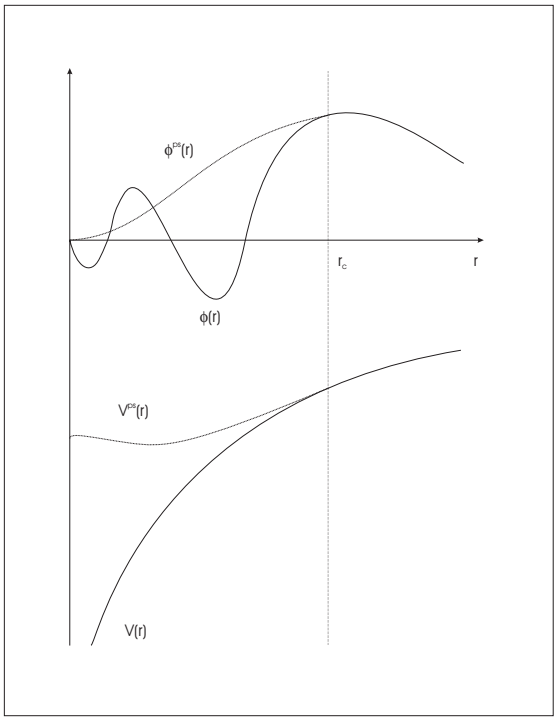


FIG. 3.4 – Diagramme illustrant le replacement d'une fonction d'onde tous-électrons et d'un potentiel de cœur par une pseudo-fonction d'onde et un pseudo-potentiel.

Approximations générales

Dans la plupart des systèmes, les électrons de cœur sont fortement liés au noyau et ne répondent donc pas au mouvement plus rapide des électrons de valence : on peut ainsi les considérer comme immobiles. C'est ce qu'on appelle l'approximation de cœur gelé (*frozen core approximation*) La méthode des pseudo-potentiels est basée sur la série d'approximations suivantes :

1. le potentiel fort de cœur est remplacé par un pseudo-potentiel, dont la fonction d'onde de l'état de base, ϕ^{PS}, reproduit la fonction d'onde tous-électrons en dehors d'un rayon de cœur choisi, comme indiqué dans la figure 3.4. Ceci permet d'éliminer les états de cœur et l'orthogonalisation dans les fonctions d'ondes de valence.
2. les pseudo-fonctions d'ondes résultantes ϕ^{PS} sont habituellement assez lisses pour de nombreux éléments, et peuvent donc être décrites en utilisant des ondes planes à faibles $\mathbf{G}$. Les ondes planes deviennent ainsi une base simple et efficace pour les pseudo-fonctions d'ondes.
3. les pseudo-potentiels ont besoin d'être générés, ce qui est la partie la plus complexe de la méthode. Cette partie est habituellement plus longue que le calcul lui-même.

Les pseudo-potentiels (PP)

Pseudo-potentiels à normes conservées. Un pseudo-potentiel valide doit être *doux*, *transférable* et la densité de la pseudo-charge doit reproduire la densité de charge de valence précisément aussi précisément que possible. Le terme *doux* signifie que le développement des pseudo-fonctions d'ondes de valence doit se faire en utilisant peu d'ondes planes. La *transférabilité* est liée à la reproduction par un pseudo-potentiel généré pour une configuration atomique donnée, d'autres configurations de manière précise. Ceci est un point particulièrement important pour les calculs sur les états solides, où le cristal et les potentiels atomiques sont différents. Ces buts, apparemment conflictuels, peuvent être résolus en utilisant le concept de conservation de norme [73, 74]. Dans cette optique, les pseudo-potentiels sont construits de manière à être égaux aux fonctions d'ondes réelles en dehors d'un certain rayon de cœur, r_c. Pour $r < r_c$, les pseudo-fonctions d'ondes diffèrent des fonctions d'ondes réelles, mais leurs normes sont imposées comme identiques, comme le montre l'équation suivante :

$$\int_0^{r_c} dr\ r^2 \phi^{PS*}(r)\phi^{PS}(r) = \int_0^{r_c} dr\ r^2 \phi^*(r)\phi(r) \tag{3.9}$$

Dans cette équation, les fonctions d'ondes sont exprimées en fonction des états atomiques de référence, ce qui leur impose une symétrie sphérique. Il faut noter que la fonction d'onde et la valeur propre associée sont variables en fonction du moment angulaire l, ce qui signifie que le pseudo-potentiel devrait dépendre de l. Ce type de pseudo-potentiels est dit "semi-local", un $V^{PS}(r)$ étant généré pour chaque valeur de l.

Pseudo-potentiels ultra-doux (US-PP) En 1990, Vanderbilt [70] introduit une nouvelle approche dans laquelle les pseudo-fonctions d'ondes sont contraintes à être égales aux fonctions d'ondes tous-électrons au-delà de r_c, comme dans le concept de conservation de la norme, mais sont 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'ondes ne sont pas normalisées, puisqu'elles sont identiques aux fonctions d'ondes tous-électrons dans l'espace interstitiel (donc même norme) mais diffèrent dans le cœur. Ceci introduit un recouvrement non-diagonal dans l'équation séculaire.
2. la densité de pseudo-charge n'est pas calculée en résolvant $\sum \phi^*\phi$, 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 pseudo-potentiels.

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

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

$$E = \sum_{occ} \langle \phi_j | \, T + V^{NL} \, | \phi_j \rangle + \int d^3\mathbf{r} \, V^L(\mathbf{r}) \, \rho(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} \, d^3\mathbf{r}' \, \frac{\rho(\mathbf{r}) \; \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[\rho] + E_{ii} \tag{3.10}$$

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

$$V^{NL} = \sum_{mn} D^0_{nm} \, |\beta_n\rangle \, \langle \beta_m| \, , \tag{3.11}$$

où le pseudo-potentiel est caractérisé par les fonctions β_m, les coefficients D^0_{nm} et la composante locale $V^L(\mathbf{r})$. Afin de simplifier, 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'ondes et par l'augmentation dans les sphères.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{occ} \left[\phi^*_j(\mathbf{r}) \, \phi_j(\mathbf{r}) + \sum_{mn} Q_{mn}(\mathbf{r}) \, \langle \phi_j | \beta_n \rangle \, \langle \beta_m | \phi_j \rangle \right] \tag{3.12}$$

Le terme $Q_{mn}(\mathbf{r})$ indique les fonctions locales déterminées pendant la génération des pseudo-potentiels. Le principe variationnel appliqué aux équations 3.10, 3.11 et 3.12 permet d'exprimer le déterminant séculaire :

$$H \, |\phi_j\rangle \; = \; \varepsilon_j S \, |\phi_j\rangle \tag{3.13}$$

avec

$$H = T + V_{xc}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V^L(\mathbf{r}) + \sum_{mn} D_{nm} \, |\beta_n\rangle \, \langle \beta_m| \tag{3.14}$$

et

$$S = 1 + \sum_{mn} q_{nm} \, |\beta_n\rangle \, \langle \beta_m| \tag{3.15}$$

ou 1 est l'opérateur identité et

$$q_{nm} = \int_{\alpha} d^3\mathbf{r}\, Q_{nm}(\mathbf{r}) \tag{3.16}$$

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

$$D_{nm} = D_{nm}^{(0)} + \int_{\alpha} V(\mathbf{r})\; Q_{nm}(\mathbf{r}) \tag{3.17}$$

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

Génération des US-PP La génération des pseudo-potentiels ultra-doux débute avec des calculs atomiques pour une configuration de référence. Un échantillon d'énergies de référence, E_{lj}, est sélectionné sur la gamme sur laquelle les états de bandes sont calculés. La solution régulière de l'équation radiale de Schrödinger $(\phi_{lmj}(\mathbf{r}) = u_{lj}(\mathbf{r})\, Y_{lm}(\mathbf{r}))$, est alors résolue pour chaque E_{lj} dans r_c. Une pseudo-fonction d'onde lisse, $\phi_{lmj}^{PS}(\mathbf{r}) = u_{lj}(\mathbf{r})\, Y_{lm}(\mathbf{r})$, est générée pour chaque triplet lmj qui la connecte à $\phi_l mj$ 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 :

$$|\chi_{lmj}\rangle = \left[E_{lj} - T - V^L(\mathbf{r})\right] |\Phi_{lmj}\rangle \tag{3.18}$$

Si ϕ^{PS} et V^L sont égaux respectivement à ϕ et au potentiel tous-électrons au-delà de r_c et ϕ 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 $Q_{nm}(\mathbf{r})$, sachant qu'il doit tenir compte de la différence entre la densité de charge réelle et $\phi^{*PS}\phi^{PS}$.

$$Q_{nm}(\mathbf{r}) = \phi_n^*(\mathbf{r})\, \phi_m(\mathbf{r}) - \Phi_n^*(\mathbf{r})\, \Phi_m(\mathbf{r}) \tag{3.19}$$

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 du Q_{nm} sont préservés. Les fonctions $|\beta_n\rangle$ sont construites de la même manière :

$$|\beta_n\rangle = \sum_m \left(\mathbf{B}^{-1}\right)_{mn} |\chi_m\rangle\,, \tag{3.20}$$

avec $\mathbf{B}_{nm} = \langle\phi_n|\chi_m\rangle$. Les autres composantes du pseudo-potentiel, V^L et D_{nm}, sont détéerminés en utilisant l'identité suivante :

$$\left[T + V + \sum_{nm} D_{nm} |\beta_n\rangle \langle\beta_m|\right] |\Phi_n\rangle = E_n \left[1 + \sum_{nm} q_{nm} |\beta_n\rangle \langle\beta_m|\right] |\Phi_n\rangle \tag{3.21}$$

où $D_{nm} = B_{nm} + E_m q_{nm}$. Les D^0_{nm} sont déterminés à partir de l'équation 3.17 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 pseudo-potentiel est donc évolutif pendant les calculs. Ceci permet l'utilisation de pseudo-potentiels très doux (valeurs importantes de r_c) dans le schéma de Vanderbilt sans affecter la précision des calculs.

3.2.2 La méthode ASW

Généralités sur les méthodes linéaires

Les méthodes d'onde plane augmentée [75] en 1965 et KKR (Korringa Kohn Rostoker) [76], parmi les premières méthodes dédiées au calcul des structures de bandes, étaient connues pour leurs coûts en temps prohibitifs essentiellement dédiés à leurs dérivations. Une solution à cette difficulté contextuelle a été apportée par les méthodes dites linéaires dont l'importance est devenue prédominante dans la communauté des physiciens. L'analyse de systèmes plus réalistes et plus complexes est ainsi devenue possible avec les moyens de calcul existants. La méthode de l'onde sphérique augmentée (ASW), la méthode de l'orbitale linéaire Muffin-Tin (LMTO) et la méthode de l'onde plane augmentée linéarisée (LAPW) font partie de ce groupe de méthodes linéaires. Ceci implique que la dépendance en énergie de la fonction d'onde est augmentée en l'exprimant comme le produit de coefficients dépendant de l'énergie $a(\mathbf{k})$, sur lesquels la procédure variationnelle est conduite, et d'une fonction radiale $\chi(\mathbf{r})$ indépendante de l'énergie.

Méthodes ASW et LMTO La méthode ASW a été proposée originellement par Williams *et al.* [77–79]. Cette approche calculatoire montre des similarités importantes avec la méthode LMTO introduite antérieurement par Andersen [80], bien que leurs formalismes soient différents. L'approximation Muffin-Tin est employée dans les deux cas, et se réfère aux sphères atomiques non superposées qui décrit bien les structures solides compactes comme les structures cubiques faces centrées, cubiques centrées ou hexagonales compactes des métaux et des alliages. Il est évident que dans ces structures spécifiques, les espaces interstitiels résiduels sont très faibles. Cependant, les propriétés doivent être calculées de manière explicite à coté de la région intra-atomique. Ceci est en fait effectué au moyen des ondes planes comme dans la méthode FP-LAPW [81], qui malgré sa grande précision reste très couteuse en temps de calcul. Les avantages généraux incontestables apportés par les méthodes ASW et LMTO résident dans leur interprétation simple et dans la possibilité de mener des calculs très rapides. En particulier, ces méthodes conviennent très bien pour une première description générale des propriétés électroniques des solides. Cependant, en dépit de ces avantages, une précision limitée caractérise des méthodes, et parfois leur utilisation est restreinte à la description des structures compactes (l'ajout de sphères vides est nécessaire pour décrire des structures moins compactes).

L'approximation ASA et ses implications Une bonne approximation peut être donnée en augmentant le rayon des sphères Muffin-Tin jusqu'à ce que leur volume total soit égal à celui de la maille unitaire. Les sphères MT deviennent alors des sphères Wigner-Seitz [82]. Cette approximation appelée approximation de la sphère atomique (ASA) est utilisée dans les deux méthodes. L'approche LMTO devient par exemple, la méthode LMTO-ASA, pour la différencier de la méthode à potentiel complet, FP-LMTO, décrite par Savrasov *et al.* [83]. La maille unitaire est divisée en sphères atomiques de manière que leur volume total soit égal au volume de la maille :

$$\sum_i \Omega_i := \sum_i \frac{4}{3}\pi S_i^3 \stackrel{!}{=} \Omega_c, \tag{3.22}$$

où S_i est le rayon de la sphère i et Ω_c le volume total de la maille unitaire. Une autre affirmation est implicite dans l'ASA : le potentiel et la densité électronique sont moyennés sphériquement. Ceci peut être un défaut lorsqu'il s'agit d'étudier un gradient de champ électrique ou une carte de densité électronique.

Solution de la fonction d'onde Les méthodes ASW et LMTO-ASA utilisent toutes deux des fonctions *enveloppes* centrées sur les sites atomiques. Elles sont dépendantes d'un laplacien qui est essentiellement le même pour les deux méthodes :

$$(\Delta + \epsilon_0)\chi_L(\mathbf{r}) = 0 \tag{3.23}$$

où L est lié aux nombres atomiques n et ℓ et ϵ_0 un paramètre énergétique égal à 0 dans la méthode LMTO et à une valeur négative faible ($\epsilon_0 \sim$ -0.015 Ry) dans ASW. Ceci détermine le degré de localisation de la fonction d'onde enveloppe donnée par des fonctions sphériques de Hankel $h_l^+(\kappa r)$, $\kappa = \sqrt{\epsilon_0}$.

Développement du formalisme avec la méthode ASW

La méthode ASW fournit une solution approchée de l'équation de Schrödinger pour une particule :

$$[-\nabla^2 + V(\vec{r}) - \epsilon]\Psi(\vec{r}, \epsilon) = 0 \tag{3.24}$$

Le problème de la structure électronique est résolu dans la DFT via une solution auto-cohérente de l'équation précédente. La fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, \epsilon)$ est déterminée par un développement en termes dépendants, $C_n(\epsilon)$, et indépendants, $X_n(\vec{r})$, de l'énergie :

$$\Psi(\vec{r}, \epsilon) = \sum_n C_n(\epsilon) X_n(\vec{r}) \tag{3.25}$$

Ce développement de la fonction d'onde sur une base de fonctions indépendantes de l'énergie conduit à réduire la résolution de l'équation de Schrödinger à une diagonalisation de matrice pour laquelle il existe des algorithmes de traitement numérique efficaces (méthode Rayleigh-Ritz par exemple).

Un autre point important de cette approche implique la base de fonctions $X_n(\vec{r})$. En particulier, les parties intra- et interatomiques des calculs peuvent être découplés et

l'orthogonalisation et le réajustement des états de cœur peuvent être effectués sans inclure ces états de cœur dans la base utilisées pour développer les états de l'interaction atomique. Le retrait des états de la base interatomique permet d'accroître l'efficacité du schéma de calcul. Les ondes sphériques augmentées sont donc les fonctions monoparticules indépendantes de l'énergie. Dans la partie intra-atomique du système polyatomique, le potentiel fort induit une variation rapide de $\Psi(\vec{r},\epsilon)$ alors que dans la partie interatomique, on trouve une variation lente (potentiel faible). A partir de ce constat, la région interatomique peut être développée en termes d'ondes planes (méthode APW), bien qu'un traitement égal de chaque région du volume interstitiel induise un coût important pour une efficacité restreinte. Un traitement de type LCAO moins flexible (et moins précis) de la région interatomique est effectué en postulant que les solutions de l'équation de Schrödinger sont des combinaisons linéaires de "traces" (*"tails"*) d'orbitales atomiques étendues hors de chacune des régions intra-atomiques.

$$\Psi(\vec{r},\epsilon) = \sum_{L\nu} C_{L\nu}(\epsilon) H_L(\vec{r} - \vec{R_\nu}) \tag{3.26}$$

où les $\vec{R_\nu}$ sont les positions des noyaux et les $C_{L\nu}(\epsilon)$ sont les coefficients de développement dépendants de l'énergie. Les fonctions "atomiques" $H_L(\vec{r})$ sont des ondes sphériques :

$$H_L(\vec{r}) \equiv i^l k^{l+1} Y_L(\hat{r}) h_l^+(kr) \qquad L = l, m \tag{3.27}$$

où $Y_L(\hat{r})$ représente les harmoniques sphériques et $h_l^+(x)$ la fonction sphérique de Hankel correspondante.

Le procédé d'augmentation Chaque zone intra-atomique est décrite au moyen d'un potentiel très fort. Le potentiel effectif peut être approximé par une symétrie sphérique, et les fonctions de base construites en résolvant l'équation de Schrödinger radiale. Une comparaison entre les ondes planes augmentées et les ondes sphériques augmentées est montrée par la figure 3.5.

Les deux bases sont très similaires, même si une seule onde sphérique augmentée peut être identifiée à un atome particulier, comme une orbitale atomique. L'onde sphérique $H_L(\vec{r})$ est prolongée dans la région intra-atomique par une combinaison linéaire particulière de l'équation de Schrödinger à laquelle elle est raccordée de manière lisse à l'interface des régions intra- et interatomiques. par conséquent, pour tous les r_ν inférieurs au rayon de sphère S_ν il est possible de remplacer $H_L(\vec{r})$ avec son homologue augmentée $\tilde{H}_L(\vec{r_\nu})$ où :

$$\tilde{H}_L(\vec{r_\nu}) = i^l Y_L(\hat{r}_\nu) \tilde{h}_l(r_\nu). \tag{3.28}$$

$\tilde{H}_L(\vec{r_\nu})$ est la solution de l'équation de Schrödinger intra-atomique,

$$[-\nabla^2 + V(\vec{r_\nu} + \vec{R}_\nu) - \epsilon_{ln}^{(H)}] = 0. \tag{3.29}$$

Cette dernière peut être réécrite de la manière suivante :

$$\left(-\frac{1}{r_\nu}\frac{\partial^2}{\partial r_\nu^2} r_\nu + \frac{l(l+1)}{r_\nu^2} + V(\vec{r_\nu} + \vec{R}_\nu) - \epsilon_{l\nu}^{(H)}\right) \tilde{h}_l(r_\nu) = 0, \tag{3.30}$$

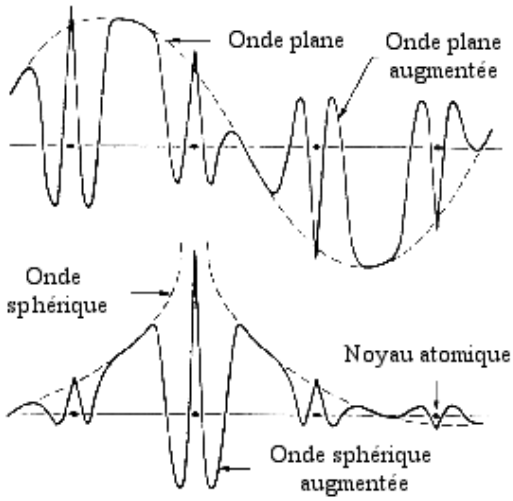


FIG. 3.5 – Comparaison des ondes planes (APW) et sphériques (ASW) augmentées. D'après le travail original de A.R. Williams, J. Kübler et C.D. Gelatt [77].

et $V(\vec{r}_\nu+\vec{R}_\nu)$ est postulé comme ne dépendant que de r_ν pour $r_\nu < S_\nu$. La continuité et la dérivabilité sur la surface de la sphère atomique à $r_\nu = S_\nu$ est assurée par la possibilité de choisir $\tilde{h}_l(r_\nu)$ et $\epsilon_{l\nu}^{(H)}$,

$$\left(\frac{\partial}{\partial r_\nu}\right)^n [\tilde{h}_l(r_\nu) - k^{l+1}h_l^+(kr_\nu)]_{\mathbf{r}_\nu=\mathbf{S}_\nu} = 0, \qquad n = 0, 1. \tag{3.31}$$

Puisque le potentiel effectif varie fortement dans la région intra-atomique, l'augmentation de la fonction $H_L(\vec{r})$ doit être effectuée non seulement dans la sphère centrée en R_ν mais aussi dans toutes les autres régions intra-atomiques $R_{\nu'}$ où $\nu \neq \nu'$. Une telle augmentation est calculée par un développement en fonctions de Bessel, $J_L\vec{r'}$, centrées sur le site $R_{\nu'}$:

$$H_L(\vec{r}_\nu) = \sum_{L'} J'_L(\vec{r'}_\nu)B_{L'L}(\vec{R}_{\nu'} - \vec{R}_\nu), \tag{3.32}$$

où :

$$J_L(\vec{r}) = i^l k^{-l} Y_L(\hat{r}) j_l(kr) \tag{3.33}$$

et $j_l(kr)$ la fonction sphérique de Bessel. Les $B_{L'L}(\vec{R})$ sont les constantes de structures développées dans la méthode KKR [76] :

$$B_{LL'}(\vec{R}) = 4\pi \sum_{L''} I_{LL'L''} k^{l+l'-l''} H_{L''}(\vec{R}) \tag{3.34}$$

et les $I_{LL'L''}$:

$$I_{LL'L''} \equiv \int d\hat{r} Y_L(\hat{r}) Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}), \tag{3.35}$$

sont les coefficients de Gaunt. L'augmentation de $H_L(\vec{r}-\nu)$ sur les voisins de $R_{\nu'}(|\vec{r}-\vec{R}_{\nu'}| \leq S_{\nu'})$ se réduit à l'augmentation des $j_l(kr_{\nu'})$,

$$\tilde{H}_L(\vec{r}-\vec{R}_\nu) = \sum_{L'} \tilde{J}'_L(\vec{r}-\vec{R}'_\nu) B_{L'L}(\vec{R}_{\nu'}-\vec{R}_\nu), \tag{3.36}$$

où :

$$\tilde{J}_L(\vec{r}'_\nu) \equiv i^l Y_L(\hat{r}'_\nu)\tilde{j}_l(r'_\nu) \tag{3.37}$$

et $\tilde{j}_l(r'_\nu)$ est la solution de l'équation de Schrödinger radiale ralative à la sphère centrée en R'_ν, soit :

$$\left(-\frac{1}{r'_\nu}\frac{\partial^2}{\partial r'^2_{\nu'}} r'_\nu + \frac{l(l+1)}{r'^2_\nu} + V(\vec{r}'_\nu + \vec{R}'_\nu) - \epsilon^{(J)}_{l\nu'}\right) \times \tilde{j}_l(r'_\nu) = 0, \tag{3.38}$$

ce qui rejoint de manière continue la fonction de Bessel sphérique pour $r'_\nu = S'_\nu$.

$$\left(\frac{\partial}{\partial r'_\nu}\right)^n [\tilde{j}_l(r'_\nu) - k^l j_l(kr'_\nu)]_{\mathbf{r}'_\nu = \mathbf{S}'_\nu} = 0, \qquad n = 0, 1 \tag{3.39}$$

De la même manière, et comme pour l'augmentation de $h_l^+(kr)$, la condition de continuité précédente spécifie la normalisation de $\tilde{j}_l(k\nu')$ et de l'énergie $\epsilon^{(J)}_{l\nu'}$. Les ondes sphériques augmentées $\tilde{H}_L(\vec{r}-\vec{R})$ sont alors définies pour toutes les régions et sont continues, continuement dérivables et indépendantes de l'énergie. Avec une telle base de fonctions, il devient possible de développer les solutions de l'équation de Schrödinger :

$$\Psi(\vec{r},\epsilon) = \sum_{L,\nu} C_{L,\nu}(\epsilon)\tilde{H}_L(\vec{R}_\nu) \tag{3.40}$$

La méthode variationnelle de Rayleigh-Ritz A partir de $\mathcal{H}\Psi = E\Psi$, l'énergie propre ϵ et les coefficients d'expansion $C_L\nu(\epsilon)$ (équation 3.40) peuvent être évalués au moyen de la méthode variationnelle de Rayleigh-Ritz. La matrice séculaire s'exprime alors de la manière suivante :

$$\sum_{L',\nu'} (\langle \nu\tilde{L}|\mathcal{H}|\tilde{L}'\nu'\rangle - \epsilon\langle \nu\tilde{L}|\tilde{L}'\nu'\rangle) C_{L'\nu'}(\epsilon) = 0 \tag{3.41}$$

où $\mathcal{H} \equiv -\nabla^2 + V(\vec{r})$ and $\langle \cdots | \cdots \rangle$ est l'intégrale étendue à l'espace entier :

$$\langle \nu\tilde{L}|\tilde{L}'\nu'\rangle \equiv \int d^3r \tilde{H}^*_L(\vec{r}-\vec{R}_\nu)\tilde{H}_{L'}(\vec{r}-\vec{R}_{\nu'}) \tag{3.42}$$

L'approximation des régions intra-atomiques en termes de sphères atomiques donne :

$$\langle \nu\tilde{L}|\mathcal{H}|\tilde{L}'\nu'\rangle = \sum_{\nu''} \langle \nu\tilde{L}|\mathcal{H}|\tilde{L}'\nu'\rangle_{\nu''} \tag{3.43}$$

Afin d'augmenter la convergence des calculs numériques[3] cette équation est modifiée de la manière suivante :

3. Le potentiel effectif dans la région interstitiel étant considéré comme nul, la matrice peut être décrite par l'équation 3.44 [77].

$$\langle \nu \tilde{L} | \mathcal{H} | \tilde{L}' \nu' \rangle = \langle \nu L | \mathcal{H}_0 | L' \nu' \rangle + \sum_{\nu''} (\langle \nu \tilde{L} | \mathcal{H} | \tilde{L}' \nu' \rangle_{\nu''} - \langle \nu L | \mathcal{H}_0 | L' \nu' \rangle_{\nu''}) \tag{3.44}$$

dans laquelle $\mathcal{H}_0 \equiv -\nabla^2$ indique l'hamiltonien d'une particule libre. Le dernier point qui doit être noté est que dans toutes les intégrales des éléments de la matrice, l'onde sphérique augmentée est une fonction propre de l'hamiltonien. Les intégrales sur les sphères atomiques sont de trois types, à un centre, à deux centres ou à trois centres selon l'indice des deux ondes sphériques augmentées centrées sur la sphère. Ainsi, il existe quatre contributions différentes :

- Le premier terme et le terme de somme du membre de droite de l'équation 3.44 sont relativement simple à résoudre puisque ce terme est une valeur propre de $\mathcal{H}_0$.

$$\langle \nu L | \mathcal{H}_0 | L' \nu' \rangle = k^2 \langle \nu L | L' \nu' \rangle \tag{3.45}$$

  La représentation des éléments de la matrice nécessite une intégration sur l'espace entier impliquant des ondes sphériques non-augmentées, ce qui peut être résolu de manière analytique.
- Les contributions à un centre sont celles pour lesquelles les ondes sphériques augmentées sont centrées dans la sphère ($\nu = \nu' = \nu''$). Seules les fonctions de Hankel augmentées sont considérées :

$$\langle \nu \tilde{L} | \mathcal{H} | \tilde{L}' \nu' \rangle_\nu = \epsilon_{l\nu}^{(\mathcal{H})} \langle \tilde{H}_L | \tilde{H}_L \rangle_\nu \delta_{LL'} \tag{3.46}$$

- Les intégrations à deux centres ($\nu = \nu'' \neq \nu'$ ou $\nu \neq \nu'' = \nu'$) nécessitent le développement de une des deux ondes sphériques augmentées. Les fonctions de Hankel et Bessel sont alors utilisées :

$$\langle \nu'' \tilde{L} | \mathcal{H} | \tilde{L}' \nu' \rangle_{\nu''} = \epsilon_{l\nu''}^{(J)} \langle \tilde{H}_L | \tilde{J}_L \rangle_{\nu''} B_{LL'} (\vec{R}_{\nu''} - \vec{R}_{\nu'}) \tag{3.47}$$

  et

$$\langle \nu \tilde{L} | \mathcal{H} | \tilde{L}' \nu'' \rangle_{\nu''} = \epsilon_{l'\nu''}^{(H)} \langle \tilde{J}_{L'} | \tilde{H}_{L'} \rangle_{\nu''} B^\dagger_{LL'} (\vec{R}_\nu - \vec{R}_{\nu''}) \tag{3.48}$$

  où

$$B^\dagger_{LL'} (\vec{R}_\nu - \vec{R}_{\nu'}) \equiv B^*_{LL'} (\vec{R}_\nu - \vec{R}_{\nu'}). \tag{3.49}$$

- Enfin, pour les contributions à trois centres ($\nu \neq \nu' \neq \nu''$), seules les fonctions de Bessel augmentées sont utilisées. Aucune des ondes sphériques augmentées utilisées pour les éléments de matrice n'est centrée sur la ragion intra-atomique sur laquelle l'intégration porte.

$$\langle \nu \tilde{L} | \mathcal{H} | \tilde{L}' \nu' \rangle_{\nu''} = \sum_{L''} B^\dagger_{LL''} (\vec{R}_\nu - \vec{R}_{\nu''}) \epsilon_{l''\nu''}^{(J)} \times \langle \tilde{J}_{L''} | \tilde{J}_{L''} \rangle_{\nu''} B_{L''L'} (\vec{R}_{\nu''} - \vec{R}_{\nu'}) \tag{3.50}$$

Ces intégrales peuvent être combinées individuellement pour compléter la matrice séculaire. Les intégrales impliquant des fonctions augmentées nécessitent seulement une intégration numérique mono-dimensionnelle, et on peut trouver celles qui contiennent des fonctions de Bessel non augmentées dans les travaux de Morse et Feshbach [84].

3.3 Quelques fonctions particulières pour l'analyse des liaisons chimiques

Dans cette thèse, deux fonctions particulières sont utilisées pour analyser les liaisons chimiques : la fonction E_{COV}, décrivant l'interaction entre deux espèces chimiques, et la fonction de localisation électronique (ELF), qui permet de cartographier les densités électroniques dans un système.

3.3.1 La fonction E_{COV}

Des informations sur les interactions entre espèces chimiques (natures et états quantiques impliqués) au sein d'un système peuvent être obtenues dans le cadre des populations de recouvrement [85], impliquant ainsi la matrice de recouvrement :

$$c^*_{ni}(\mathbf{k})S_{ij}c_{nj}(\mathbf{k}) = c^*_{ni}(\mathbf{k}) \left\langle \chi_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r}) | \chi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}) \right\rangle c_{nj}(,\mathbf{k}) \tag{3.51}$$

dans laquelle S_{ij} est un élément de la matrice de recouvrement des fonctions de base pour les électrons de valence χ et les $c_{nj}(\mathbf{k})$ sont les coefficents d'expansion pour la n^{ième} bande. Les coefficents partiels de population de recouvrement orbitalaire (COOP - *Crystal Overlaping Orbital Population*), $C_{ij}(E)$, sur deux centres i et j sont alors obtenus par l'intégration de l'expression suivante sur la zone de Brillouin :

$$COOP_{ij}(E) = \frac{1}{\Omega^{BZ}} \sum_n \int_{BZ} d^3\mathbf{k}\ Re(c^*_{ni}(\mathbf{k})S_{ij}c_{nj}(\mathbf{k}))\delta(E - \epsilon_{n\mathbf{k}})) \tag{3.52}$$

L'interaction chimique est alors qualifiée de *liante*, *antiliante* ou *non-liante* selon le signe de la quantité $c^*_{ni}(\mathbf{k})S_{ij}c_{nj}(\mathbf{k})$ (respectivement positif, négatif ou nul). Cependant, l'information obtenue reste qualitative bien qu'une description précise de l'interaction chimique soit en effet obtenue. Une alternative possible est la population basée sur l'hamiltonien (COHP - *crystal orbital hamiltonian population*) [86], qui donne une contribution quantitative de l'interaction à l'énergie totale en introduisant l'élément de l'hamiltonien $H_{ij} = \left\langle \chi_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \chi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}) \right\rangle$, ce qui donne une expression similaire à celle des COOP :

$$COHP_{ij}(E) = \frac{1}{\Omega^{BZ}} \sum_n \int_{BZ} d^3\mathbf{k}\ Re(c^*_{ni}(\mathbf{k})H_{ij}c_{nj}(\mathbf{k}))\delta(E - \epsilon_{n\mathbf{k}})) \tag{3.53}$$

Néanmoins, les COHP ont été critiquées par leurs initiateurs eux-mêmes. En effet, le potentiel électrostatique zéro serait arbitrairement le même pour tous les systèmes périodiques considérés, ce qui est faux en réalité. En conséquence, il devient irréaliste de comparer les contributions des interactions chimiques à l'énergie totale entre différents systèmes. Une solution à ce problème est donnée par la fonction d'énergie de covalence E_{COV} proposée par Börnsen *et al.* [87] en 2000 et développée par Bester et Fähnle [88]. Elle se caractérise par l'utilisation simultanée des COOP et COHP, de manière telle que $E_{COV(ij)}(E)$ est proportionnelle à la quantité $COHP_{ij}(E) - \epsilon COOP_{ij}(E)$, ce qui apporte les avantages des deux méthodes et permet d'éventuelles corrections. Cependant,

il faut noter que la fonction E_{COV} est de signe contraire à la fonction COOP, et donc prend une valeur négative pour caractériser une interaction *liante* (stabilisatrice pour le système), nulle pour une interaction *non-liante* et positive pour une interaction *antiliante* (déstabilisatrice pour le système).

Cette fonction a été récemment implémentée dans la méthode ASW par V. Eyert et S.F. Matar [79, 89], méthode qui sera utilisée dans cette thèse. Les fonctions E_{COV} sont obtenues après une convergence de calculs itératifs pour un nombre suffisamment élevé de points **k**, c'est-à-dire jusqu'à ce que les charges et les énergies ne subissent plus de variations entre deux cycles auto-cohérents successifs. Dans les calculs menées lors de cette thèse, la stabilité énergétique est considérée comme établie pour une différence inférieure à 10^{-8} Ry[4] entre les énergies de deux cycles successifs. De même, la convergence en charge est considérée comme atteinte quand la différence de charges entre deux itérations successives est inférieure à 10^{-8} en fraction d'électron.

3.3.2 La fonction ELF

Outre la caractérisation par la fonction E_{COV} de la liaison chimique, une question complémentaire peut se poser quant à la localisation des électrons autour et entre les atomes, *i.e.* "où sont les électrons ? " (question posée par R. Hoffmann lors de l'implémentation des COOP dans la méthode Hartree-Fock [85]). Une telle description de la localisation électronique autour des espèces chimiques considérées peut être obtenue par une analyse dans l'espace direct au moyen de la fonction ELF (*electron localisation function*) proposée par Becke et Edgecombe en 1990 [90], puis généralisée par Silvi et Savin [91] en 1994 en se basant sur l'approche topologique de Bader [92].

Cette fonction s'exprime de la manière suivante :

$$ELF(\vec{r}) = \frac{1}{1 + [D(\vec{r})/D_h(\vec{r})]^2} \tag{3.54}$$

où $D(\vec{r})$ est la densité d'énergie cinétique électronique locale due à la répulsion de Pauli et $D_h(\vec{r})$ la densité d'énergie cinétique de Thomas-Fermi, c'est-à-dire celle donnée par une paire d'électrons de mêmes spins dans le gaz homogène d'électrons de même densité que le système réel au point défini par $\vec{r}$. A partir de cette définition, on remarque que les valeurs prises par cette fonction sont comprises entre 0 et 1 (fonction normalisée, sans dimension).

$D_h(\vec{r})$ s'écrit :

$$D_h(\vec{r}) = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}(\rho)^{5/3} \tag{3.55}$$

La fonction $D(\vec{r})$ s'exprime comme la différence entre l'énergie cinétique d'un système de fermions, $T_s[\rho(\vec{r})]$, et celle qui apparaît dans la fonctionnelle de von Weizsäcker,

4. 1 Ry (Rydberg) = 13,6 eV.

$T_w[\rho(\vec{r})]$, définie comme la densité d'énergie cinétique pour un système de particules de densités identiques pour lesquelles la répulsion de Pauli n'existe pas. On a donc :

$$T_s[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} |\nabla\varphi_i(\vec{r})|^2 \tag{3.56}$$

où les φ_i correspondent aux orbitales Hartree-Fock ou Kohn-Sham, et

$$T_s[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{8}\frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} \tag{3.57}$$

avec :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\varphi_i(\vec{r})|^2 \tag{3.58}$$

Ainsi, la valeur 0 de la fonction ELF correspond à une localisation électronique très faible voir nulle, tandis qu'elle approche 1 pour des régions où les électrons sont appariés, en paires libres ou pour des régions où l'on rencontre des électrons célibataires, c'est-à-dire pour des densités électroniques fortes. La valeur médiane 0,5 correspond à la localisation électronique du gaz d'électrons libres et indique donc une délocalisation importante.

La fonction ELF est actuellement implémentée dans divers codes numériques de chimie théorique, tant pour le traitement de systèmes moléculaires que pour des systèmes plus étendus (cristaux). Dans le cadre de cette thèse, la fonction ELF a été essentiellement calculée au moyen du code VASP pour des phases optimisées.

Chapitre 4

Instabilité des CN_x : proposition *ab-initio* de modèles structuraux

4.1 Introduction

Les problématiques liées aux nouvelles classes de matériaux carbonitrures (CN_x) ont donné lieu à une recherche concertée entre équipes expérimentales et de modélisation, mise en oeuvre sur le plan européen principalement dans le cadre d'un réseau "TMR" (*training and mobility of researchers*) "Synthèse, structure et propriétés de nouveaux matériaux durs basés sur le carbone" regroupant six partenaires (dont l'ICMCB). Les nombreux et différents aspects qui ont pu être abordés pendant cinq ans (1997 à 2002) de manière expérimentale par les laboratoires partenaires - croissance de couches minces (Linköping, Suède), caractérisations mécaniques (Newcastle, Angleterre) et spectroscopiques (Stockholm (Suède), Orsay (France), Dresde, (Allemagne)) - ont été appuyées de manière théorique par l'ICMCB, en particulier par les travaux développés durant la thèse de M. Mattesini [12].

Les essais de synthèse des carbonitrures CN_x par croissance de couches minces a conduit à l'impossibilité d'obtenir des phases riches en azote, conjuguée à une amorphisation des dépôts polyphasiques obtenus [93, 94]. On a alors, comme indiqué à la figure 4.1, des taux d'azote pour les couches CN_x obtenues - cristallines ou amorphes - ne dépassent pas 25 % en composition ($x \sim 0,33$), et les maxima sont obtenus pour des phases amorphes (températures de substrat inférieures à 100 °C). Bien que les phases ainsi synthétisées, et plus particulièrement les phases cristallines de types fullerène (nanotubes C/N) puissent présenter des propriétés physiques (optiques, etc.) intéressantes, leur compositions restent éloignées des stœchiométries recherchées (i.e. C_3N_4) pour leur combinaison de propriétés thermodynamiques (stabilité en température plus importante que celle du diamant) et mécaniques (dureté de même ordre que celle du diamant). Pour cette dernière, l'obtention de composés non-cristallins est même défavorable *a priori*.

Parallèlement à ces voies de synthèses par dépôts chimiques, et de manière indépendante, plusieurs travaux [9, 95] montrent que des composés plus riches en azote (*i.e.* C_3N_4) sont susceptibles d'être obtenus, moyennant des synthèses par décomposition de précurseurs en milieu confiné et/ou faisant intervenir le paramètre thermodynamique

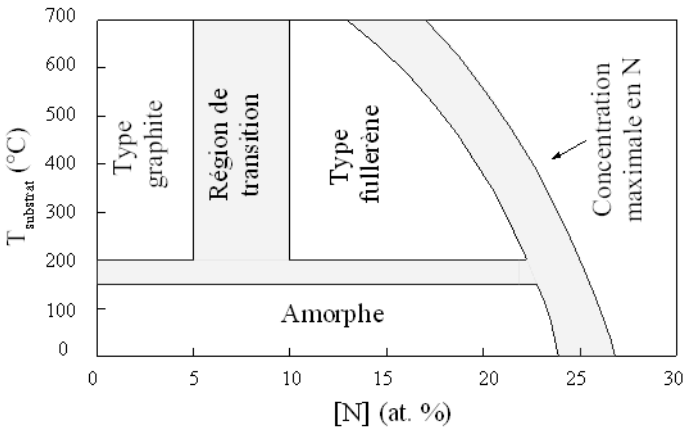


FIG. 4.1 – Diagramme de phase de CN_x déposé par CVD (technique de pulvérisation micro-ondes réactive - *reactive magnetron sputtering*) en fonction de la température du substrat et de la pression en azote gazeux dans la chambre de déposition, d'après Hellgren *et al.* [93, 94]. Les composés les plus riches en azote sont obtenus pour de basses températures du substrat et sont amorphes.

pression (ICMCB - G. Demazeau et G. Goglio). Les différentes caractérisations (par diffusion des rayons X ou par spectroscopies - vibrations et électrons profonds) confirment les compositions et structures obtenues [10]. Ces résultats permettent de souligner que la physico-chimie des couches minces est à distinguer de celle des réactions en milieu confiné donnant des poudres (en particulier sur la cinétique de formation et de décomposition des espèces réactives).

Il était alors nécessaire, compte-tenu de la problématique expérimentale présentée ci-dessus, de proposer des compositions modèles représentant au mieux les couches minces obtenues. La stœchiométrie riche en C phases bidimensionnelles et tridimensionnelles $C_{11}N_4$ (présentant à la fois des liaisons C-N et C-C) ont été proposées [13] puis optimisées, et des caractérisations spectroscopiques théoriques *ab initio* ont permis de donner une signature chimique, afin d'éventuellement les identifier au sein des couches CN_x préparées [12]. Cependant, la proposition d'un mécanisme susceptible d'expliquer l'instabilité de l'azote [96] au sein de ces couches semble pouvoir apporter un éclairage supplémentaire à cet aspect expérimental de la synthèse des carbonitrures, tout en montrant l'importance du facteur électronique (liaison chimique). L'approche proposée ne concerne que des agrégats au sein des dépôts, soit l'équivalent de quelques centaines de mailles cristallines.

4.2 Un modèle de structure pour CN_2

La métastabilité et l'énergie positive de formation des carbonitrures binaires CN_x [97, 98] sont deux caractéristiques expérimentales qui peuvent être liées à la haute énergie de la liaison triple de la molécule de diazote N_2 ($\Delta H_f^0 = 942$ kJ/mol). Cependant, le mécanisme d'expulsion de diazote moléculaire à partir des couches CN_x lorsque deux atomes d'azote se recombinent à nouveau dans un processus rapide, *i.e.* dès lors qu'une liaison C-N est rompue, n'a pas été clairement élucidé. Afin de proposer un modèle structural représentatif de la réaction, la stœchiométrie CN_2 dans la structure pyrite FeS_2 (ici isoélectronique à SiP_2 [99]) a été choisie.

Ce modèle présente comme caractéristique immédiate la présence de paires d'atomes d'azote dans les sites octaédriques d'un sous-réseau cubique faces centrées d'atomes de carbone. Il peut permettre de mesurer la variation des distances N-N en fonction du volume total de la maille, et de le comparer à la longueur de liaison triple dans N_2 moléculaire ($d_{N-N}^{molec} = 1{,}09$ Å). Deux analogies structurales appuient ce modèle. Premièrement, l'hypothèse du sous-réseau d'atomes de carbone en coordinence 6 au sein de la structure est apparenté aux structures bien connues de SiC et TiC (de type NaCl, lacunaire en carbone). Deuxièmement, la disposition initiale des "haltères" N-N est celle de N_2 solide (phase α - groupe d'espace $Pa\bar{3}$ (n°205), paramètre de maille de 5,644 Å à 4,2 K, N en site cristallographique (8c) - pour une température inférieure à 35 K [100]). Le modèle proposé s'en trouve par conséquent validé. La structure résultante, CN_2 pyrite, mettant en évidence une paire d'atomes d'azote dans le site octaédrique propre à une maille de carbone est montrée figure 4.2, et la disposition des atomes d'azote - *avant optimisation de géométrie* - est explicitée dans le tableau 4.1.

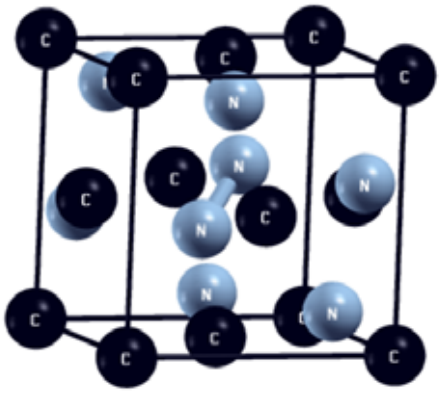


FIG. 4.2 – Structure modèle pyrite de la phase CN_2 (cubique faces centrées - groupe d'espace $Pa\bar{3}$ (n°205)). Noter la présence de paires N-N en site octaédrique de carbone.

	Haltère 1	Haltère 2	Haltère 3	Haltère 4
Pos. atomiques (a/8 b/8 c/8)	3 3 3 5 5 5	5 7 1 3 1 7	1 5 7 7 3 1	7 1 5 1 7 3

TAB. 4.1 – Schéma d'occupation des sites octaédriques par les paires atomiques ("haltères") dans la structure pyrite.

4.2.1 Optimisation de la géométrie et justification *a posteriori* du choix de la phase de type pyrite

La structure cristalline initiale, optimisée géométriquement par le code VASP [68] avec un maillage dense de la première zone de Brillouin ($\{\mathbf{k}_x,\mathbf{k}_y,\mathbf{k}_z\}$ de {9,9,9}), est stabilisée avec une énergie de -23,856 eV/u.f. . Elle conserve sa symétrie initiale (groupe d'espace $Pa\bar{3}$ - n°205), les atomes C occupant le site cristallographique (4a) et les atomes N le site (8c) avec x = 0,402. Le paramètre de maille à l'équilibre a_{eq} est égal à 3,98 Å, c'est-à-dire inférieur à a_{SiC} (4,35 Å), à a_{TiC} (4,46 Å) et à $a_{N_2-\alpha}$. Dans cette maille optimisée, la distance azote-azote est de 1,34 Å (à comparer avec la longueur de liaison triple N≡N dans N_2 de 1,09 Å) indiquant une séparation marquée des deux atomes.

Deux remarques supplémentaires peuvent être effectuées quant à la stabilité de cette structure modèle. Premièrement, cette structure est stabilisée de 6,5 eV par unité formulaire CN_2 par rapport à N_2 moléculaire étudié en super-maille et C atomique (cf. figure 4.3). Ceci permet de suggérer que la formulation "CN_2" proposée devrait aboutir à un matériau au moins thermodynamiquement métastable, compte-tenu du fait que la liaison triple N≡N du diazote moléculaire n'a pas besoin d'être entièrement rompue pour sa formation, à l'inverse des autres carbonitrures CN_x présentant une hybridation sp^2 ou sp^3 des espèces atomiques.

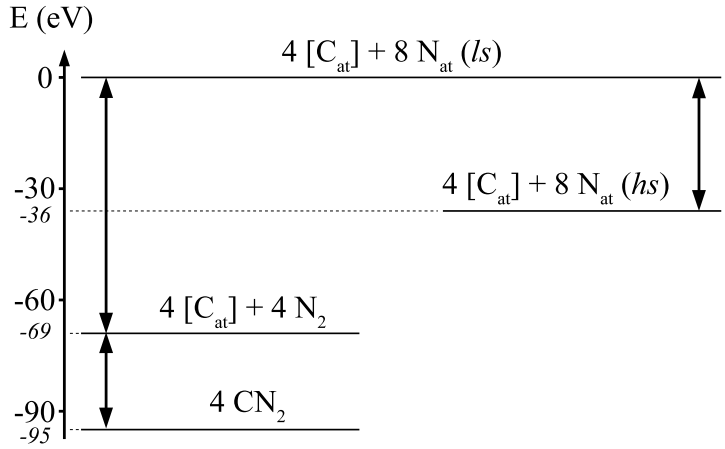


FIG. 4.3 – Energies relatives indiquant la stabilisation de CN_2 (structure pyrite) par rapport à ses espèces constituantes. Les énergies sont ramenées à celle d'une maille formulaire CN_2. L'indice *at* correspond à l'espèce *atomique*. (ls) et (hs) correspondent, respectivement, à *low spin* et *high spin*.

Deuxièmement, ce modèle dérivé de FeS_2 pyrite a été comparée à d'autres structures modèles simples de type AX_2 - après optimisation de géométrie dans les mêmes conditions. Les résultats sont portés dans le tableau 4.2. Ainsi, la structure pyrite proposée apparaît comme la plus stable de celles traitées, que l'azote soit lié à un autre azote (AlB_2 ω, dans lequel N forme un sous-réseau graphitique) ou non (CaF_2, où N est en site tétraédrique). Cependant, la stabilisation apportée par la conservation de la paire d'azote est confirmée par le classement en énergie des phases étudiées : les structures modèles proposant des atomes N susceptibles de former des paires, *i.e.* des liaisons fortes, sont les plus stables.

Structure modèle optimisée	Energie par u.f. (eV)	Volume par u.f. (Å^3)
FeS_2 Pyrite	**-23,856**	**15,61**
AlB_2 ω	-22,690	38,93
SiO_2 Stishovite	-21,825	29,605
CaF_2 Fluorine	-17,493	20,21

TAB. 4.2 – Energies et volumes par unité formulaire de différents modèles de phases AX_2 optimisées géométriquement pour la stœchiométrie CN_2.

4.2.2 Etude de CN_2 sous contrainte mécanique

Calcul des constantes mécaniques de CN_2 pyrite

Comme indiqué précédemment (chapitre 2), la variation de l'énergie totale de la maille en fonction d'un contrainte imposée (variation du volume, variations de forme de maille) permet de déterminer par un traitement simple différentes constantes mécaniques du matériau considéré. Ici, deux types de contraintes ont été imposées, afin d'une part de déterminer le module de compressibilité B_0 de CN_2 pyrite (lissage quadratique par l'EOS de Birch au 3ème ordre - équation 2.2), et d'autre part de déterminer son module de cisaillement G_0 (calcul des constantes élastiques).

Le tracé de la courbe de l'énergie en fonction du paramètre de maille a (ou par équivalence, au volume V) autour du paramètre de maille à l'équilibre a_{eq} = 3,98 Å (respectivement à V_{eq}, la maille étant cubique, $V = a^3$) est montré figure 4.4. Cette courbe présente l'allure quadratique attendue dans un intervalle $a_{eq} \pm 0,4$ Å, ce qui correspond à une zone dite de comportement élastique. La valeur du module de compressibilité calculé sur cette zone est de 405 GPa, du même ordre que celui du nitrure de bore cubique (396 GPa [12]).

Les constantes élastiques calculées pour CN_2 pyrite sont les suivantes : c_{11} = 408 GPa, c_{12} = 407 GPa, c_{44} = 564 GPa, soit un module de cisaillement G_0 résultant de 338 GPa. Cette dernière valeur relativise celle de B_0, puisque inférieure d'environ 60 GPa au module de cisaillement du nitrure de bore cubique, mais la classe cependant dans les phases dures (dureté de Vickers extrapolée à partir de la figure 2.2 supérieure à 35 GPa). De plus, l'examen du critère mécanique de Born indique, par la faible différence - environ 1 GPa - entre c_{11} et c_{12}, que la maille cristalline est assez proche de l'instabilité, et renforce ainsi la qualification de phase métastable pour la structure modèle CN_2 pyrite.

Etude de CN_2 pyrite en régimes élastique et non élastique : distance N-N

La simulation de la variation du paramètre de maille autour de l'équilibre peut être considérée comme une description approchée des contraintes exercées sur une maille cristalline lors d'un dépôt CVD ou PVD soit par le substrat, soit en surface. Afin de rendre compte du comportement de la paire d'atomes d'azote au sein d'un même site octaédrique dans la maille de CN_2 pyrite, la variation de la distance N-N en fonction du paramètre de maille a été étudiée, à la fois *dans* (3,4 < a < 4,3 Å) et *hors* (a > 4,3 Å) de la zone élastique définie précédemment (voir figure 4.5).

Deux comportements distincts de la variation de d_{N-N} sont alors à considérer. D'une part, dans la zone élastique, elle est quasiment linéaire et proportionnelle au paramètre de

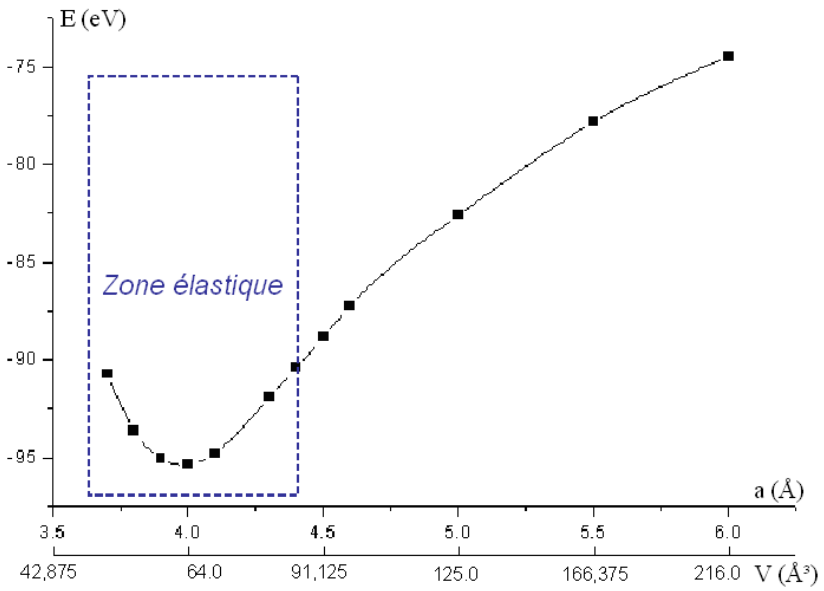


FIG. 4.4 – Energie totale en fonction du paramètre de maille a / du volume V pour CN_2 dans la structure modèle pyrite. Le nombre d'unités formulaires prises en compte est de 4.

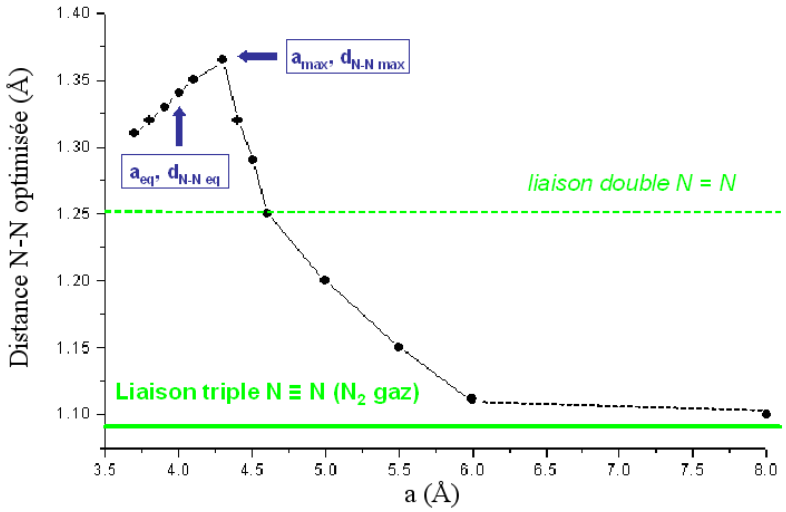


FIG. 4.5 – Distances N-N relaxées en fonction du paramètre de maille a pour CN_2 dans la structure modèle pyrite. Pour le paramètre de maille à l'équilibre a_{eq} = 3,98 Å, d_{N-Neq} = 1,35 Å. Pour le paramètre de maille a_{max} = 4,3 Å, la distance N-N est maximale et égale à 1,37 Å.

maille. A l'équilibre, d_{N-Neq} est de 1,35 Å, valeur intermédiaire entre la longueur moyenne d'une liaison double N=N ($\sim$ 1,25 Å) et d'une liaison simple N-N ($\sim$ 1,35 Å). La valeur maximale d_{N-Neq} = 1,37 Å, est atteinte lorsque le paramètre de maille est égal à 4,3 Å (soit une augmentation de 33 % du volume de maille).

Au-delà de cette limite, on se situe dans la zone de comportement inélastique : si la variation de la courbe E=f(V) n'est plus considérée comme quadratique, d_{N-N} *décroît* avec l'augmentation du paramètre de maille jusqu'à atteindre des valeurs compatibles avec une liaison double N=N pour a $\geq$ 4,6 Å, et , de manière asymptotique, avec une liaison triple N≡N (1,10 Å) pour a $\geq$ 6 Å. Les contraintes ainsi simulées rendent non seulement la structure instable énergétiquement (*fig.* 4.4), mais favorisent la formation et le départ de N_2 gazeux.

4.2.3 Structure électronique de CN_2

La structure électronique (DOS et structure de bandes) de la structure modèle CN_2 pyrite a été étudiée par ASW (*cf.* chapitre 3). La compacité de la maille cristalline CN_2 pyrite ne dépassant pas les 58 %, des sphères vides ont été introduites. Les DOS projetées pour chaque site, tenant compte de la multiplicité par unité formulaire (soit un atome de carbone et deux atomes d'azote), et la structure de bandes parcourant la 1ère zone de Brillouin du réseau cfc pour les directions Q, Λ, Δ, Z et entre le point W ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$) et K ($\frac{3}{4}$ $\frac{3}{8}$ $\frac{3}{8}$) sont montrées par les figures 4.6 et 4.7, respectivement.

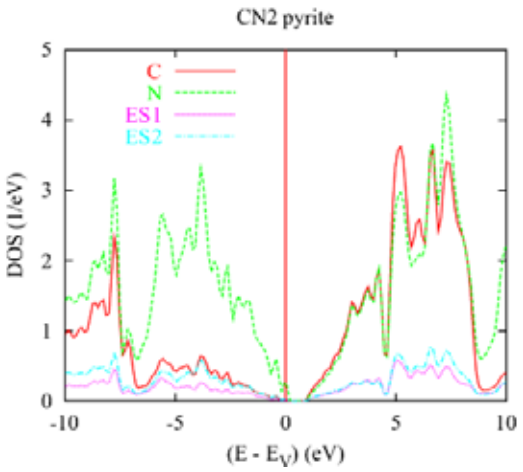


FIG. 4.6 – Densités d'état projetées sur chacun des sites dans CN_2, dans la structure modèle pyrite.

La bande de valence est séparée de la bande de conduction par une bande interdite d'environ 1 eV. Après examen de la structure de bande, cette bande interdite est un gap indirect entre les points Γ (0 0 0), centre de la BZ de la BV et L ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$) de la BC. Notons que la dispersion des bandes (par exemple en Γ) sur une grande fenêtre énergétique souligne le caractère *sp* des bandes, donc l'importante hybridation des espèces en présence.

Le haut de la BV est dominé par les états de l'azote indépendemment de leur multiplicité dans la maille (deux fois plus que de carbone). Ceci démontre *a posteriori* le caractère de nitrure de ce composé. La BV est séparée en deux régions énergétiques distinctes : entre -10 et -6 eV, on peut constater l'allure identique des DOS du carbone

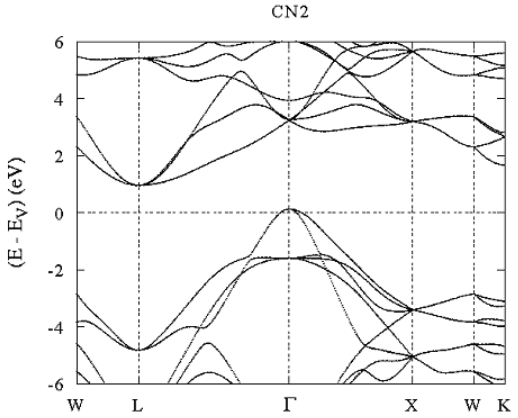


FIG. 4.7 – Diagramme de structures de bandes d'énergie selon les directions principales de la zone de Brillouin (maille cubique faces centrées) de CN_2 dans la structure modèle pyrite.

et de l'azote (de même que celles des sphères vides), présupposant la covalence de la liaison se situant dans cette région énergétique. Cependant, dans la partie allant de -6 eV jusqu'en haut de la BV, la liaison C-N est beaucoup moins présente, l'allure des DOS de l'azote étant différente de celles du carbone. La BC montre les états vides caractérisés par des poids similaires de DOS provenant des deux espèces atomiques en présence. Les états des sphères vides beaucoup moins intenses suivent la même allure.

Le caractère semi-conducteur obtenu pour cette structure modèle, et particulièrement la largeur de la bande interdite ($\sim$ 1 eV) ne saurait être prise à titre quantitatif, car l'utilisation d'une fonctionnelle homogène de la densité électronique, *i.e.* la LDA, amène des amplitudes sous-estimées de bande interdite. La LDA est dite, en effet, "surliante". Néanmoins, des calculs faisant appel à une fonctionnelle à gradient (GGA) et utilisant la méthode FP-LAPW ne permet pas de constater une modification quelconque de la bande interdite.

4.2.4 Analyse de la liaison chimique

L'interprétation des comportements énergétiques et mécaniques du modèle CN_2 pyrite nécessite la compréhension des interactions/liaisons chimiques au sein de la maille, et plus particulièrement de l'interaction N/N au sein d'un même site octaédrique. A cet effet, les fonctions E_{COV} (qualification des interactions entre espèces chimiques) et ELF (cartographie de localisation des électrons) sont utilisées.

Analyse des interactions chimiques par E_{COV}

Le tracé, de -16 à 10 eV, des E_{COV} totale et projetées pour les interactions C/N et N/N, est montré figure 4.8. La BV a été résolue sur une fenêtre énergétique de 16 eV. Entre -16 et 10 eV, E_{COV}^{totale} est négative et est dominée par l'interaction liante C-N. En revanche pour la fenêtre énergétique [-10 eV ; 0 eV], l'interaction devient anti-liante ($E_{COV} > 0$) et est dominée par l'interaction déstabilisante N-N. La BC est dominée par les interactions antiliantes. Il est à noter que les intensités relatives des E_{COV} pour les interactions C/N et N/N sont similaires, indiquant ainsi que les interactions sont de même type.

Par conséquent, cette analyse permet de suggérer la stabilisation du système par l'interaction C/N, bien que celui-ci devienne métastable sous l'influence des interactions N/N, fortement antiliantes. Ainsi, des contraintes imposées affectant le sous-réseau de carbone (augmentation du paramètre de maille, cisaillement, etc.) et affaiblissant les liaisons C-N favorisent par contrecoup les liaisons N-N. Ceci permet de conforter l'hypothèse d'un composé CN_2 métastable - thermodynamiquement et mécaniquement - proposée plus haut.

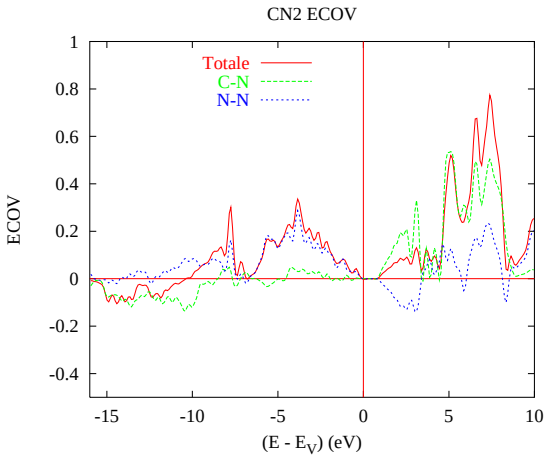


FIG. 4.8 – E_{COV} de CN_2 dans la structure modèle pyrite.

Analyse de la localisation électronique par ELF

Comme explicité précédemment (chapitre 3), la fonction de localisation électronique - normalisée entre 0 (localisation nulle) et 1 (localisation maximale)- peut être projetée sur un plan précis de la structure cristalline considérée, afin de suivre l'évolution d'une liaison particulière suivant une direction donnée. Dans ce sous-chapitre, les ELF ont été extraites grâce au code CRYSTAL 95 [101]. Par la suite, elles seront majoritairement extraites directement par VASP [68], les résultats étant identiques par ailleurs.

L'évolution des ELF au sein de la structure modèle CN_2 pyrite pour l'augmentation du paramètre de maille a été suivie dans un plan du cristal contenant la chaîne atomique C-N-N-C (*fig.* 4.2). Cette dernière est composée par deux atomes de carbone aux centres de faces opposées et par la paire constituée par les deux atomes d'azote dans un site octaédrique de la maille. Pour indication, ce plan correspond *grosso modo* au plan cristallographique [-1 1 0]. Les distances initiales (*i.e.* à l'équilibre) C-N et N-N sont, respectivement, de 1,67 Å et 1,37 Å (figure 4.9). Cette dernière évoluant vers une valeur proche de la distance N-N moléculaire (liaison triple), le plan choisi permet de suivre en particulier les modifications des localisations électroniques entre les atomes d'azote.

L'analyse des cartes d'ELF des figures 4.9, 4.10 et 4.11, permet d'effectuer les constatations suivantes :

1. La dénomination de liaison C-N employé ci-dessus est justifiée : en effet, à l'équilibre, il existe une forte localisation électronique entre les deux espèces indiquant que les atomes sont liés de manière covalente.

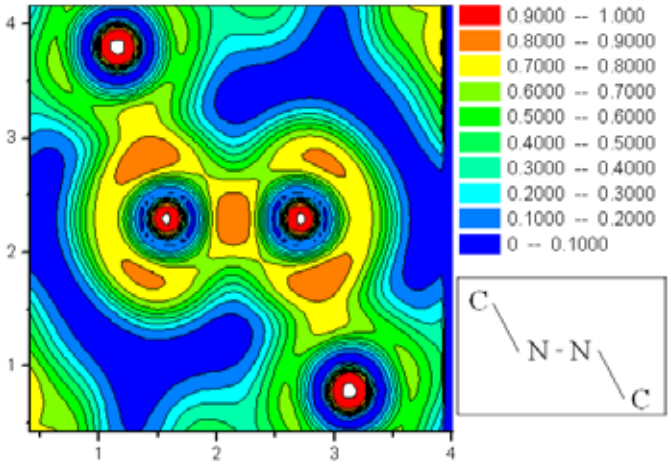


FIG. 4.9 – Etat de liaison carbone-azote dans le cristal CN_2 pyrite. La fonction ELF est tracée pour un plan cristallin contenant la chaîne atomique C-N-N-C, comme indiqué sous l'échelle de localisation. La distance C-N est de 1,67 Å. Le transfert de charge entre C et N est de 0,8 électrons.

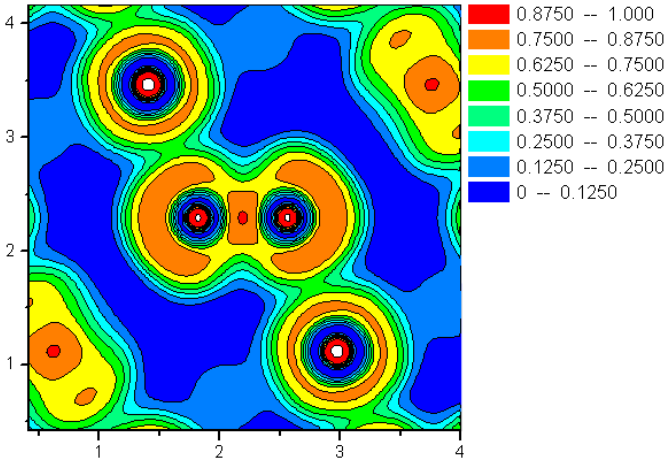


FIG. 4.10 – Etat de formation/rupture de la liaison C-N dans le cristal CN_2 pyrite. La fonction ELF est tracée dans le même plan que pour la fig. 4.9. La distance C-N est ici 1,84 Å. Le transfert de charge entre C et N est de 0,4 électrons.

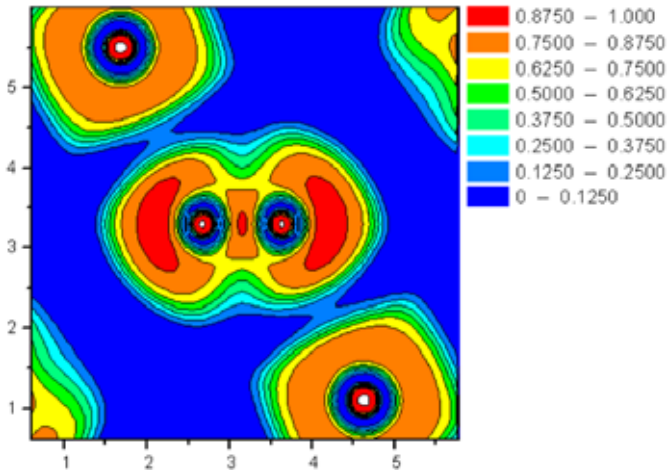


FIG. 4.11 – Diazote moléculaire dans le cristal CN_2 pyrite. La fonction ELF est tracée dans le même plan que pour la fig. 4.9. La distance C-N est de 2,3 Å. Le transfert de charge entre C et N est de 0,0 électron.

2. Figure 4.9 : état de liaison carbone-azote dans le cristal CN_2 pyrite.
   - la localisation électronique s'étend d'une manière régulière le long de la chaine de liaison C-N-N-C. Dans celle-ci, la liaison N-N est non polarisée (ce qui est dû à la symétrie structurale), comme le montre la densité "0,8 - 0,9" de forme ellipsoïdale localisée entre les deux atomes. Les liaisons C-N sont, quant à elles, polarisées : en effet, la forme de la densité maximale "0,8 - 0,9" est en demi-lune, la face plane orientée vers l'atome N, et cette densité est plus proche de N que C.
   - les doublets non liants de N sont visibles, avec une moindre importance que la localisation électronique entre atome N et de C. Ils se placent à un angle d'environ 120° par rapport aux liaisons N-N et C-N, ce qui est dû à la répulsion électronique exercée par ces liaisons.
3. Figure 4.10 : état de formation/rupture de la liaison C-N dans le cristal CN_2 pyrite.
   - l'étape intermédiaire entre formation : figure 4.10 → figure 4.9 d'une part et rupture : figure 4.10 → figure 4.11 de liaison C-N est bien illustrée avec une distribution homogène de la densité autour des atomes de carbone et une faible localisation entre C et N.
   - la paire N-N est formée avec une augmentation de la densité électronique entre les deux atomes d'une part et l'apparition d'une forte localisation au lieu des doublets non engagés d'autre part (densité entre 0,875 et 1).
4. Figure 4.11 : formation d'une entité se rapprochant du diazote moléculaire dans le cristal CN_2 pyrite.
   - la liaison C-N est maintenant rompue : absence de contours de localisation entre C et N et densification de la localisation autour des atomes C.
   - la paire N-N est isolée et la localisation entre les atomes ainsi qu'au niveau des doublets non engagés est forte (densité entre 0,875 et 1). Ces derniers sont dans l'alignement de la liaison N-N, ceci serait à corréler à ce qui est obervé pour une liaison triple, caractérisant une molécule de diazote.

4.2.5 Apports de la structure modèle CN_2 pyrite

Le carbonitrure modèle CN_2 pyrite permet d'effectuer plusieurs remarques concernant l'enrichissement en azote des CN_x synthétisés par CVD. En effet, une perturbation plaçant la maille cristalline hors des conditions d'élasticité - contrainte dûe à la surface de dépôt, par exemple - voit l'augmentation du paramètre de maille (distorsion du sous-réseau de carbone) s'accompagner d'une diminution de la distance N-N jusqu'à atteindre des dimensions moléculaires (*fig.* 4.5). La densité électronique autour de la paire N-N est de la même façon modifiée vers une configuration qui est celle de N_2 gazeux.

On peut ainsi considérer à partir de ce modèle (métastable thermodynamiquement et mécaniquement) que N_2 gazeux peut être facilement expulsé de couches CVD de carbonitrures CN_x, ce qui est confirmé par des preuves expérimentales récentes [94]. A l'inverse, la possibilité de piégeage de l'azote sous conditions extrêmes (basses températures/hautes pressions) dans de tels matériaux est envisageable. Ceci souligne la difficulté de la formation des liaisons C-N dans les synthèses (CVD) de carbonitrures, et encourage les voies faisant intervenir des précurseurs chimiques possédant déjà ce type de liaisons.

4.3 Modèle structural C_2N : départ de cyanogène

Parmi les espèces chimiques simples susceptibles d'être formées à partir d'une surface CN_x lors d'un dépôt CVD ou PVD, outre N_2, il existe des molécules comme le cyanogène C_2N_2, ou HCN, présentant des liaisons triples (ici carbone-azote). Même si la liaison triple C≡N (de longueur égale à 1,16 Å [102]) s'avère moins stable que la liaison N≡N avec une enthalpie de formation de $\Delta H_f^0 = 890$ kJ/mol ($\Delta H_f^0(N \equiv N) = 942$ kJ/mol), elle peut néanmoins aussi constituer un facteur défavorable pour la formation de carbonitrures binaires CN_x.

Afin de compléter l'étude sur les mécanismes de départs d'azote hors des couches de carbonitrures CVD, le modèle CN_2 pyrite est modifié en modèle C_2N pyrite par substitution d'un atome N choisi par un atome C, dans chaque site octaédrique (tableau 4.3), le sous-réseau original de carbone cfc étant conservé par ailleurs. La structure modèle (quatre unités formulaires) avant optimisation de géométrie est alors à rapprocher des structures AXY de type PtSnX (dérivées de la pyrite, avec X = S, Se, Te) étudiées par Weihrich *et al.* [103,104] de manières théorique et expérimentale. La stœchiométrie résultante reste cependant plus riche en azote que le carbonitrure modèle $C_{11}N_4$ proposé par Mattesini *et al.* [97,98].

	Haltère 1		Haltère 2		Haltère 3		Haltère 4	
Atomes	C	N	C	N	C	N	C	N
Pos. atomiques ($\frac{a}{8}$ $\frac{b}{8}$ $\frac{c}{8}$)	3 3 3	5 5 5	5 7 1	3 1 7	1 5 7	7 3 1	7 1 5	1 7 3

Tab. 4.3 – Schéma d'occupation des sites octaédriques par les paires atomiques C-N dans la stucture modèle C_2N pyrite avant optimisation de géométrie.

4.3.1 Optimisation de géométrie et étude sous contrainte

Structure C_2N optimisée

La structure cristalline initiale, optimisée géométriquement par le code VASP [68] avec un maillage dense de la première zone de Brillouin ($\{\mathbf{k}_x,\mathbf{k}_y,\mathbf{k}_z\}$ de {7,7,7}), est stabilisée avec une énergie de -24,560 eV/u.f. . La symétrie cubique de départ est conservée avec le groupe d'espace $P2_13$ (n°198), c'est-à-dire une structure de type ullmannite (NiSbS), les atomes occupant des sites cristallographiques (4a) avec, respectivement, $x_{C_{SR}}$ = -0,044 , pour les atomes C formant avant optimisation de géométrie le sous-réseau cfc ; x_{C_H} = 0,413 et x_{N_H} = 0,599 pour les atomes C et N (respectivement) formant avant optimisation de géométrie les paires C-N. Le paramètre de maille à l'équilibre a_{eq} est de 4,11 Å indiquant une dilatation de la maille par rapport au modèle CN_2 pyrite. La distance $d_{C_H-N_H}$ est ici de 1,326 Å, valeur intermédiaire entre la longueur de liaison simple C-N (1,47 Å) et double C=N (1,24 Å).

Il est à noter qu'un modèle structural C_2N alternatif a été également envisagé : en se basant sur CN_2 pyrite, le sous-réseau cfc de carbone a été substitué par un sous-réseau N, et les paires N-N par des paires C-C. Après optimisation de géométrie dans les mêmes conditions que pour le premier modèle envisagé, l'énergie de stabilisation obtenue est de -21,197 eV/u.f. avec un paramètre de maille de 4,22 Å, le groupe d'espace initial étant

conservé. Cette phase modèle étant moins stable que la première, elle n'a pas été étudiée plus avant.

Calcul des constantes mécaniques

Comme précédemment, la courbe $E = f(V)$ (*fig.* 4.12) tracée (au moyen du code VASP) pour le modèle C_2N pyrite autour du volume à l'équilibre (V_{eq}= 69,49 Å^3) présente une zone élastique (pour $a_{eq} \pm 0{,}2$ Å) et une zone non-élastique. Le module de compressibilité B_0, calculé dans cette zone élastique, a pour valeur 272 GPa : cette structure modèle présente donc une plus grande plasticité que CN_2 pyrite sous une contrainte de pression isostatique et un domaine élastique plus étroit.

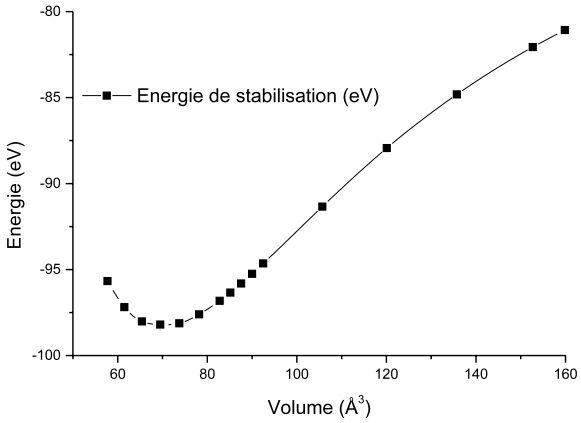


FIG. 4.12 – Energie totale en fonction du volume V pour C_2N dans la structure modèle pyrite. Le nombre d'unités formulaires prises en compte est de 4.

Les constantes élastiques calculées pour cette phase modèle sont les suivants : c_{11}= -139 GPa ; c_{12}= 145 GPa et c_{44}= 2,5 GPa. Selon le critère de Born pour une maille cubique, le modèle C_2N proposé est très instable mécaniquement ($c_{11} < 0$) et, par voie de conséquence, au mieux métastable d'un point de vue thermodynamique. Cette structure se prête donc, soit à un réarrangement (pouvant conduire à une amorphisation de la phase) pour un gain de stabilité, soit à une décomposition (perte d'espèces chimiques).

Variation des distances C_{SR}-C_H et C_H-N_H

L'évolution des distances C_{SR}-C_H et C_H-N_H en fonction du paramètre de maille a été suivie dans la zone élastique pour 3,86 < a < 4,36 Å, et hors de cette zone pour a > 4,36 Å, puis tracée dans la figure 4.13. Comme dans le cas du modèle CN_2 pyrite, les variations de distances suivent un comportement différent en fonction de la valeur de a.

La distance C_{SR}-C_H est croissante et quasi-linéaire sur chacune des zones considérées, mais sa pente augmente au-delà de 4,44 Å (zone de transition entre régime élastique et non-élastique). Le paramètre correspondant à ce point d'inflexion de la courbe $d_{C_{SR}-C_H} = f(a)$ est également celui correspondant au maximum de la courbe $d_{C_H-N_H} = f(a)$, soit 1,341 Å. La distance C_H-N_H croît donc avec a dans la zone élastique, sans toutefois

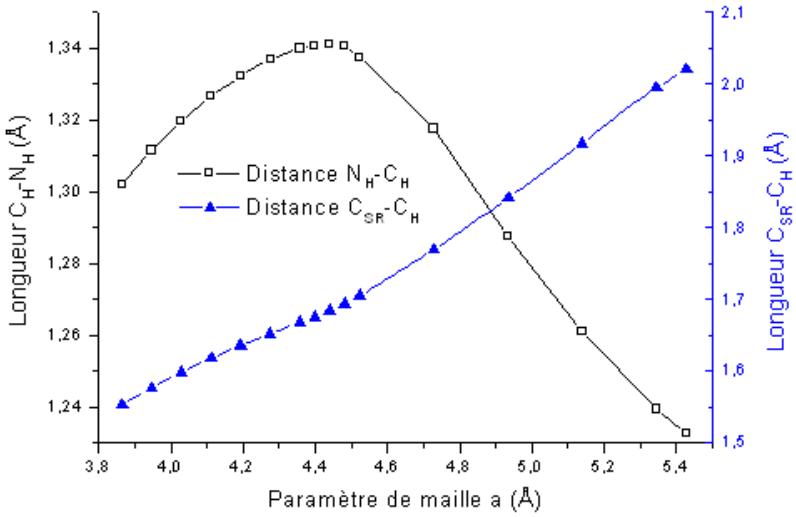


FIG. 4.13 – Distances C_H-N_H et C_{SR}-C_H en fonction du paramètre de maille. Les distances considérées sont celles des premiers voisins.

atteindre la longueur de liaison simple C-N (1,47 Å). Au-delà du maximum, cette distance décroît lorsque le paramètre de maille augmente, jusqu'à descendre en dessous de la longueur de liaison double C=N (1,24 Å).

Ainsi, la distorsion du sous-réseau initial de carbone (C_{SR}) conduit à un rapprochement des espèces C_H et N_H, pouvant être comparé au comportement des paires d'azote du modèle CN_2. L'hypothèse d'une formation "directe" d'une molécule de cyanogène N≡C-C≡N est donc d'ores et déjà à écarter, au profit d'une hypothèse de création de radicaux •C≡N, qui pourraient se recombiner (entre eux ou avec de l'hydrogène résiduel) par la suite en surface.

4.3.2 Structure électronique de C_2N

La structure électronique du modèle C_2N a été étudiée par la méthode ASW. Les DOS obtenues sont projetées pour chaque site, tenant compte de la multiplicité par unité formulaire (soit deux atomes de carbone et un atome d'azote) et la structure de bandes parcourant la 1ère zone de Brillouin du réseau cubique simple pour les directions S, Δ, Σ, T et Λ entre les points R ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$) et Γ (0 0 0) sont montrées par les figures 4.14 et 4.15, respectivement.

Par rapport à CN_2 pyrite, le modèle structural C_2N présente un électron de valence de moins. On peut donc s'attendre à une structure électronique semblable - ce qui se retrouve en particulier dans la fenêtre énergétique [-5 ; 5 eV] - sauf pour la position du niveau de Fermi. En effet, celui-ci se retrouve traversant les états quantiques p, majoritairement de type N, alors qu'il se trouve dans la bande interdite pour CN_2. Le modèle structural C_2N adopte donc un comportement métallique. Il présente de plus un caractère de nitrure, les états de l'azote essentiellement 2p, non engagés dans une liaison chimique, dominant la

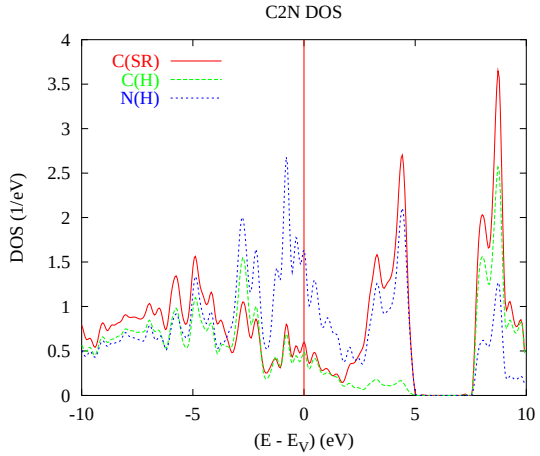


FIG. 4.14 – Densités d'état projetées sur chacun des sites dans C_2N, dans la structure modèle.

BV au voisinage du niveau de Fermi (à partir de -3 eV). Cependant, il est à noter qu'en deça de cette zone, les profils des DOS pour les trois espèces C_{SR}, C_H et N_H, sont tout à fait similaires, laissant ainsi supposer l'existence de liaisons de type covalent entre les espèces.

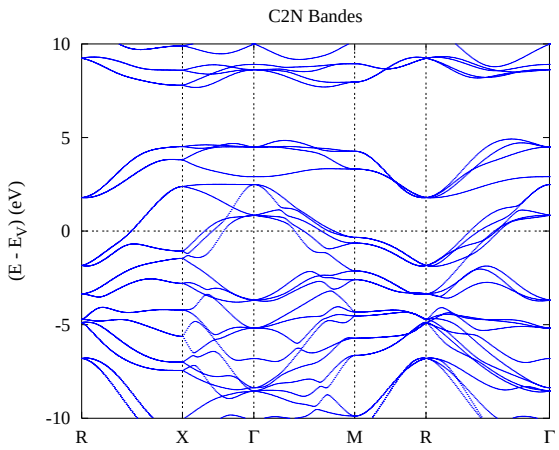


FIG. 4.15 – Diagramme de structures de bandes d'énergie selon les directions principales de la zone de Brillouin (maille cubique simple) de C_2N dans la structure modèle étudiée.

La structure de bandes illustre le comportement métallique de C_2N, et en particulier la forte dispersion due aux états sp (directions Δ et Σ entre les points X, Γ et M). On peut également retrouver une similitude entre les structures des deux modèles C_2N et CN_2 (*fig.* 4.6) dans la direction Δ, pour une fenêtre de [-3 ; 3 eV] pour le premier, de [-6 ; 0 eV] pour le second.

4.3.3 Analyse de la liaison chimique

L'analyse des interactions/liaisons chimiques au sein du modèle C_2N proposé a été effectuée au moyen des fonctions E_{COV} et ELF. Le comportement des trois types d'interactions/liaisons (C_{SR}/C_H, C_{SR}/N_H et C_H/N_H) est alors comparé à celui des liaisons C-N

et N-N au sein du modèle CN_2 pyrite.

Analyse de la liaison chimique par E_{COV}

La figure 4.16 montre le tracé des E_{COV} des interactions C_{SR}/C_H, C_{SR}/N_H et C_H/N_H sur la gamme d'énergie allant de -16 à 10 eV. Sur la BV, les interactions sont globalement liantes (plus particulièrement encore de -16 à -5 eV) et stabilisent le cristal. Les sommes des énergies de covalences comparées pour la BV montrent que les interactions C_{SR}/C_H et C_H/N_H sont de même type (liaisons covalentes) : $\sum_{ECOV}(C_{SR}/C_H)$= -3,75795 et $\sum_{ECOV}(C_H/N_H)$= -2,97001. L'interaction C_{SR}/N_H étant plus faible ($\sum_{ECOV}(C_{SR}/N_H)$= -1,4177) présente un caractère ionique plus marqué.

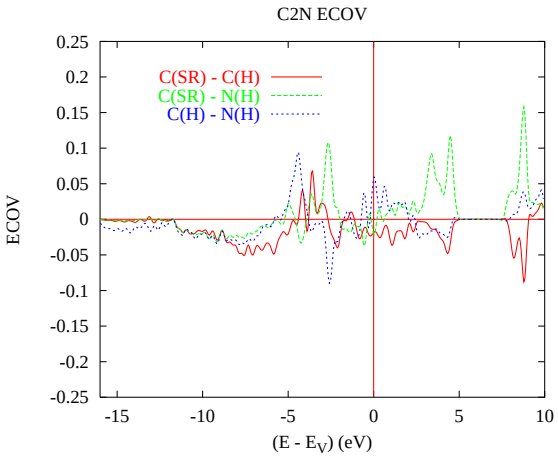


FIG. 4.16 – E_{COV} de C_2N dans la structure modèle étudiée.

Les interactions au sein du cristal C_2N participent donc de manière globale à sa stabilité, contrairement à CN_2 pyrite, pour lequel l'interaction N/N est antiliante. De plus, deux types d'interactions (covalentes et ioniques) sont présentes au sein de C_2N, le modèle CN_2 étant covalent. Ainsi, une contrainte imposée à C_2N permettrait une rupture immédiate de l'interaction C_{SR}/N_H avant de modifier de manière importante les liaisons covalentes, alors que les interactions au sein du modèle CN_2 pyrite impliquent leur modifications simultanées.

Analyse de la liaison chimique par ELF

De la même manière que pour CN_2, l'évolution des ELF est ici suivie dans le plan cristallographique [-1 1 0] contenant la chaîne atomique C-C-N-C (*fig.* 4.17). Deux états particuliers sont considérés : à l'équilibre avec a_{eq} = 4,11 Å (*fig.* 4.17(a)) et pour un paramètre de maille imposé de 5,43 Å (*fig.* 4.17(b)), dans la zone non-élastique.

On peut dès lors effectuer les constatations suivantes :

1. A l'équilibre (figure 4.17(a)) :
   - la qualification de covalence pour les interactions C_{SR}/C_H et C_H/N_H, effectuée d'après les E_{COV} est justifiée *a posteriori*. En effet, on peut remarquer de fortes localisations électroniques entre les espèces atomiques considérées (0,8< ELF <0,1),

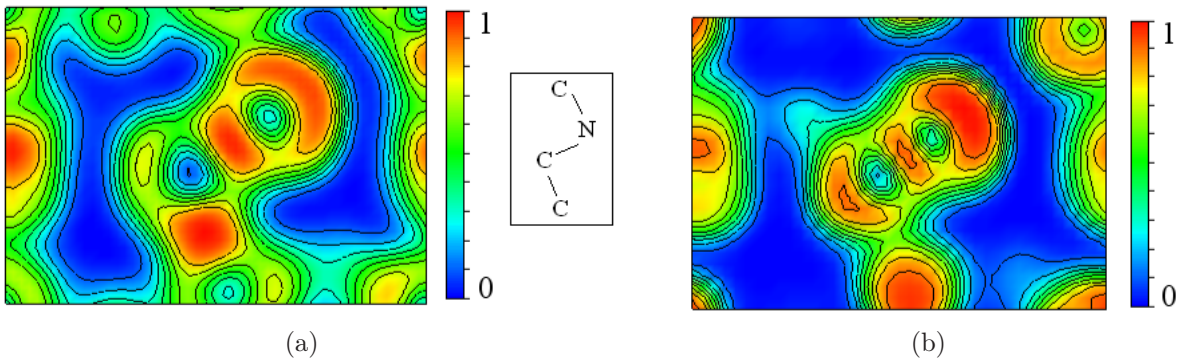


FIG. 4.17 – Fonction ELF pour le modèle C_2N dans le plan cristallin [-1 1 0] contenant la chaîne atomique C-C-N-C. La figure 4.17(a) montre ce plan pour le paramètre de maille à l'équilibre, la figure 4.17(b) pour un paramètre de maille de 5,43 Å.

avec une légère déformation en demi-lune entre C_H et N_H (face plane orientée vers N) dûe à la différence de polarisation.
- de même pour le caractère ionique marqué de l'interaction C_{SR}/N_H. La localisation électronique entre les deux espèces est beaucoup plus faible (ELF ∼0,6). De plus, la forme qu'elle adopte autour de N_H est similaire à celle observée pour l'état intermédiaire "formation/rupture de la liaison C-N" dans le cristal CN_2 pyrite.

2. Hors équilibre, pour a = 5,43 Å (figure 4.17(b)) :
   - la liaison C_H-N_H est plus courte et possède un caractère covalent marqué (localisation importante entre les espèces).
   - la liaison C_{SR}-N_H n'existe plus (localisation nulle entre les espèces), et la liaison C_{SR}-C_H est au mieux ionique (ELF ∼0,5). Dans le premier cas, la localisation forte (ELF >0,9) autour de N_H adopte la forme obtenue pour l'état "N_2 moléculaire dans CN_2 pyrite", correspondant à un doublet non engagé. Pour le second cas, on peut constater autour de C_H une localisation de forme similaire mais d'intensité moindre (0,7< ElF <0,9), ce qui peut se traduire par la présence un électron célibataire, et donc d'une entité radicalaire •C≡N au sein du cristal C_2N pyrite.

4.3.4 Apport de la structure modèle C_2N pyrite

La structure cristalline modèle C_2N pyrite a été proposée comme complémentaire du modèle CN_2 pyrite, afin de proposer une solution alternative pour expliquer la perte en azote des CN_x synthétisés par CVD. Plus riche en carbone, ce modèle présente des atomes N isolés les uns par rapport aux autres, et donc un éventuel départ d'azote atomique devait se produire sous une forme autre que N_2 gazeux.

Ce modèle (instable mécaniquement) permet donc d'indiquer un possible départ d'azote combiné au carbone. La formation d'une telle espèce a lieu quand la maille cristalline est soumise à une contrainte externe (hors élasticité) permettant ainsi une diminution de la distance C_H-N_H. Cependant, l'augmentation de la contrainte conduit à un affaiblissement, voire à une disparition des autres liaisons présentes dans le cristal (C_{SR}-C_H et C_{SR}-N_H). Il y a ainsi, comme le prouve la présence d'un électron célibataire (*fig.* 4.17(b)), formation d'un radical •C≡N au sein de la maille contrainte, dont le départ peut alors

être envisagé sous condition de combinaison en surface afin de former une molécule ; la formation directe de cyanogène C_2N_2 étant écartée.

4.4 Conclusion sur les structures modèles CN_x

L'instabilité des carbonitrures a été étudiée par une approche *ab initio*, au moyen de deux modèles structuraux, correspondant chacun à une espèce chimique légère [1] et dont le départ des couches déposées par CVD peut être lié à leurs faibles teneurs finales en azote.

La justification du choix de la pyrite FeS_2 comme structure hôte s'appuie à la fois sur son sous-réseau cfc de fer, que l'on a remplacé par du carbone en retrouvant ainsi un sous-réseau présent dans de nombreux carbures, et sur l'occupation de ses sites octaédriques par des paires atomiques de soufre. En substituant ces dernières par une paire d'atomes d'azote, dans le cas de CN_2, ou par une paire carbone-azote dans le cas de C_2N, on bâtit des structures *a priori* plus favorables au départ de l'une ou l'autre des espèces gazeuses, sans toutefois préjuger de la présence ou non de liaisons chimiques.

Après optimisation de géométrie, puis simulation de contraintes appliquées, les modèles structuraux utilisés fournissent des mécanismes de réarrangements atomiques plausibles aboutissant à la formation de N_2 moléculaire (pour CN_2) et d'un radical $\bullet C{\equiv}N$ (pour C_2N). Dans ce dernier cas, l'hypothèse initiale du départ de cyanogène moléculaire est donc contredite, au profit d'un mécanisme de production puis de recombinaison de radicaux. Etant d'un point de vue mécanique (et donc par conséquent thermodynamique) métastable - cas de CN_2 - ou instable - cas de C_2N - les structures modèles sont donc susceptibles de se réarranger et/ou de se décomposer. Ceci conduit ainsi à des phases plus stables mais moins cristallines (amorphes) et moins riches en azote, en accord avec le comportement expérimental observé lors des dépôts de carbonitrures par CVD.

1. c'est-à-dire le diazote N_2 et le cyanogène C_2N_2 dont les masses molaires sont inférieures ou égales à 52 g/mol.

Chapitre 5

Proposition d'ultra-durs dans la nouvelle classe de ternaires XC_3N_3

5.1 Introduction

Les thématiques de recherche sur les carbonitrures sont essentiellement liées à la problématique industrielle des matériaux ultra-durs, et particulièrement à la substitution du diamant et du nitrure de bore cubique. En effet, la faible résistance à l'oxydation (stabilité jusqu'à 870 K dans l'air) du diamant se révèle être un défaut pour la couverture de l'ensemble des besoins, et si BN-c est plus stable (oxydation à 1370 K sous air), il est également moins dur que le diamant (B_0(BN-c) $\approx$ 400 GPa $<$ B_0(diamant) $\approx$ 446 GPa), donc moins résistant mécaniquement (usure plus rapide des pièces ou revêtements). Les carbonitrures CN_x, et principalement la stœchiométrie C_3N_4, tridimensionnels ont été alors proposés - à partir de 1989, par A.Y. Liu et M.L. Cohen [4] - comme matériaux alternatifs, plus durs que BN-c et plus résistants thermodynamiquement que le diamant. Cependant, les enthalpies de formations de tels composés binaires sont positives [12], ce qui rend les synthèses difficiles (i.e. pressions, températures élevées), et ne conduisant pas à des matériaux monophasiques [11].

Afin de d'abaisser cette barrière d'activation, une modification de la stœchiométrie des CN_x a été alors envisagée par introduction d'un hétéro-élément X : les carbonitrures considérés sont alors ternaires (X/C/N) et non plus binaires. Le premier composé ternaire proposé comme ultra-dur sur la base d'une telle formulation fut BC_2N (X=B), à la fois d'un point de vue théorique [12, 105, 106] et expérimental [16]. De plus, des travaux récents [107] effectués par le groupe de chimie des surfaces de John Kouvetakis de l'Université de Berkeley (Californie, USA) sur des réactifs organiques, ont permis de proposer un dérivé cyanuré de bore constitué de chaînes linéaires -B-(CN)- ... comme nouveau précurseur susceptible de conduire à la synthèse d'ultra-durs, moyennant des conditions de hautes températures et pressions. Ayant soumis ce composé à un chauffage permettant de libérer des espèces organiques comme le groupement CH_3 (méthyle), les auteurs ont pu proposer des structures modèles bidimensionnelles confirmées par des études spectroscopiques IR et EELS. Bien qu'aucune description précise de la structure n'ait été fournie, de tels réseaux 2D seraient similaires à celui de C_3N_4 graphitique dans lequel les hétérocycles "C_3N_3" sont connectés par du bore trigonal au moyen de liaisons

B-C. Cette même équipe a proposé auparavant une voie de synthèse pour un composé de gallium, GaC_3N_3, pour lequel une structure cristalline analogue au bleu de Prusse a été proposée, ainsi que pour des carbonitrures quaternaires $MGa(CN)_4$ (M = Li, Cu) [108].

Considérant alors d'une part les propriétés mécaniques de certains carbonitrures C_3N_4 3D, liées à leurs structures cristallines, et d'autre part l'existence de carbonitrures ternaires et quaternaires à enthalpie de formation négative, les carbonitrures ternaires XC_3N_3 (X élément des colonnes III_A ou V_A de la classification périodique), et plus particulièrement BC_3N_3, sont proposés. Deux remarques sont à faire. Premièrement, selon l'élément X choisi, la formulation finale sera isoélectronique (V_A) ou déficitaire de deux électrons de valence (III_A) par rapport à C_3N_4. Deuxièmement, certaines des structures C_3N_4 proposées peuvent être considérées comme des pseudo-binaires, l'azote occupant deux (ou plus) sites cristallographiques distincts [109]. Ce chapitre portera, dans un premier temps, sur une étude de BC_3N_3 en proposant une description modèle de la structure cristallographique et des propriétés de structure électronique du tricyanure de bore 2D, puis des modèles 3D susceptibles d'être obtenus sous conditions de haute pression (et basse température) conduisant ainsi à de nouveaux matériaux ultra-durs. Dans un deuxième temps, ces résultats seront confrontés à ceux obtenus pour des éléments X plus lourds (Al, Ga, P et As) afin de dégager des tendances sur l'influence de la structure électronique sur les propriétés mécaniques.

5.2 Un composé ternaire XC_3N_3 : BC_3N_3

Le tricyanure de bore BC_3N_3 peut être considéré comme un dérivé de C_3N_4, moyennant une substitution d'un atome d'azote par un atome de bore. Bien que cette stœchiométrie ne soit plus isoélectronique au diamant, puisque B est déficitaire de deux électrons de valence par rapport N, elle reste susceptible de conduire à des matériaux ultra-durs (B élément léger). De plus, l'introduction de cet hétéro-atome va dans le sens d'une stabilisation thermodynamique du composé final (baisse de la valeur de l'enthalpie de formation ?). Les propositions de synthèses de ce composé ternaire conduisant à des phases 2D permettent alors de le considérer d'abord comme un précurseur possible pour des phases 3D, à comparer au rôle du graphite pour la production de diamant, puis comme matériau ultra-dur potentiel, avec une proposition théorique de structures cristallographiques [110–112].

5.2.1 Etudes géométriques - calcul de constantes mécaniques

Les modèles proposés sont comparés après optimisation de leurs géométries respectives dans la DFT-LDA au moyen du code VASP [68], pour des conditions de relaxation identiques (l'intégration de la représentation irréductible de la première zone de Brillouin a été effectuée avec un maillage de {9,9,9}).

Structures bidimensionnelles

Dans la phase graphitique de C_3N_4 [12, 113], l'azote appartient chimiquement à deux sites distincts. Ainsi peut-on parler d'un azote "aromatique" N^{aro}, appartenant à l'hétérocycle "C_3N_3", et d'un azote tertiaire N^{ter} connectant ces mêmes cycles afin de former

le réseau graphitique $N^{ter}C_3N_3^{aro}$ (*fig.* 5.1). Il convient de noter qu'en raison des règles d'isoélectronicité et de valence, ce réseau présente une lacune formulaire d'un atome par rapport au réseau de graphite.

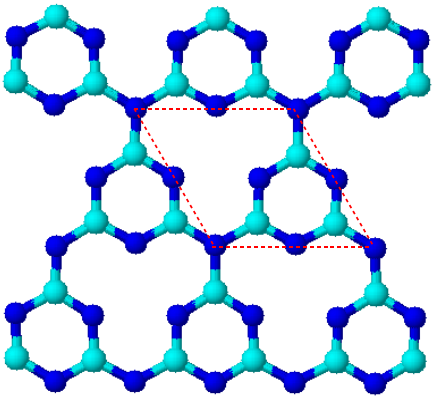


FIG. 5.1 – Réseau de la phase graphitique de C_3N_4 (vue selon l'axe **z**).
Les atomes de carbone sont représentés en clair, les atomes d'azote en foncé. Tous les atomes C sont équivalents et liés à trois atomes N. Une maille est délimitée par les traits pointillés. On peut distinguer ici N^{aro} (appartenant aux hétérocycles) de N^{ter} (liant ces hétérocycles).

En considérant d'une part cette structure C_3N_4 graphitique, et d'autre part les observations expérimentales produites [107], on peut alors proposer une structure modèle graphitique BC_3N_3, construite par substitution de l'azote inter-cyclique N^{ter} par un atome de bore. Cependant, deux considérations sont à faire, l'une sur l'interconnexion entre les hétérocycles "C_3N_3" par des liaisons B-N ou B-C ; l'autre sur le type d'empilement dans les structures étendues.

Interconnection entre les cycles Les hétérocycles "C_3N_3" pouvant être interconnectés soit par des liaisons B-N, soit par des liaisons B-C, des critères énergétiques sont nécessaires pour permettre de vérifier le type d'interconnection le plus favorable. Le calcul des énergies totales a été effectué dans les mêmes conditions de paramètres cristallins (initialement ceux de C_3N_4 graphitique, dans l'empilement AA) et de convergence autocohérente (sans optimisation géométrique et avec le même maillage de zone de Brillouin : $\{7\ 7\ 5\}$). Plus de 2 eV par unité formulaire favorisent la structure où les hétérocycles sont à connections B-C, au détriment de cycles liés par B-N. Sur le plan de la structure électronique, ce résultat peut être expliqué par la conservation de la résonance au sein du cycle "C_3N_3" (voir figure 5.2). En effet, un raisonnement sur la base de l'entité moléculaire constituant le motif permet de montrer que les liaisons B-N déstabilisent le cycle en favorisant l'apparition de charges partielles locales (sur chaque atome du cycle), alors que les liaisons B-C permettent une délocalisation (résonance) totale des liaisons sur le cycle, et donc un gain en stabilité.

Empilement suivant l'axe hexagonal La périodicité d'un réseau cristallin parfait dans les trois directions de l'espace implique que la prise en compte d'un seul type de plan revient à considérer une succession AA d'empilements hexagonaux (voir figure 5.3). En revanche, un empilement de type AB ou ABC consiste en une succession de plans avec des glissements de $\{\frac{1}{3};\frac{1}{3};0\}$ ou, respectivement, de $\{\frac{1}{3};\frac{1}{3};0\}$ et $\{\frac{2}{3};\frac{2}{3};0\}$ (figure 5.4). Pour la phase modèle C_3N_4 graphitique, à partir de laquelle BC_3N_3 est construite,

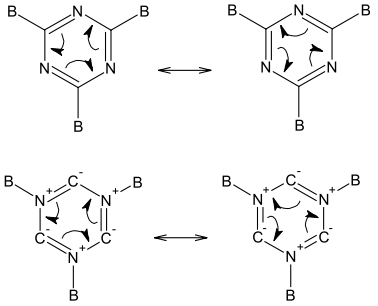


FIG. 5.2 – Illustration des deux configurations de liaisons intercycles possibles dans BC_3N_3 graphitique.
Les liaisons des atomes de bore avec les autres cycles ne sont pas représentées. La liaison B-C (en haut) est énergétiquement favorisée par rapport à la liaison B-N (en bas) par la délocalisation des liaisons C-N sur le cycle.

l'empilement AB (groupe d'espace $P\bar{6}m2$) est énergétiquement favorisé [23]. Il est à noter que l'empilement de type ABC (groupe d'espace $R3m$) a été également étudié d'un point de vue théorique par Liu et Wentzkovich [114].

L'optimisation de géométrie de ces différents modes d'empilement permet leur comparaison d'un point de vue énergétique, et donc d'atteindre leurs stabilités relatives. On peut ainsi confirmer que le mode d'empilement AA est plus stable (-62,123 eV/unité formulaire) que les modes AB (-61,957 eV/u.f.) et ABC (-61,622 eV/u.f.). Par conséquent, et par défaut, la structure graphitique de BC_3N_3 étudiée sera implicitement une structure à mode d'empilement AA.

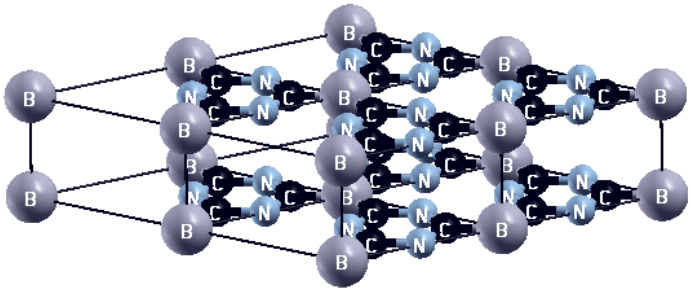


FIG. 5.3 – Mailles (2 × 2) de BC_3N_3 graphitique avec un mode d'empilement AA.

Planarité de la structure Le graphite naturel pouvant se présenter sous une forme "plissée" [115], c'est-à-dire pour laquelle les atomes C d'une même couche ne se situent plus dans le même plan, les optimisations de géométries sont menées sur des phases BC_3N_3 de type "graphitique", dans lesquelles l'atome de bore est porté initialement hors du plan (cote $z \neq 0$) formé par les hétérocycles C_3N_3. La planarité de ces entités a été conservée du fait la délocalisation électronique (stabilisante). Pour une fourchette de valeurs de z comprises entre 10^{-4} et 0,4 (par symétrie de la maille, z est équivalent à 1-z) avant optimisation de géométrie, le bore regagne le plan défini par l'hétérocycle après relaxation. Par conséquent, la structure graphitique étudiée s'avère, d'un point de vue géométrique, strictement bi-dimensionnelle (plans cristallins et couches "graphitiques" sont confondus).

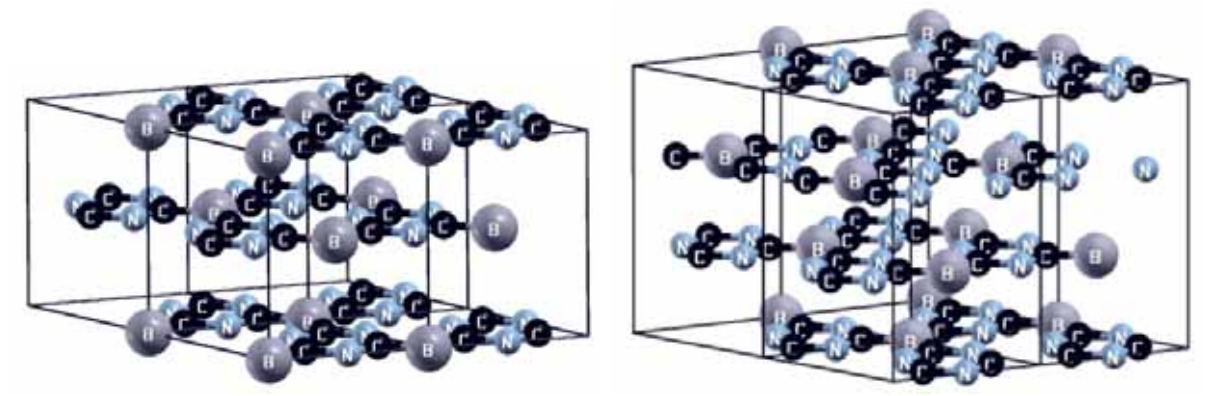


FIG. 5.4 – Mailles de BC_3N_3 graphitique avec un mode d'empilement AB (à gauche) et ABC (à droite). Ici, on a représenté 4 mailles (2 × 2) afin de mettre en évidence la connection entres hétérocycles C_3N_3.

Structure BC_3N_3 graphitique optimisée Les comparaisons énergétiques des divers arrangements structuraux possibles (empilements, interconnections, etc.) et l'optimisation de géométrie effectuée montre que la substitution par B de l'atome N^{ter} dans la structure 2D initiale (*i.e.* C_3N_4 graphitique AA, groupe d'espace $P\bar{6}m2$ - n°187) conserve la symétrie de la maille. Cependant, le changement dans la structure électronique globale, induit par la perte de deux électrons par unité formulaire, conduit à des modifications attendues des caractères géométriques. Les coordonnées cristallographiques des espèces sont alors : B en site (1a), C en site (3j) avec x = 0,3571 et N en site (3j) avec x = 0,5129.

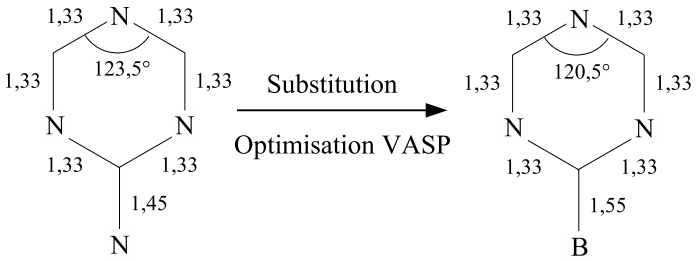


FIG. 5.5 – Modification des angles et distances interatomiques entre la phase C_3N_4 graphitique (d'après M. Mattesini [12]) et BC_3N_3 graphitique après optimisation de géométrie. Les distances inter-atomiques sont exprimées en Å. Les angles $\widehat{CNC}$ (respectivement $\widehat{NCN}$) ont tous la même valeur. De même, les atomes de carbone sont tous connectés à un atome intercyclique par des liaisons de longueurs identiques (respectivement pour chaque cas).

La figure 5.5 montre ces variations portant sur les distances interatomiques et les angles formés par les liaisons par rapport à C_3N_4.

Si l'on observe dans l'hétérocycle une conservation des longueurs des liaisons C-N (1,33 Å), les angles $\widehat{CNC}$ diminuent de 123,5° à 120,5° (et donc les angles $\widehat{NCN}$ augmentent de la même façon : de 116,5° à 119,5°), se rapprochant ainsi des valeurs relevées pour la triazine $C_3N_3H_3$. La longueur de la liaison carbon-atome extracyclique augmente (d_{C-Nter}

= 1,45 Å $\rightarrow$ d_{C-B} = 1,55 Å). De même, un raccourcissement du paramètre hexagonal c_{hex} est observé ($c_{C_3N_4-hex}$ = 3,21 Å $\rightarrow$ $c_{BC_3N_3-hex}$ = 2,92 Å), vraisemblablement dû à une moindre répulsion entre les couches (B étant déficitaire de deux électrons - non engagés - par rapport à N).

Calcul de constantes mécaniques Le module de compressibilité de BC_3N_3 graphitique a été calculé par variation isotrope du volume autour de l'équilibre. Comme il était attendu d'une telle structure 2D, la valeur obtenue est de 236 GPa c'est-à-dire très comparable, bien que légèrement supérieure, à celle de son analogue C_3N_4 graphitique dont la valeur se situe entre 198 et 235 GPa selon les auteurs [117]. Dans des conditions similaires, Mattesini a prédit une valeur de 209,5 GPa pour $B_0(C_3N_4)$, et de 188 GPa pour $G_0(C_3N_4)$ [12]. Cette dernière indique une faible résistance aux contraintes de cisaillement, comparée au diamant (entre 523 et 559 GPa, selon les méthodes - théoriques ou expérimentales) [25], et donc par conséquent des liaisons inter-planaires (C-C ou C-N) faibles ou inexistantes.

Pour la phase BC_3N_3 graphitique, une approche simplifiée par rapport au calcul de G_0, le calcul de modules de compressibilités "partielles", est utilisée afin de vérifier la bidimensionnalité réelle de ce composé. En considérant que le module de compressibilité B_0 est une traduction du comportement mécanique du matériau sous une contrainte *isotrope* (3D), elle consiste à simuler une variation *anisotrope* du volume de la maille par le choix d'une direction privilégiée (1D), d'un plan (2D) ou autre. Les courbes de compressions ainsi obtenues ne sont plus représentatives de fonctions E(V), mais de fonctions E(*direction/plan/autre paramètre*). Deux contraintes (autour du volume d'équilibre de la structure optimisée) sont alors choisies. La première est une compression "isoplane", dans laquelle le paramètre de maille c est constant alors que le volume est modifié par la variation des paramètres de maille a et b ; la seconde est elle une compression "axiale", pour laquelle les paramètres de maille a et b sont constants et le volume modifié par la variation du seul paramètre c (axe hexagonal). Les courbes E(V) obtenues pour ces deux types de compression sont portées sur la figure 5.6 ainsi que la courbe obtenue pour le calcul du module de compressibilité B_0.

Des valeurs de modules de compressibilité résultantes ont été calculées de la même manière que précédemment, c'est-à-dire par lissage de la courbe par une équation d'état de Birch au 3ème ordre. Ces valeurs sont, pour la compression axiale, $B_0(z)$ = 41 GPa et, pour la compression isoplane, $B_0(xy)$ = 340 GPa. Ces résultats, qui situent la valeur B_0 comme intermédiaire, indique que, lors d'une compression, le paramètre de maille c diminue en premier, suivi à de plus hautes pressions par les paramètres a et b. Deux remarques peuvent être alors faites. La première est que la valeur moyenne (arithmétique) des deux modules de compressibilités anisotropes est $<B_0>$ = 240 GPa, ce qui est relativement proche de la valeur obtenue lors de la compression isotrope (236 GPa). La seconde est que cette proximité est due au découplage qui existe entre la dimension verticale (axe z selon le vecteur $\vec{c}$) et les dimensions horizontales (axes x et y, selon les vecteurs $\vec{a}$ et $\vec{b}$), puisque les plans graphitiques ne sont pas liés entre eux par des liaisons de type covalent ou ionique.

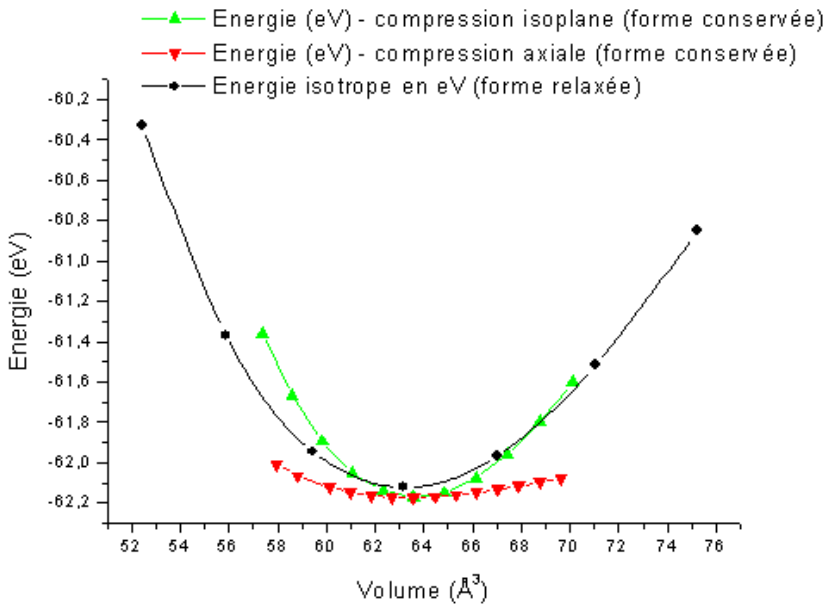


FIG. 5.6 – Courbes des énergies en fonction du volume pour des compressions isotropique et anisotropiques de BC_3N_3 graphitique.

Structures tridimensionnelles

Afin de continuer à établir des comparaisons entre la formulation BC_3N_3 et C_3N_4, deux structures tridimensionnelles simples (c'est-à-dire formées au plus de deux unités formulaires par maille) ont été choisies en se basant sur les phases proposées par Teter et Hemley [23] : C_3N_4 β (groupe d'espace : $P3$ - n°143), elle-même isostructurale de la céramique industrielle Si_3N_4 β, et sur C_3N_4 quadratique (ou pseudo-cubique, groupe d'espace : $P\bar{4}2m$ - n°111), dérivé du diamant. Ces structures sont, après substitution d'un azote formulaire choisi par un bore, optimisées géométriquement au moyen du code VASP.

Structure BC_3N_3 β La structure β de BC_3N_3 est construite par substitution des atomes d'azote en sites (1b) et (1c) dans la phase modèle C_3N_4 β. Après optimisation de géométrie, la maille reste hexagonale et appartient au groupe d'espace $P\bar{3}$ (n°147), comme le montre la figure 5.7. Les coordonnées cristallographiques des atomes sont les suivantes : B en site (2d), avec z = 0,75 ; C en site (6g) avec (0,7845 0,1752 0,25), et N en site (6g) avec (0,0383 0,3227 0,25). Son énergie à l'équilibre est de -62,752 eV/u.f., ce qui indique qu'elle est plus stable que les phases 2D étudiées jusqu'à présent.

La coordination entre atomes de bore et de carbone peut être considérée comme une réminiscence de la structure graphitique, les liaisons B-C restant coplanaires : l'angle dièdre C-B-C-C est de 180°, pour trois carbones liés au même bore. Bien que la symétrie globale de la maille soit la même que pour C_3N_4 β, on peut observer que le paramètre de maille a augmente alors que le paramètre c diminue (a = 6,717 Å et c = 2,358 Å, à comparer avec a = 6,402 Å et c = 2,404 Å [23]). Ceci peut être imputé, pour a, à la différence de longueur entre liaisons B-C et C-N, et pour c, à l'absence de répulsion entre atomes de bore de deux mailles, contrairement au phénomène induit par les électrons

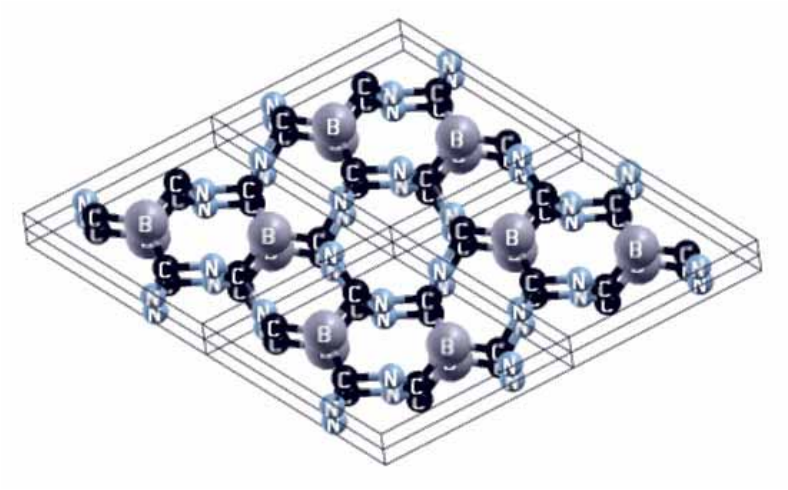


FIG. 5.7 – Structure cristalline de BC_3N_3 β. Ici, 8 mailles (2 × 2 × 2) sont représentées.

non-liants des azotes substitués [118]. On remarquera que cet effet est déjà présent pour la structure BC_3N_3 graphitique.

Le module de compressibilité calculé pour cette structure, avec relaxation des atomes, est de 333 GPa et de 349 GPa si la forme de la maille est figée (modification homothétique). Ces valeurs restent inférieures à celle de la phase modèle initiale C_3N_4 β (427 GPa) [119].

Structure BC_3N_3 rhomboédrique La phase C_3N_4 du groupe d'espace $P\bar{4}2m$ (n°111) [97] est dite pseudo-cubique car bien que quadratique au sens structural, ses paramètres de maille sont égaux. Elle peut être considérée comme une structure dérivée du diamant ou de BN-c, mais lacunaire d'un atome par maille par rapport à ceux-ci. De plus, son module de compressibilité de 424 GPa la classe aussi parmi les matériaux ultra-durs. Cette phase se présente donc comme une structure hôte potentielle pour une stœchiométrie BC_3N_3.

La substitution d'un atome d'azote en site (4n) par un atome de bore conduit, après optimisation de géométrie, à une structure appartenant au groupe rhomboédrique $R3m$ (n°160), avec les paramètres suivants : a = 3,47 Å et α = 92° (a_{hex} = 5,07 Å, c_{hex} = 5,43 Å), c'est-à-dire peu différent de 90°. Les coordonnées des atomes, pour des axes rhomboédiques, sont : B en site (1a) avec x = 0, C en site (3b) avec x = 0,7059 et z = 0,2248, et N en site (3b) avec x = 0,4563 et z = 0,9259. La figure 5.8 montre la maille (dans le système hexagonal) dans laquelle l'hétérocycle "C_3N_3" de la structure graphitique est maintenant dans une conformation "chaise". Cette structure s'avère plus stable que les phases précédentes (énergie à l'équilibre de -63,816 eV/u.f.).

Contrairement à la phase BC_3N_3 β, les connections B-C sont dans une configuration tétraédrique (c'est-à-dire qu'elles sont *non coplanaires*). En considérant les énergies totales par unités formulaires, on montre que cette phase est plus stable que la phase β d'environ 1 eV, favorisant ainsi cette structure. Le module de compressibilité calculé dans des conditions de relaxation totale de la structure a une valeur de 358 GPa, alors que pour une forme de maille figée, B_0 = 405 GPa. Ceci permet de mettre en évidence que l'arrangement des atomes de bore et d'azote autour de la lacune tétraédrique déformée de BC_3N_3 rhomboédrique permet une distorsion non négligeable de la maille sous pres-

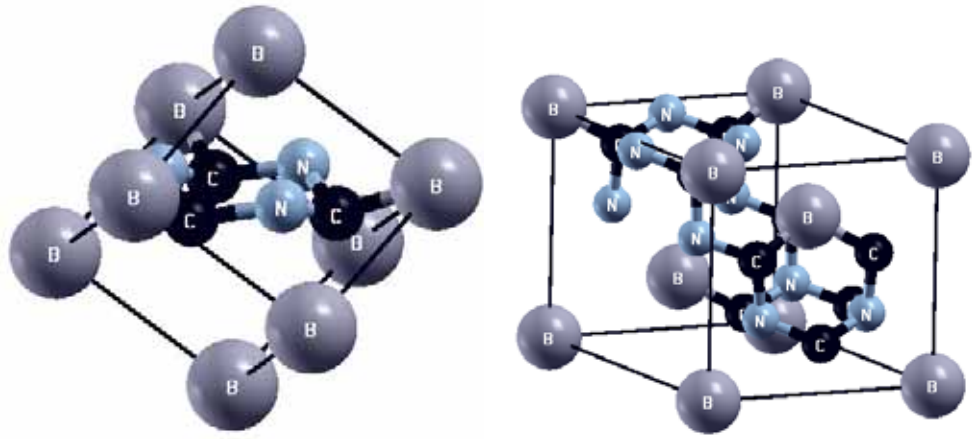


FIG. 5.8 – Structure cristalline de BC_3N_3 rhomboédrique décrite à gauche dans le groupe d'espace $R3m$ pour des axes rhomboédriques, et à droite, pour des axees hexagonaux, c'est-à-dire comprenant alors trois unités formulaires.

sion. Cette valeur du module de compressibilité, plus importante que pour BC_3N_3 β, peut s'expliquer par cet arrangement tétraédrique des atomes.

Considérations thermodynamiques

La figure 5.2.1 regroupe les courbes des variations de l'énergie (eV) en fonction du volume (Å^3) pour les phases BC_3N_3 graphitique, β et rhomboédrique, ici dans le cas particulier d'une conservation de la forme de la maille. Il est à noter que dans le cas d'une relaxation de cette forme, les rayons de courbures des fonctions *E=f(V)* sont augmentés.

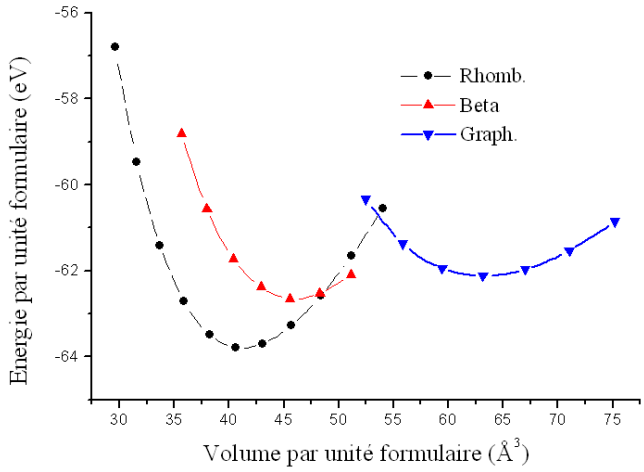


FIG. 5.9 – Courbes d'énergie en fonction du volume (forme conservée) d'une unité formulaire pour trois phases de BC_3N_3 : graphitique (*graph.*), β (*beta*) et rhomboédrique (*rhomb.*).

Deux régions sont à distinguer sur ce graphique : la première correspond à une phase de dimension faible (2D) mais à volume important (*système graphitique*), la seconde à une phase de dimension élevée (3D) à volume faible (*systèmes β et rhomboédrique*). On

peut alors avancer que, sous des conditions de hautes pressions, la phase graphitique se comportera comme un précurseur pour des systèmes 3D. Ainsi, la phase BC_3N_3 β, plus proche en énergie de la phase 2D (graphitique) que de la phase 3D rhomboédrique, peut être considérée dans cette perspective comme une structure pouvant participer à la transition entre ces deux phases. Cette hypothèse est confortée par le fait que, pour la phase β (3D), le bore est dans un environnement trigonal plan ressemblant à celui de la phase 2D, alors que pour la structure rhomboédrique, tous les atomes constituants présentent une coordination tétraédrique plus compacte.

La gamme des énergies d'équilibre (*i.e.* de stabilisation) des phases étudiées s'étendant de -61,622 (BC_3N_3 graphitique ABC) à -63,816 eV/u.f. (BC_3N_3 rhomboédrique), l'estimation des enthalpies standard de formation à 0 K (bonne approximation des enthalpies de formation standard à l'ambiante) a été effectuée selon le schéma réactionnel suivant :

$$3\,C(s) + B(s) + \frac{3}{2}\,N_2(g) \rightarrow BC_3N_3(s). \tag{5.1}$$

Les conditions sont les mêmes que celles employées par Mattesini pour BC_2N [12]. Ainsi, le diamant et le diazote gazeux ont été considérés comme les formes les plus stables du carbone et de l'azote, respectivement, à 25 °C sous pression atmosphérique (1 atm.). En effet, pour le carbone, les différences d'énergies atomiques sont négligeables (de l'ordre de 10^{-3} eV) entre les phases graphite et diamant. La phase de bore choisie parmi les différents allotropes [120] est la phase la plus simple, α_{12}, pour laquelle une maille primitive contient un icosahèdre de bore (12 atomes) et qui est métastable dans les conditions normales de température et pression. Les énergies atomiques utilisées sont présentées dans le tableau 5.1, avec celles utilisées par Mattesini (FP-LAPW) et les énergies expérimentales.

	Energie par atome (eV)		
	LDA US-PP	LDA FP-LAPW	Exp.
B α (s)	-6,56	-7,20	-5,9
C diamant (s)	-9,01	-8,93	-7,37
N_2 (g)	-8,50	-11,35	-9,91

Tab. 5.1 – Energies atomiques pour le calcul des enthalpies de formation. Les valeurs LDA FP-LAPW sont issues de [12], et les valeurs expérimentales de [121, 122]

Ainsi, les valeurs évaluées des enthalpies de formation ΔH_f^0 (la LDA les sur-estimant) se situent entre -244 kJ/mol pour la moins stable (graphitique ABC) et -456 kJ/mol pour la plus stable (rhomboédrique). En considérant les données portant sur des matériaux comparables (i.e. C_3N_4, $C_{11}N_4$ et BC_2N), et en déduisant une erreur sur les valeurs pouvant atteindre 25 %, les carbonitrures ternaires BC_3N_3 considérés sont donc à enthalpies de formation négatives, c'est-à-dire que les réactions de synthèse devraient être globalement exothermiques. Cette considération ne prend évidemment pas en compte les profils de réaction, c'est-à-dire d'éventuelles barrières énergétiques.

Récapitulatif

Phase BC_3N_3	Gr. AA	Gr. AB	Gr. ABC	β	Rhomb.
U.f./maille unitaire	1	2	3	2	1
$E_{stab.}$ (eV/u.f.)	-62,123	-61,957	-61,622	-62,755	-63,816
$a_{hex.}$ (Å) ; $c_{hex.}$ (Å)	5,00 ; 2,92	5,03 ; 5,82	5,02 ; 7,41	6,72 ; 2,35	5,07 ; 5,43
$a_{rh.}$ (Å) ; α (°)	-	-	-	-	3,47 ; 92
V/u.f. (Å^3)	63,16	63,53	53,78	45,96	41,22
d_{B-C} (Å)	1,55	1,57	1,57	1,62	1,67
d_{C-N} (Å)	1,33	1,33	1,33	1,48/1,42	1,45
B_0 (GPa)	236	-	-	333	358
ΔH_f^0 (0 K) (kJ/mol)	-292	-276	-244	-353	-456

TAB. 5.2 – Caractéristiques (après optimisation) des phases BC_3N_3 étudiées.

5.2.2 Structures électroniques

Les structures électroniques sont décrites à l'aide des densités d'états projetées et des structures de bandes, calculées par la méthode de l'onde sphérique augmentée ASW (voir chapitre 3). Elles sont discutées pour les phases graphitique, β et rhomboédrique, optimisées au moyen de VASP.

Structure bidimensionnelle

Les DOS, projetées pour chaque site, tenant compte de la multiplicité par unité formulaire et la structure de bandes de BC_3N_3 graphitique AA sont tracées pour la fenêtre énergétique [-21 ; 6 eV] (figure 5.10). Cette dernière est établie suivant les directions principales de la zone de Brillouin du système hexagonal compact, soit Σ, T', T, Δ, R et S' (de gauche à droite sur la figure).

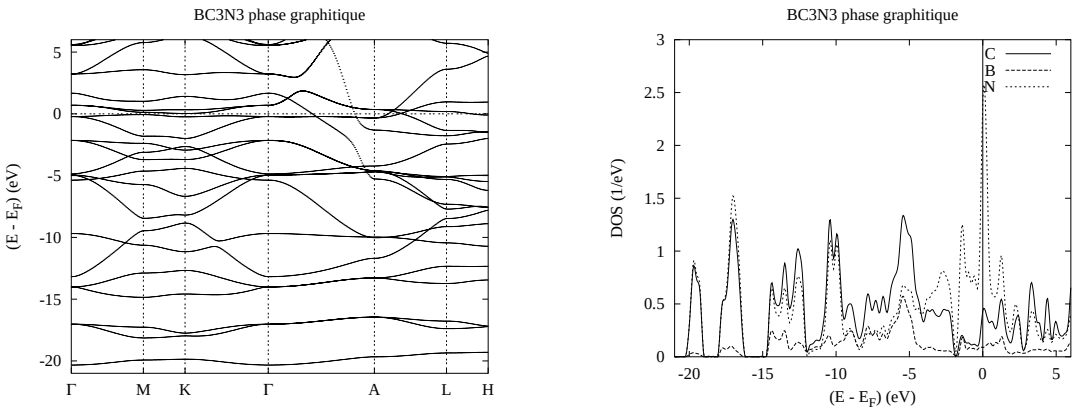


FIG. 5.10 – Structure de bandes (à gauche) et diagramme des densités d'états partielles (à droite) de la phase BC_3N_3 graphitique.

La première remarque qui peut être faite sur BC_3N_3 graphitique AA est son caractère métallique, le niveau de Fermi traversant les états quantiques (p) des espèces atomiques en présence. Cette analogie aux comportements électroniques des phases C_3N_4 et $C_{11}N_4$ graphitiques et du graphite lui-même renforce l'idée d'une délocalisation des électrons au sein de la maille. Par rapport à C_3N_4, BC_3N_3 serait "dopé p" car déficitaire de deux électrons par rapport à ce dernier. La structure de bandes présente un aspect peu dispersé pour les états s plus profonds, contrairement au voisinage de E_F, et de la bande de conduction, pour lesquels il existe une forte dispersion ds états p. Cette dernière se produit surtout suivant la direction Δ (Γ-A), qui coïncide avec l'axe $\mathbf{k}_z$ de la BZ, c'est-à-dire avec l'interplan graphitique.

Le tracé des DOS, projetées sur chaque site, permet en premier lieu de constater une similitude dans la fenêtre [-23 ;-10 eV] entre les profils de C et de N, appartenant à l'hétérocycle C_3N_3. Ces profils se retrouvent par ailleurs dans C_3N_4 graphitique [12]. Entre -10 eV et 0 eV, les DOS montrent un remplissage électronique des états de valence : ainsi, puisque $n_{val}(B) < n_{val}(C) < n_{val}(N)$, les états du bore deviennent faiblement présents à partir de -5 eV, alors que les états quantiques de l'azote - orbitales p non engagées dans les liaisons chimiques - voient leurs intensités relatives augmenter (caractère de nitrure).

Structures tridimensionnelles

Phase BC_3N_3 β La structure de bandes d'énergies de la phase BC_3N_3 β est tracée (figure 5.11) suivant les mêmes directions principales de la zone de Brillouin (BZ) du système hexagonal compact que pour la phase graphitique. On peut immédiatement noter que BC_3N_3 β se présente comme un semi-conducteur à faible gap de nature directe : $\Gamma_V - \Gamma_C$. Il est à noter que les gaps sont sous-estimés par la LDA.

Par rapport à cette dernière, et compte-tenu des deux unités formulaires utilisées pour l'optimisation géométrique de la phase β, ce diagramme présente deux fois plus de bandes. Ces dernières sont moins dispersées : en effet, les entités C_3N_3 ne sont plus planes (*fig.* 5.7), et ne favorisent donc plus la délocalisation électronique. Le maximum de dispersion des bandes se situe, comme pour la phase graphitique, dans la direction Δ de la BZ, c'est-à-dire selon son axe $\mathbf{k}_z$. Elles se présentent sous la forme de quatre groupes distincts, de part et d'autre du niveau de Fermi. Le premier de ces groupes constitué de six bandes particulièrement visibles au point M), dans les basses énergies de la BV, correspond aux états quantiques s du carbone et de l'azote comme l'indiquent les intensités relatives des DOS dans cette zone d'énergie. Le second groupe, entre -19 et -15 eV, correspond à un mélange d'états quantiques p du carbone et de l'azote d'une part, et des états s du bore. Le troisième (en haut de la BV, de -4 à 0 eV) regroupe les états p des trois espèces chimiques. Le quatrième correspond au bas de la BC.

La diminution de la dispersion des bandes entre la phase graphitique et la phase β traduit la perte du caractère métallique du matériau lors du passage d'une structure 2D à une structure 3D, pour basculer vers un caractère plus ionique, caractérisé par le regroupement des bandes présent pour BC_3N_3 β.

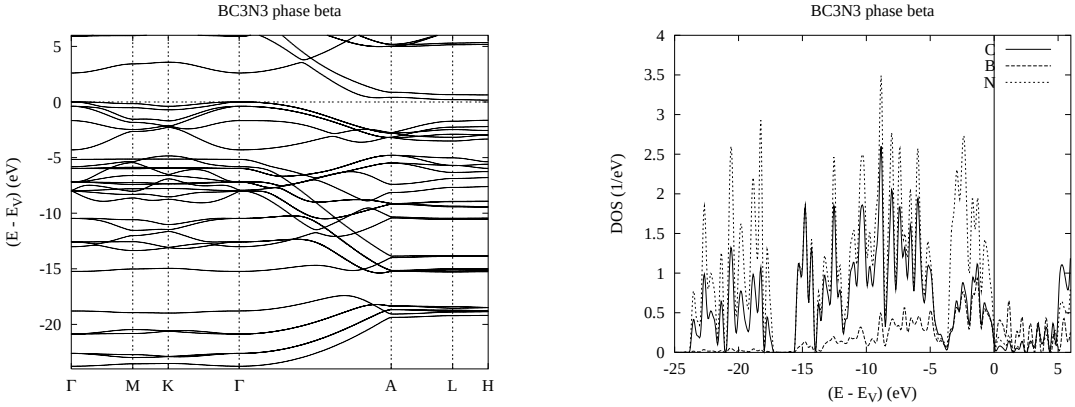


FIG. 5.11 – Structure de bandes (à gauche) et diagramme des densités d'états partielles (à droite) de la phase BC_3N_3 β.

Les DOS projetées présentent les quatre régions énergétiques déjà présentes pour la structure de bandes. Comme indiqué auparavant, les DOS aux plus basses énergies (de -23 à -19 eV) correspondent aux états quantiques s de C et N. Elles présentent des profils similaires mais non plus superposés - par rapport à BC_3N_3 graphitique - indiquant ainsi un affaiblissement des liaisons C-N. Cet état peut être attribué à la perte de délocalisation électronique qu'impose le passage d'une conformation plane à une configuration 3D, moins favorable. Cette comparaison des profils DOS de C et N reste valable sur toute la BV, l'azote restant prépondérant. La seconde région correspondant aux basses énergies des états quantiques p de C et N (gap de 2 eV environ avec les états s), et aux états quantiques s du bore. Ce décalage peut être attribué à la différence d'électronégativité entre les espèces : χ_B=2,01, χ_C=2,5 et χ_N=3,07 dans l'échelle Allred-Rochow ; χ_B=2,05, χ_C=2,55 et χ_N=3,04 dans l'échelle de Pauli [123]. A partir de -10 eV, les profils des DOS de B deviennent similaires à ceux des autres espèces C et N, indiquant les liaisons B-C et la correlation B-N (*via* C). Enfin, sur la BV, la troisième région (de -4 environ à 0 eV) voit les états quantiques de l'azote devenir nettement prépondérants, ce qui indique la nature de nitrure du BC_3N_3 β. Cette forte densité d'états, présente au niveau de Fermi dans la phase graphitique de BC_3N_3, est décalée ici vers des énergies plus basses. Cette baisse en énergie des électrons non-liants (états p non engagés) de l'azote est due à la conformation de l'entité C_3N_3 dans la phase β, moins gênante stériquement pour ceux-ci que sa conformation plane dans la phase graphitique. Les profils des DOS de C et B sont identiques : les liaisons B-C sont donc stabilisées (B est plan). La quatrième zone correspond aux basses énergies de la BC. Elle est séparée de la BV par une bande interdite dont la largeur peut être évaluée à 0,5 eV.

Phase BC_3N_3 rhomboédrique La structure de bandes d'énergies de la phase BC_3N_3 rhomboédrique est tracée (figure 5.12) suivant les directions principales de la zone de Brillouin pour un système cubique simple soit S, Δ, Σ, T et Λ (de gauche à droite sur la figure). Cette étude est faite en exploitant le résultat final de l'optimisation de géométrie par VASP, c'est-à-dire un angle α (92°) qui peut être considéré comme très peu différent d'un angle droit.

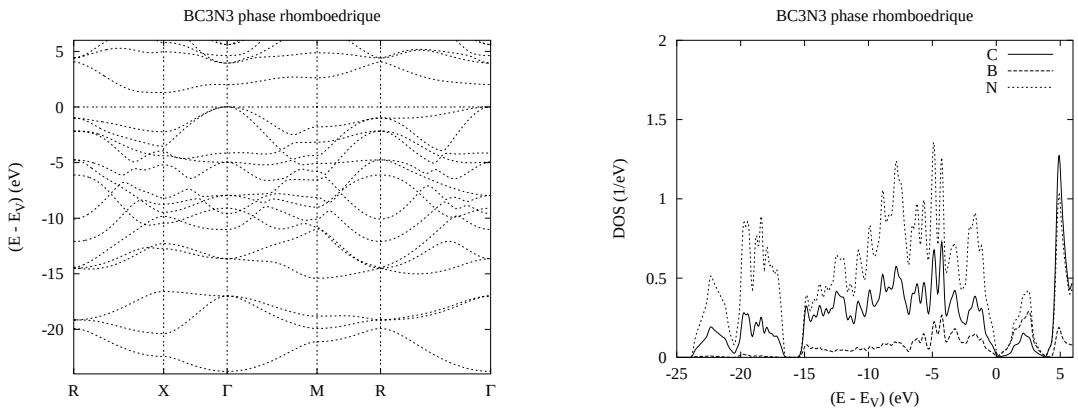


FIG. 5.12 – Structure de bandes (à gauche) et diagramme des densités d'états partielles (à droite) de la phase BC_3N_3 rhomboédrique.

Les bandes d'énergies sont moins dispersées que pour les phases graphitique et β, ce qui peut être attribué à la conformation "chaise" de l'entité C_3N_3 (déjà évoquée pour la phase β) et à la non-coplanarité des liaisons B-C (voir figure 5.8). Le maximum de dispersion se situe, comme pour les deux phases précédemment étudiées, dans la direction Δ, soit selon l'axe $\mathbf{k}_z$ (ou $\mathbf{k}_x$ ou $\mathbf{k}_y$, équivalents ici). Les bandes peuvent être regroupées en trois régions distinctes de part et d'autre du niveau de Fermi. La première se situe en bas de la bande de valence, dans la fenêtre énergétique allant de -24 à -16 eV, et regroupe des états s de l'azote et du carbone, comme il est possible de le voir sur le diagramme des densités d'états partielles (figure 5.12). La seconde, s'étendant de -15 eV à E_F, est séparée de la première par un gap de 1 eV environ. Elle fait intervenir les états p de l'azote et du carbone, et les états s du bore (voir DOS). La troisième région, au-dessus du niveau de Fermi, est séparée de la précédente par une bande interdite d'environ 1 eV et correspond à la bande conductrice.

La BV (première et deuxième zones de bandes) est donc séparée de la bande de conduction (BC) par un gap *indirect* Γ_V-X_C de $\sim$ 1 eV. La phase rhomboédrique de BC_3N_3 présente donc un caractère semi-conducteur.

Les DOS projetées pour cette structure BC_3N_3 rhomboédrique (*fig.* 5.12) présentent trois zones énergétiques distinctes, en accord avec l'analyse de la structure de bandes. La première zone, qui s'étend sur la fenêtre énergétique entre -24 et -16 eV, regroupe des états s de l'azote et du carbone. Les profils des DOS de ces deux espèces sont similaires - comme sur toute la fenêtre d'énergie considérée - mais ne se recouvrent pas. On peut donc affirmer qu'il s'agit d'une partie de la signature de la liaison C-N, et que celle-ci reste moins forte que pour la phase graphitique (la délocalisation électronique ne pouvant se faire pour cause de non-planarité du cycle C_3N_3, en conformation "chaise"), à l'instar de la phase β. De même que pour cette dernière, les états s du bore n'apparaissent pas dans cette région (DOS quasi-nulle). Dans la seconde zone, correspondant à la fenêtre énergétique, allant de -15 eV à E_F, et séparée de la première par un gap d'environ 1 eV, les DOS du bore apparaissent. Elle correspond donc à des états quantiques p de C et N, ainsi qu'aux états s et p du bore. Ces derniers se distinguent par le changement de l'allure

du profil des DOS de B à -7 eV environ. Entre -7 et 0 eV, le profil des DOS de B devient similaire aux deux autres, mais moins intense, et signale donc la liaison B-C. La troisième zone (BC) est séparée de la BC par la bande interdite d'environ 1 eV (gap indirect) que montre la structure de bandes.

5.2.3 Analyse des liaisons chimiques par E_{COV}

L'interprétation des zones d'interactions entre espèces, observées dans les DOS et structures de bandes, a été dans un premier temps analysé par les fonctions E_{COV}. Il est ainsi possible d'observer l'évolution du comportement de ces interactions (*i.e.* B/C, C/N, B/N) en fonction de la structure hôte considérée, et de qualifier leurs rôles dans sa stabilité.

Structure bidimensionnelle

Les E_{COV} correspondant aux interactions B/C, C/N et B/N ont été tracées pour BC_3N_3 graphitique et sont montrées figure 5.13.

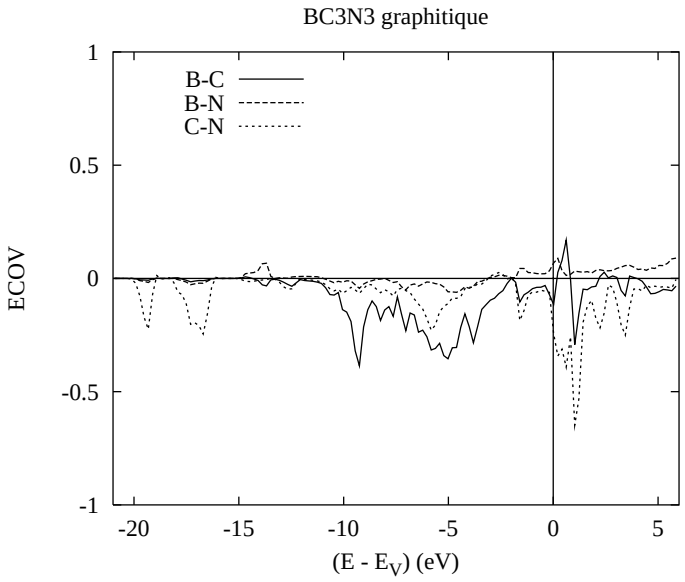


FIG. 5.13 – E_{COV} de la phase graphitique de BC_3N_3.

L'aspect principal sur la bande de valence (BV) est que les E_{COV} sont négatives : les interactions sont donc liantes, et par suite stabilisantes pour le système. L'interaction dominante est la liaison B-C, *i.e.* entre les hétérocycles C_3N_3. L'intégration des E_{COV} permet de constater que l'intensité "cumulée" de cette liaison est de -1,78 à 0 eV (haut de la BV), à comparer avec celles de l'interaction B-N (-0,10) et de la liaison C-N (-1,15). De manière plus détaillée, pour des énergies inférieures à -10 eV, la BV est dominée par la liaison C-N de l'hétérocycle C_3N_3 (délocalisation électronique). En revanche, le haut de la BV (entre -10 eV et -2 eV environ) est dominé par la liaison B-C, à laquelle s'ajoutent les contributions de la liaison C-N et de l'interaction B-C. Dès -2 eV, et jusqu'à -4 eV

environ, la liaison C-N stabilise de manière majoritaire le haut de la BV et le bas de BC, avec la liaison B-C. De faibles interactions antiliantes sont observées pour l'interaction B-N sur cette fenêtre énergétique, liaison peu favorable comme il a été décrit plus haut.

Structures tridimensionnelles

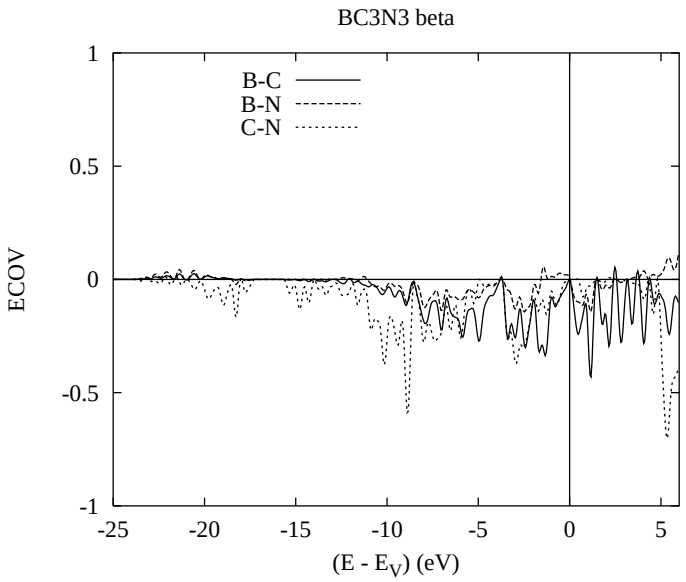


FIG. 5.14 – E_{COV} de la phase β de BC_3N_3. Il est à noter que ce calcul a été effectué sur deux unités formulaires (atome par atome).

Phase BC_3N_3 β Sur la fenêtre énergétique considérée (de -24 et 6 eV), les E_{COV} sont globalement négatives, *i.e.* les interactions présentent un caractère liant. De -24 à -18 eV environ, le bas de la BV est dominé par l'interaction liante C/N, la plus courte dans cette phase[1]. Les autres interactions (B/C et B/N) présentent un caractère légèrement antiliant dans cette gamme d'énergies (intensité des E_{COV} faible devant celle de l'interaction C-N). De -18 à -16 eV les interactions sont non-liantes (E_{COV} nulles). De -16 à 0 eV, les interactions sont liantes (sauf l'interaction B/N de -1,5 à 0 eV, légèrement antiliante). Sur le bas de cette zone (*i.e.* jusqu'à -7 eV), l'interaction prédominante C/N est liante alors que sur le haut de cette zone (soit de -7 à 0 eV), l'interaction B/C est la plus intense. On notera que c'est à partir de -15 eV environ qu'apparaissent les premiers états quantiques du bore (*cf.* DOS) : ces états sont donc engagés dans les interactions liantes qui apparaissent ici. Comme l'indique l'intégration des E_{COV}, la BV est globalement dominée par la liaison C-N (-2,26), à comparer avec l'interaction B-N (-0,46) et la liaison B-C (-1,42). Au-delà de 0 eV, et jusqu'à 6 eV, les E_{COV} sont négatives (interactions liantes), bien que des pointes positives apparaissent sur des plages extrêmement réduites (0,1 eV de large environ).

1. la longueur de la liaison C-N est, quand elle est contenue dans le plan de l'entité BC_3 de 1,48 Å, de 1,42 Å autrement, celle de la liaison B-C de 1,62 Å (voir tableau 5.2).

Les figures 5.13 et 5.14 permettent de comparer les rôles des liaisons entre les phases graphitique et β. La structure est stabilisée dans ces deux cas de la même manière : le bas de la bande de valence (BV) l'est par l'interaction (liaison) C-N caractéristique de l'hétérocycle plan C_3N_3 dans la phase graphitique, le haut de la BV étant dominé par l'interaction (liaison) B-C. L'interaction B/N joue un rôle mineur dans les deux phases. Cependant, on notera que la liaison C-N est plus importante pour la stabilisation structurale de la phase β (relativement à la liaison B-C) que dans le cas de la phase graphitique. Dans l'absolu (comparaison des intensités "cumulées" à 0 eV, haut de la BV), cette perte d'importance de la liaison B-C dans la stabilisation de la structure est d'autant plus importante que l'intensité "cumulée" de la liaison C-N reste quasi-constante entre les deux phases (-1,15 pour la phase graphitique ; -2,26 pour deux unités formulaires, soit -1,13 pour la phase β) : on passe de -1,78 (graphitique) à -0,71 (β, pour une unité formulaire).

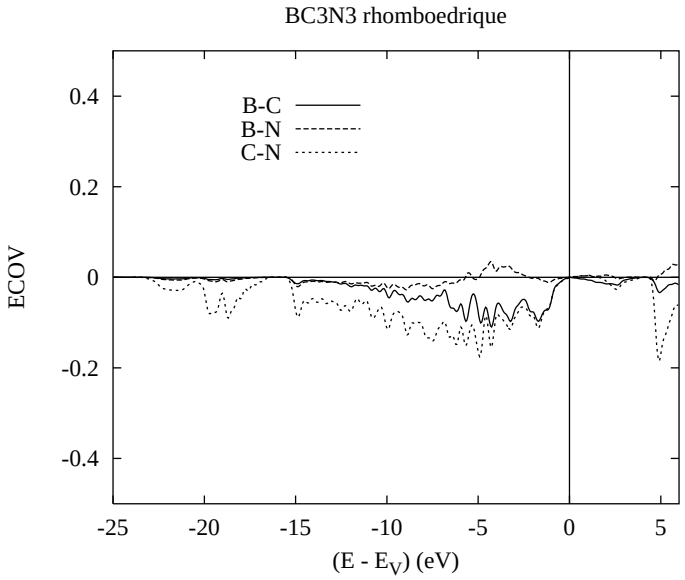


FIG. 5.15 – E_{COV} de la phase rhomboédrique de BC_3N_3.

Phase BC_3N_3 rhomboédrique Les interactions, sur la fenêtre énergétique considérée *i.e.* de -24 à 6 eV, sont globalement liantes ($E_{COV} < 0$), et dominés par l'interaction (liaison) C-N. La somme des E_{COV} est donc, sur la BV (*i.e.* en dessous de 0 eV), constituée essentiellement de la contribution de la liaison C-N. En-dessous de -15 eV, seule cette dernière est non nulle. En haut de la BV (de -15 à 0 eV), la liaison B-C contribue à la stabilisation de la structure. Bien que présente avec les deux autres contributions, l'interaction B-N (négative de -15 à -5 eV, positive de -5 à 0 eV) reste cependant moins influente (intensité absolue inférieure aux deux autres). De même que pour la BV, la BC est dominée par l'interaction C/N, stabilisante. Cependant, on notera que sur la région énergétique située entre 0 et 3 eV, les E_{COV} des interactions B/C et C/N sont identiques.

Comme pour les phases graphitique (figure 5.13) et β (figure 5.14), le bas de la bande de

valence est dominée par la liaison C-N pour cette phase rhomboédrique. Cependant, cette interaction est ici le principal facteur de stabilisation structurale *i.e.* sur toute la fenêtre énergétique considérée, contrairement aux deux autres phases étudiées. Cette relativité rend l'affaiblissement du rôle de la liaison B-C d'autant plus important. Cette tendance est confirmée par la comparaison des E_{COV} intégrées. Si le rôle de stabilisation de la liaison C-N est confirmé par une augmentation de la valeur absolue de l'intensité cumulée à 0 eV (haut de la BV) par rapport aux deux autres phases (-1,52), le recul du rôle de la liaison B-C se confirme (-0,67). On peut lier la planarité de l'entité BC_3 dans les phases à cette intensité des E_{COV}. Le passage d'une structure plane (2D) à une structure 3D renforce donc le rôle de la liaison C-N dans la stabilisation du cristal.

5.2.4 Analyse des liaisons chimiques dans l'espace réel

Structure bidimensionnelle

La figure 5.16 montre la fonction ELF pour une unité formulaire de BC_3N_3 graphitique incluant un hétérocycle complet.

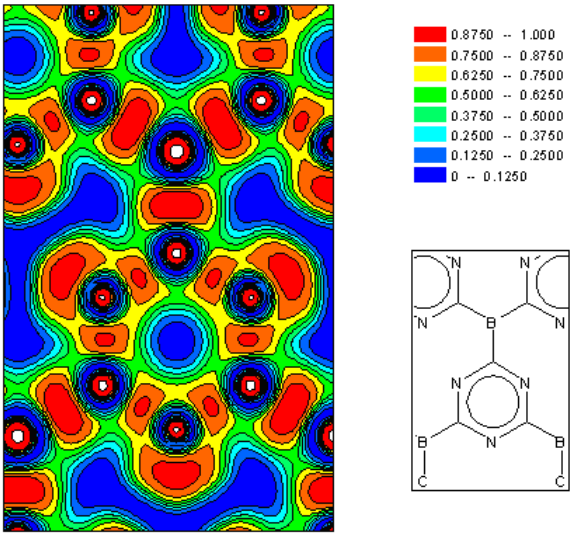


FIG. 5.16 – Fonction de localisation électronique (ELF) sur une couche pour une unité formulaire de BC_3N_3 [111]. En dessous de l'échelle des couleurs, on a schématisé la portion de couche visible sur cette ELF. Cette projection a été effectuée en utilisant CRYSTAL 95 [101].

On observe d'une part, pour l'hétérocycle C_3N_3, la présence de maxima entre les atomes C et N (densité supérieure à 0,9), caractérisant la liaison C-N comme très forte, ainsi qu'à proximité de N^{aro}, qui correspond bien doublet non-liant (paire $2s^2$) que l'on s'attend à trouver ; d'autre part, entre les cycles, où la forte densité électronique (au delà de 0,9) de la liaison B-C indique que cette dernière est fortement covalente.

La fonction ELF cartographiée sur la plan [1 1 0] (*fig.* 5.17) permet de confirmer la structure 2D de cette phase. En effet, l'interplan est à très faible localisation électronique : la cohésion entre plans est assurée par des liaisons faibles, c'est-à-dire des liaisons de

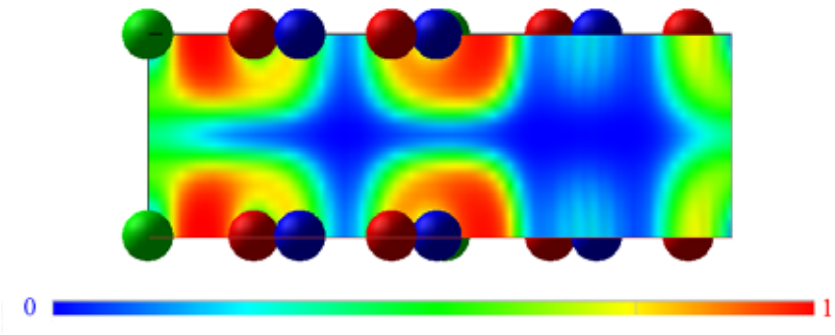


FIG. 5.17 – Fonction ELF pour le plan [1 1 0]. Les atomes C sont représentés en rouge, les atomes N en bleu et les atomes B en vert. Le plan passe (de gauche à droite) par le bore, le carbone, puis par l'azote arrivant en cinquième position. Les atomes N (en 3ème position) et C (en 4ème position) se situent en avant de ce plan.

type Van Der Waals. On note de plus une délocalisation de densité électronique entre les atomes de bore d'intensité $\sim$ 0,5 c'est-à-dire équivalente à celle d'un gaz d'électrons libres. Cette observation est confirmée par la figure 5.18. Cette délocalisation peut indiquer un comportement de type métallique, ce qu'appuyerait la structure de bande (figure 5.10), et contribuerait au rapprochement des plans graphitiques entre eux (diminution du paramètre de maille c par rapport à C_3N_4 graphitique). Par ailleurs, les observations faites à partir de la figure 5.16, soit la forte covalence de la liaison bore-carbone (forte densité électronique entre B et C), la présence de la paire non-liante de l'azote (forte densité autour de l'azote aligné) et, enfin, l'existence de zones cylindriques de faible densité électronique entre les cycles, sont confirmées.

La fonction ELF tracée suivant le plan [0 0 2] (*fig.* 5.18), c'est-à-dire le plan médian entre deux plans graphitiques, vient appuyer cette remarque sur la délocalisation électronique. La localisation électronique y est quasi-nulle, bien que la topologie indiquée par les figures 5.16 et 5.17 transparaisse : les zones cylindriques de densité électronique faible sont visibles, séparées par les "ombres" des hétérocycles (localisation électronique légèrement plus élevée), ainsi que la localisation électronique moyenne entre atomes de bore.

Ces observations, en accord avec les résultats expérimentaux déjà présentés sur les liaisons de connection B-C [107], soulignent la stabilisation du réseau étendu dans cette structure, et permettent ainsi de le proposer comme un précurseur pour des matériaux tridimensionnels plus denses.

Structures tridimensionnelles

Phase BC_3N_3 β Les figures 5.19 et 5.19 montrent la fonction ELF sur deux plans différents dans la phase étudiée, mettant en évidence les localisations de la densités électroniques entre atomes. La première (figure 5.19) correspond à une carte de la densité électronique dans un plan parallèle au plan basal [0 0 1] contenant l'entité plane BC_3, la seconde (5.20) à la carte de la densité électronique dans un plan contenant les liaisons carbone-azote entre deux entités planes BC_3.

La fonction ELF tracée pour le plan parallèle au plan basal et contenant l'entité plane

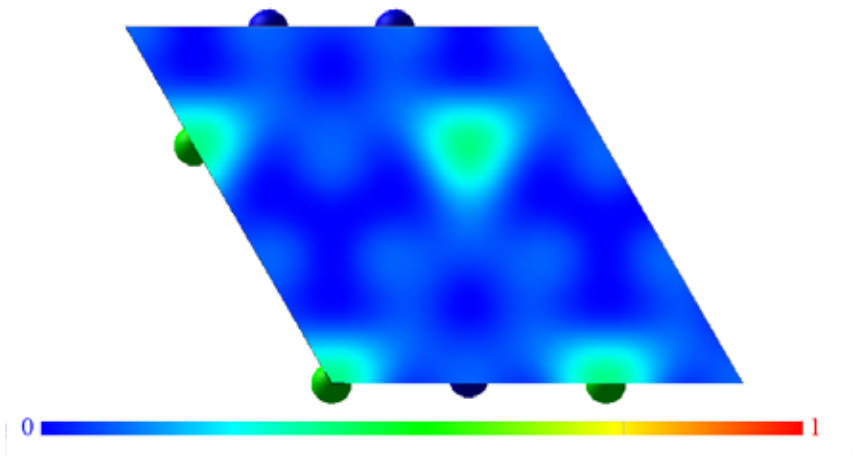


FIG. 5.18 – Fonction de localisation de la densité électronique entre deux plans graphitiques pour la phase BC_3N_3 (plan [0 0 2]). Sont visibles en arrière du plan de cartographie ELF des atomes de bore (en vert) et d'azote (en bleu).

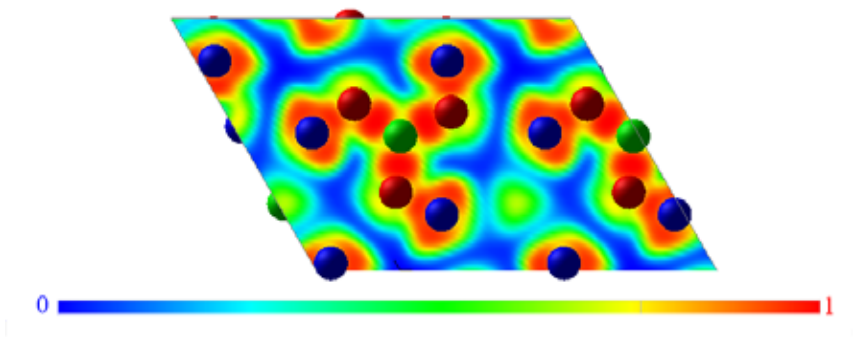


FIG. 5.19 – Fonction de localisation électronique (ELF) pour la phase BC_3N_3 β, dans le plan contenant l'entité BC_3, parallèle au plan basal [0 0 1]. Les atomes C sont représentés en rouge, les atomes N en bleu et les atomes B en vert.

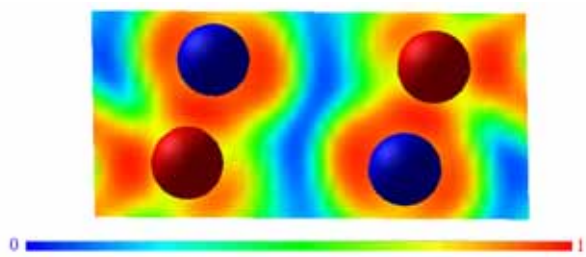


FIG. 5.20 – Fonction de localisation électronique (ELF) pour la phase BC_3N_3 β, dans le plan contenant les liaisons C-N coplanaires liant les entités BC_3. Les atomes C sont représentés en rouge et les atomes N en bleu.

BC_3 (figure 5.19), permet de constater la présence de maxima de localisation électronique (0,9 et plus) entre certaines paires d'atomes : B et C d'une part, et C et N d'autre part, identifiant par là des liaisons fortes (*i.e.* covalentes) confirmant ainsi les observations faites précédemment (fonction E_{COV}, figure 5.14). On notera, à l'instar de la phase graphitique de BC_3N_3, qu'une localisation électronique moyenne ($\sim 0,5$) existe entre deux atomes de bore superposés. On peut alors supposer que cette interaction est à caractère métallique, contribuant à la diminution du paramètre de maille c par rapport à C_3N_4 β. La figure 5.20 permet d'ajouter que les liaisons C-N liant les entités BC_3 sont, elles aussi, fortement covalentes (densité de 0,9 et plus).

Phase BC_3N_3 rhomboédrique Les figures 5.21 et 5.20 montrent la fonction ELF pour deux plans distincts dans la phase étudiée, mettant ainsi en évidence les densités électroniques localisées entre certains atomes.

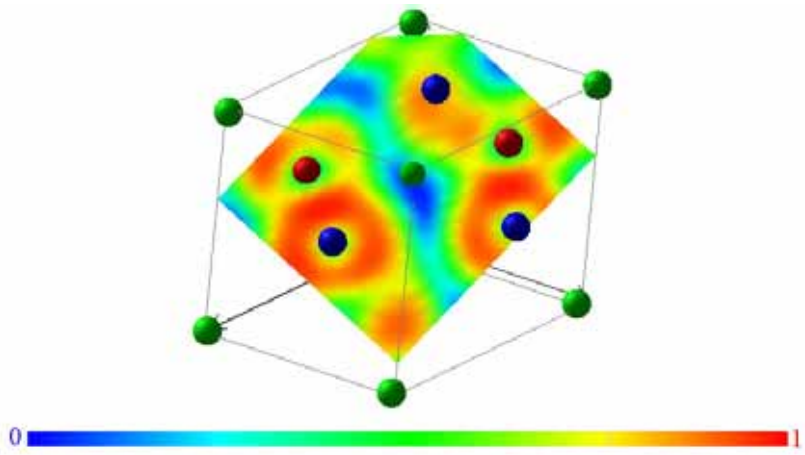


FIG. 5.21 – Fonction de localisation électronique (ELF) pour la phase BC_3N_3 rhomboédrique. Le plan représenté contient deux liaisons C-N de l'entité C_3N_3 en conformation "chaise". Les atomes C sont représentées en rouge, les atomes N en bleu et les atomes B en vert.

La figure 5.21 représente la fonction ELF tracée pour un plan contenant deux liaisons C-N (en vis-à-vis) de l'entité C_3N_3 en conformation "chaise". Elle souligne le caractère fortement covalent de ces liaisons (localisation égale et supérieure à 0,9), qui stabilisent la structure (voir figure 5.15). Autour des zones à hautes localisations électroniques correspondant à ces liaisons, la fontion ELF présente un comportement de type gaz d'électrons libres (région verte, localisation électronique moyenne $\sim$ 0,5).

La figure 5.22 permet de constater la forte covalence de la liaison B-C (plan de la fonction ELF contenant une liaison B-C dans le bas de la figure) contribuant à la stabilisation de la structure.

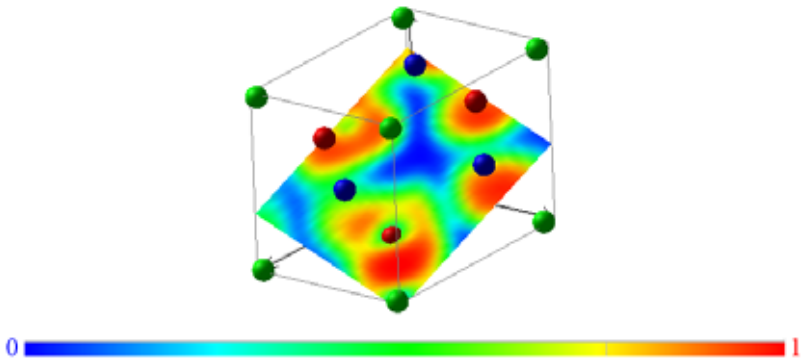


FIG. 5.22 – Fonction de localisation électronique (ELF) pour la phase BC_3N_3 rhomboédrique, dans un plan contenant une liaison B-C. Les atomes C sont représentées en rouge, les atomes N en bleu et les atomes B en vert.

5.2.5 Conclusion sur les phases BC_3N_3

La stœchiométrie BC_3N_3, synthétisée par Kouvetakis *et al.* [107], a été étudiée dans des structures hôtes dérivées du graphite, du diamant et de Si_3N_4 β, comme alternative aux carbonitrures binaire C_3N_4 (à enthalpie de formation positive) dans la prospection de nouveaux matériaux ultra-durs. L'étude mécanique et thermodynamique de ces nouveaux matériaux a permis, comme attendu, de montrer que la phase graphitique (AA) 2D est moins dure que les phrases 3D - moins cependant que pour C_3N_4. Ces dernières sont aussi plus stables. Le calcul des enthalpies de formation ΔH_f^0 pour ces phases indique que leurs synthèses sont exothermiques, contrairement aux carbonitrures binaires (CN_x). De plus, la considération des courbes d'énergies en fonction du volume indique des transitions de phases 2D $\rightarrow$ 3D possibles par compression. La considération des structures électroniques de ces phases met en évidence les caractères covalents et stabilisants de liaisons chimiques, et la similitude des comportements de ces carbonitrures ternaires avec leurs homologues binaires C_3N_4.

Les phases BC_3N_3 proposées se présentent donc comme des alternatives, non-isoélectroniques au diamant, aux carbonitrures binaires C_3N_4 pour les applications ultra-dures, tout en présentant des enthalpies de formation négatives. Cependant, il est à noter que des différences apparaissent sur les valeurs des B_0, bien que restant de même ordre pour des structures comparables, entre les deux formulations. Ceci peut être attribué à cet écart de deux électrons de valence entre B et N, qui influent sur la réaction du cristal à la contrainte mécanique.

5.3 Corrélation entre structure électronique et propriétés dans les carbonitrures XC_3N_3

5.3.1 Introduction

La synthèse de carbonitrures ternaires (BC_3N_3 et GaC_3N_3) et quaternaires ($LiBC_4N_4$) [108] d'une part, et le comportement mécanique (théorique) des carbonitrures binaires C_3N_4, conjugué à des enthalpies de formation positives, d'autre part a conduit à proposer de nouvelles phases BC_3N_3 potentiellement ultra-dures. Cependant, l'introduction d'un hétéro-atome X dans la structure cristalline en substitution d'un N choisi implique une modification de la structure électronique, et par conséquent, des propriétés physiques du cristal, comme il est possible de le voir entre C_3N_4 et Si_3N_4 par exemple [124]. Une première approche en est donnée par les équations semi-empirique de Cohen (2.14) et empirique de Sung et Sung (2.15) sur le module de compressibilité où l'influence des électrons est présente : termes d'ionicité et de distance inter-atomique pour Cohen, comptage des électrons p pour Sung et Sung. Afin d'établir les tendances induites par les électrons, l'étude menée sur BC_3N_3 est étendue à X = Al et Ga (colonne III_A du taleau de classification périodique) d'une part, et pour X = P et As (colonne V_A) d'autre part, pour des structures cristallines identiques - et optimisées géométriquement avec les mêmes paramètres que pour BC_3N_3 (maillages, etc.). Les résultats de la littérature sur C_3N_4 (ou NC_3N_3) seront également adjoints.

5.3.2 Systèmes bidimensionnels : résultats et discussion

Géométrie des structures 2D optimisées

La structure hôte 2D proposée pour les stœchiométries XC_3N_3 est, par analogie à BC_3N_3, une structure graphitique plane à empilement AA, les hétérocycles C_3N_3 étant interconnectés par des liaisons X-C. Ce postulat a été soumis a une vérification par optimisation de géométrie (au moyen du code VASP) pour chacun des éléments X proposé, de la même manière que précédemment, sachant que les conditions de relaxation de géométrie utilisées permettent à la fois une modification de la maille simulée et des coordonnées atomiques. Les résultats obtenus confirment la plus grande stabilité énergétique de cette structure par rapport à une éventuelle interconnection des cycles par des liaisons X-N (2 eV par u.f. moins favorable : par exemple, -57,836 eV pour Al-C et -55,831 eV pour Al-N), des empilements de type AB ou ABC ou de la non-planarité des plans graphitiques.

Les caractéristiques géométriques des phases étudiées (et de la phase référence C_3N_4) sont rassemblées dans le tableau 5.3.

Une première remarque peut être faite concernant les distances X-C : leurs longueurs dépend des rayons atomiques X (c'est-à-dire de l'électronégativité), bien que l'approche théorique qui est utilisée n'indique jamais de manière explicite ni rayon ni valeur d'électronégativité.

Les structures graphitiques XC_3N_3 présentent une croissance des volumes à l'équilibre en fonction du numéro atomique de X, avec une contribution des paramètres dans le

		Volume (Å^3)	Energie (eV/u.f.)	B_0 (GPa)	R. atomique de X (Å) [125]	a (Å)	c (Å)	d_{C-N} (Å)	d_{X-C} (Å)
	BC_3N_3	63,16	-62,123	236	0,98	5,00	2,92	1,33	1,55
X_{III}	AlC_3N_3	84,91	-57,835	32	1,43	5,67	3,04	1,33	1,96
	GaC_3N_3	85,27	-57,065	27	1,41	5,66	3,07	1,33	1,96
	C_3N_4	65,86	-64,876	209	0,92	4,73	3,40	1,33	1,45
X_V	PC_3N_3	88,74	-60,443	12	1,28	5,30	3,64	1,33	1,77
	AsC_3N_3	81,31[a]	-58,665	≤ 3 [b]	1,39	5,48	5,48	1,33	1,88

[a] Sous-évalution du volume réel comparé au résultat obtenu par GGA (V_{GGA}=105,60 Å^3).
[b] Cette valeur est donnée avec une marge d'erreur de 25 %.

TAB. 5.3 – Caractéristiques géométriques pour les systèmes 2D XC_3N_3 (X = B, Al, Ga ou N, P, As) après relaxation au moyen de VASP (US-PP LDA).

plan (a et b) ou hors du plan (c). Les paramètres c sont également plus importants pour les hétéro-atomes appartenant à la colonne III_A que pour les hétéro-atomes appartenant à la colonne V_A. Ceci peut être expliqué par le déficit en électrons des premiers, diminuant ainsi la répulsion électrostatique entre plans graphitiques successifs lorsque l'azote ternaire est remplacé par les atomes X_{III}. Cette constatation est appuyée par la comparaison des modules de compressibilité de BC_3N_3 (236 GPa) et C_3N_4 (209 GPa) graphitiques comme indiqué précédemment. En effet, dans ce dernier cas, les électrons non-engagés (hors du plan) peuvent être "compressés", permettant ainsi une meilleure décroissance du paramètre c. La substitution de N^{ter} par Al, ou respectivement par Ga, induit une hausse importante de la compressibilité du matériau : B_0 = 32 GPa (respectivement B_0 = 27 GPa pour le gallium). En accord avec les formules de Cohen et de Sung et Sung, cette décroissance du module de compressibilité peut être attribuée à la fois à l'augmentation du rayon atomique de X (par rapport à B) et à la perte de covalence en descendant la colonne III_A.

Concernant les structures $X_VC_3N_3$ graphitiques, on peut observer une décroissance importante des modules de compressibilité quand N^{ter} est substitué par P (B_0 = 12 GPa) ou As ($B_0 \leq 3$ GPa). Cette dernière valeur est une sur-estimation due à une importante marge d'erreur (d'environ 25 %) sur le lissage de la courbe $E = f(V)$ par l'équation d'état de Birch. Les tendances observées sur les modules de compressibilité sont les mêmes que pour les structures $X_{III}C_3N_3$ graphitiques. De plus, les rayons atomiques des atomes X_{III} étant plus légèrement plus petits que pour les atomes X_V, ce fait est traduit par une meilleure compressibilité lorsque N_{ter} est remplacé par un atome X_V plutôt que par un atome X_{III}.

Analyse de la structure électronique par ELF

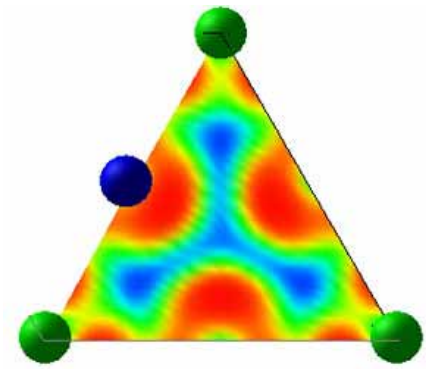
La fonction de localisation électronique a été ici utilisée afin de fournir un aperçu de la structure électronique des phases étudiées dans l'espace réel.

Dans un premier temps, les cartes de localisation électroniques pour les plans graphitiques ([0 0 1]) ont été tracées pour chacune des stœchiométries XC_3N_3 considérées. La forte localisation ($>$ 0,9) électronique entre les atomes C et N^{aro}, déjà constatée pour BC_3N_3 graphitique, est commune aux six phases considérées, et ceci indépendamment de la nature de l'atome de substitution X. Ceci souligne l'idée de délocalisation électronique (résonance) sur l'hétérocycle C_3N_3, et par conséquent, de la stabilisation des réseaux graphitiques étendus dans les phases 2D étudiées, ce qui conduit à proposer ces phases comme précurseurs pour des réseaux cristallins 3D plus denses. Ces maxima existent également au voisinage de N^{aro}, en dehors de l'hétérocycle même, où les doublets non-liants (électrons non engagés) de N sont attendus : c'est-à-dire dirigés vers l'espace vide correspondant à la lacune structurale ($C_3\square_1$ N_4 pour X = N), comme montré figure 5.23.

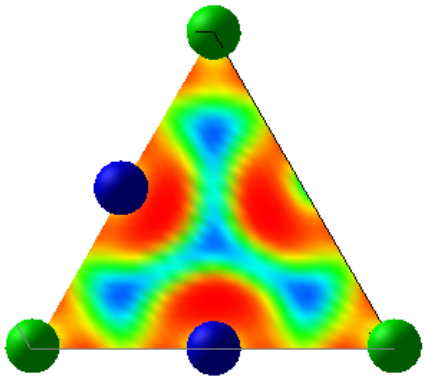
Concernant ce dernier point, on peut remarquer que la taille de ces vacances croît avec le rayon atomique de X. Ceci n'est pas uniquement traduit par l'augmentation de la distance X-C mais aussi par l'augmentation de la surface de très faible localisation électronique.

Les fonctions de localisation électronique ont été tracées, dans un deuxième temps, pour le plan cristallin [1 1 0] - perpendiculaire aux plans graphitiques et contenant la liaison X-C - afin de comparer l'espace inter-plans, particulièrement entre deux atomes X superposés (figure 5.24). En effet, les atomes X_V, trivalents comme les atomes X_{III}, possèdent deux électrons non engagés de plus que ces derniers. Comme l'indiquent les premières comparaisons entre les phases graphitiques C_3N_4 et BC_3N_3, et les valeurs tabulées du paramètre c pour les différentes structures XC_3N_3 graphitiques (tableau 5.3), une répulsion électrostatiquee peut exister entre deux plans graphitiques successifs. Ceci est indiqué par des régions de localisation électronique importante autour de X_V ($>$0,9), séparées les unes des autres par des zones de localisation nulles. Pour toutes les structures étudiées, les hétéro-cycles C_3N_3 présentent des "cylindres" de localisation faible (section circulaire), passant en leurs centres et perpendiculaires aux plans graphitiques (empilements AA), ce qui est un autre indice de délocalisation électronique. De plus, elles sont aussi séparées l'une de l'autre par une bande de localisation faible ($<$0,2). D'autres "cylindres" de localisation électronique nulle sont également observés, et correspondent aux zones électroniquement déficitaires entre les lacunes graphitiques.

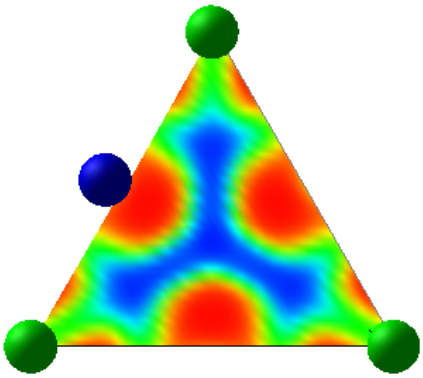
Cependant, ainsi qu'indiqué pour la comparaison spécifique BC_3N_3/C_3N_4 graphitiques, le comportement électronique inter-plans à proximité de X diffère selon son appartenance à la colonne III_A ou V_A. Les électrons non engagés des éléments X_V correspondent en effet aux zones de forte localisation électronique ($>$0,9) autour de X. Leur séparation par une zone de localisation faible (avec un maximum de 0,3 pour X = N ou P et de 0,5 pour X = As), parallèle aux plans graphitiques, appuie ainsi l'hypothèse de répulsion électrostatique. Ceci n'est plus valable pour des éléments appartenant à la colonne III_A, comme il est possible de le voir à la figure 5.24 : on peut ainsi observer une localisation continue



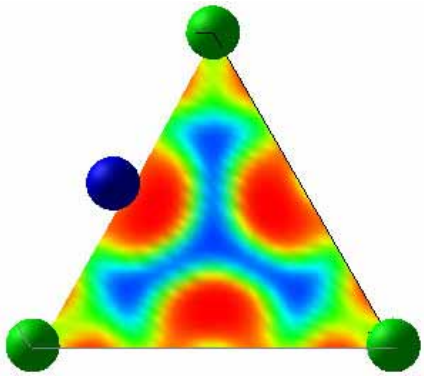
(a) X = B



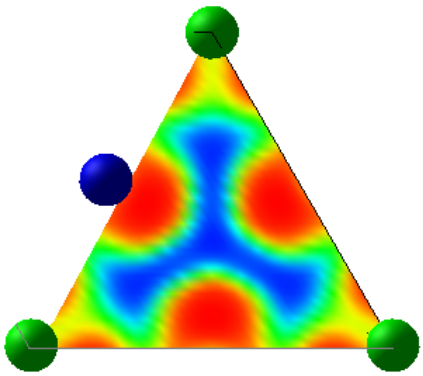
(d) X = N



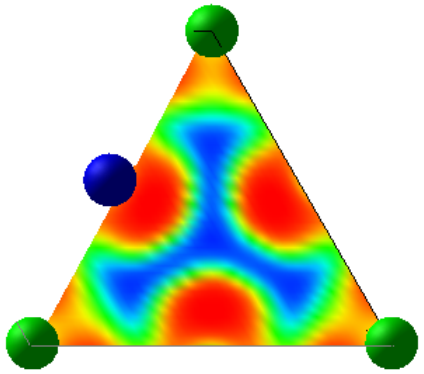
(b) X = Al



(e) X = P



(c) X = Ga



(f) X = As

FIG. 5.23 – Fonction de localisation électronique tracée dans le plan graphitique XC_3N_3 ([0 0 1]) pour les différents X étudiés : cas particulier d'une zone de localisation faible entre les hétéro-cycles C_3N_3. Les atomes X sont indiqués en vert, les atomes N en bleu.

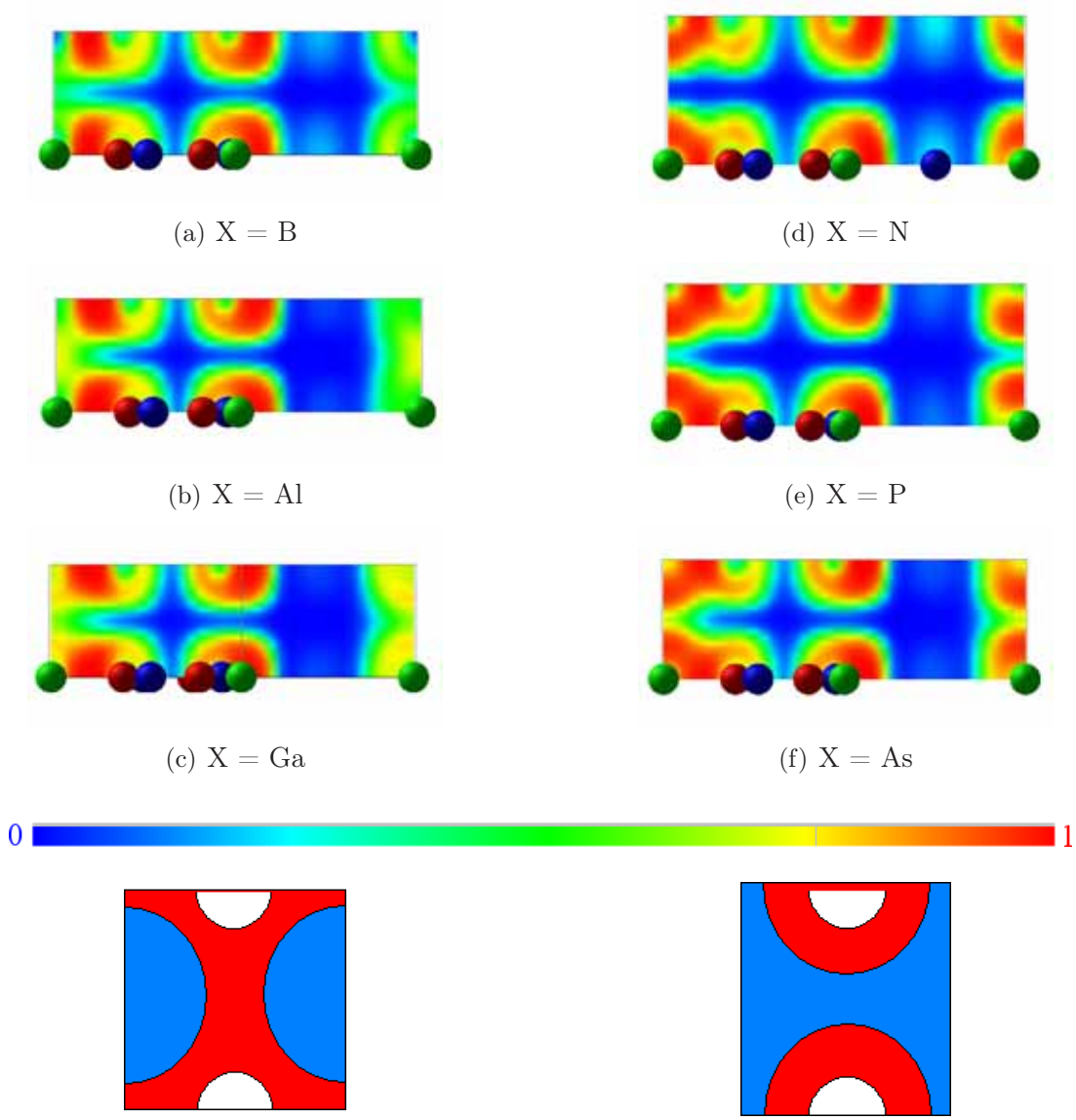


FIG. 5.24 – Fonction de localisation électronique tracée pour un plan perpendiculaire au plan graphitique XC_3N_3 et contenant la liaison X-C ([1 1 0]) pour les différents X étudiés. Les atomes X sont indiqués en vert, les atomes N en bleu. Les schémas placés en dessous de la barre d'intensité indiquent, en rouge, la répartition électronique schématique entre deux éléments de la colonne III_A (à gauche) et de la colonne V_A (à droite).

(proche de la valeur du gaz d'électrons libres 0,5) entre deux atomes X apicaux. Ainsi, on peut expliquer les valeurs plus faibles du paramètre de maille c et la compressibilité moins importante (ou un plus grand B_0) des structures $X_{III}C_3N_3$ graphitiques par rapport aux tructures $X_VC_3N_3$ graphitiques par cette absence de répulsion électrostatique, conjuguée à l'existence de cette liaison X-X interplanaire faible.

Conclusions sur les systèmes 2D

L'étude des modèles structuraux XC_3N_3 graphitiques, avec des atomes substitutionnels appartenant aux colonnes III_A ou V_A du tableau périodique, conduit à la considération de deux comportements distincts et ainsi à souligner le rôle de cet atome X de connection des hétérocycles C_3N_3. La tendance observée pour la propriété de dureté est une forte décroissance lorsque l'on descend une colonne, ce qui peut être expliqué par l'augmentation d'espace inter-feuillets de l'empilement graphitique, tandis que les propriétés de l'hétérocycle C_3N_3 sont inchangées, que ce soit dans les distances inter-atomiques ou pour la délocalisation (résonance) électronique. On notera que, de plus, l'augmentation du rayon atomique de X entraîne une augmentation de la taille des zones de lacunes électroniques (localisation faible), concomitante à l'augmentation du volume de la maille cristalline.

L'analyse topologique des structures XC_3N_3 au moyen de la fonction ELF a donc permis de mettre en évidence le rôle des électrons non-engagés - localisés dans l'interplan graphitique - dans la réponse mécanique du matériau. En effet, en augmentant le volume du nuage électronique autour de X, ils créent une répulsion électrostatique (c'est-à-dire une force *faible*) entre plans graphitiques qui conduit à l'augmentation du paramètre de maille c - *i.e.* du volume vide - et donc à une dureté moins importante du matériau.

5.3.3 Systèmes tridimensionnels : résultats et discussion

Afin de compléter les résultats obtenus pour les structures XC_3N_3 graphitiques (2D), les investigations ont été étendues aux structures XC_3N_3 3D, *i.e.* β et rhomboédrique, afin de corréler la dimensionnalité à la structure électronique et à la dureté.

Structures XC_3N_3 β

Comme indiqué pour le cas particulier de BC_3N_3, la structure hôte β est dérivée des phases Si_3N_4 β (industrielle) et C_3N_4 β, prédite de manière théorique comme matériau ultra-dur avec $B_0 = 427$ Gpa [11, 12, 23, 113]. Les atomes d'azote substitués dans la structure initiale sont alors, comme dans le cas de BC_3N_3 β, les atomes en sites cristallographiques (1b) et (1c). Ces atomes se situent au centre géométrique de sites (3d) occupés par des atomes de carbone, et les entités planes XC_3 ainsi formées sont parallèles au plan cristallographique [0 0 1] : elles peuvent être considérées comme une réminiscence des structures graphitiques étudiées ci-dessus, en particulier de l'atome X de connection des hétéro-cycles C_3N_3 et des trois atomes C qui lui sont liés.

Les optimisations de géométrie de ces structures XC_3N_3 β menées au moyen du code VASP, conduisent à une conservation de la symétrie (groupe d'espace $P\bar{3}$ - n° 147), quelque soit l'atome X considéré. Cependant, comme il est attendu, on peut observer une modification des volumes de maille, correspondant à l'augmentation des rayons

atomiques de X, due à l'augmentation des deux paramètres a et c. Les résultats de relaxation sont indiqués dans le tableau 5.4.

		Volume [a] (Å^3)	Energie [a] (eV)	B_0 (GPa)	a (Å)	c (Å)	d_{C-N} [b] (Å)	d_{X-C} (Å)
	BC_3N_3	91,92	-125,570	333	6,71	2,92	1,48 /1,42	1,62
X_{III}	AlC_3N_3	116,45	-116,918	122	7,50	3,04	1,42 /1,44	2,10
	GaC_3N_3	115,67	-116,362	169	7,50	3,07	1,47 /1,41	2,10
	C_3N_4	83,99	-130,148	427 [23]	6,37	3,40	1,45 /1,44	1,47
X_V	PC_3N_3	107,21	-121,599	228	7,26	3,64	1,48 /1,40	1,96
	AsC_3N_3	119,39	-118,534	111	7,62	5,48	1,48 /1,41	2,20

[a] Pour une maille, soit deux unités formulaires.

[b] La première longueur est celle de la liaison C-N dans le plan contenant l'entité XC_3, la seconde pour la liaison inter-plan.

TAB. 5.4 – Caractéristiques géométriques pour les systèmes 3D XC_3N_3 β (X = B, Al, Ga ou N, P, As) après relaxation au moyen de VASP (US-PP LDA).

La première remarque qui peut être effectuée est que, même si les distances C-N sont modifiées avec la variation de X, il n'existe pas de tendance réelle déductible, alors que les distances X-C apparaissent - à l'instar des phases XC_3N_3 graphitiques - comme une conséquence directe de l'augmentation du rayon atomique de X.

Le résultat principal reste l'évolution du module de compressibilité de XC_3N_3 β, avec le cas particulier de X = Ga. En effet, comme la seule dimensionnalité des structures proposées permet de le prévoir, les structures β présentent toutes des duretés plus importantes que les structures graphitiques correspondantes. Cependant, on peut remarquer que le module de compressibilité de BC_3N_3 β (333 GPa) est moins important que celui de C_3N_4 β (427 GPa [23]), contrairement aux phases 2D. Cela peut être attribué en première approche à une longueur plus importante de la liaison B-C par rapport à C-N, en accord avec les lois de Cohen et de Sung et Sung (équations 2.14 et 2.15), et étendu aux autres phases tridimensionnelles β.

Bien que semblant paradoxal au premier abord, la comparaison de AlC_3N_3 β (B_0=122 GPa) et de GaC_3N_3 β, plus dur que le premier avec un module de compressibilité de 169 GPa, appuie le rôle des électrons non engagés dans le comportement mécanique (dureté). Ainsi, le fait que le paramètre de maille c de C_3N_4 β, plus important que pour BC_3N_3 β, peut être imputé à une plus grande répulsion électrostatique entre entités "NC_3" parallèles qu'entre entités "BC_3" parallèles. Cet effet est conjugué, pour ces phases, à l'effet introduit par les longueurs de liaisons. Cependant, pour la comparaison des cas de X = Al et X = Ga, les longueurs de liaisons Al-C et Ga-C obtenues à l'équilibre sont égales et donc la différence de compressibilité est due à la différence de population électronique entre les deux espèces : Al compte 13 électrons ([Ne] $3s^2$ $3p^1$), et Ga, 31 électrons ([Ar] $3d^{10}$

$4s^2$ $4p^1$). Les espaces électroniques vacants dans cette structure hôte β sont donc moins importants pour GaC_3N_3 que pour AlC_3N_3. Dans un processus de compression hypothétique, ces électrons supplémentaires - induisant une répulsion électrostatique - laissent moins d'espace vacant compressible que pour AlC_3N_3 β : le module de compressibilité est donc plus important.

Structures XC_3N_3 : les dérivés "pseudo-cubiques"

Dérivée du diamant, la structure C_3N_4 pseudo-cubique est une phase quadratique ultra-dure (B_0 = 424 GPa [124]) pour laquelle tous les paramètres de maille sont égaux. Elle peut être considérée comme directement issue de la phase graphitique, l'hétérocycle C_3N_3 passant d'une conformation plane (2D) à une conformation "chaise" (3D). Les atomes passent alors d'une hybridation sp^2 à une hybridation sp^3.

		Volume (Å^3)	Energie (eV/u.f.)	B_0 (GPa)	a (Å)
	BC_3N_3	41,22	-63,816	358	3,47
X_{III}	AlC_3N_3	47,16	-61,469	325	3,64
	GaC_3N_3	48,51	-59,265	326	3,68
	C_3N_4	40,11	-63,809	427 [23]	3,42
X_V	PC_3N_3	48,63	-58,599	300 [a]	3,67
	AsC_3N_3	51,99	-57,855	291	3,80

[a] Ce résultat est obtenu avec des pseudo-potentiels PAW-LDA, et proche des résultats obtenus par des potentiels GGA. Ces potentiels ont été utilisés ici pour pallier à un problème de description de la surface d'énergie potentielle au voisinage de l'équilibre. La structure d'équilibre est identique à celle obtenue par des pseudo-potentiels LDA usuels.

TAB. 5.5 – Caractéristiques géométriques pour les systèmes 3D XC_3N_3 pseudo-cubique C_3N_4 et rhomboédriques (X = B, Al, Ga ou P, As) après relaxation au moyen de VASP (US-PP LDA).

Les structures XC_3N_3 dérivées de C_3N_4 pseudo-cubique - optimisées géométriquement au moyen du code VASP (tableau 5.5) - présentent toutes une dissymétrie pour $X \neq N$, comme déjà indiqué dans le cas de X = B. Elles présentent une symétrie rhomboédrique (groupe d'espace $R3m$ - n°160), avec un angle α présentant une différence allant jusqu'à 10° d'écart avec l'angle droit. La configuration "chaise" de l'entité C_3N_3 ainsi que les connections tétraédriques X-C de la structure initiale sont conservées. On peut alors noter que la distorsion introduite par la substitution est de nature différente (modification de l'angle α) que lorsqu'un atome C est substitué par Si comme présenté dans [124] (modification du rapport de longueurs des paramètres de maille).

La comparaison des énergies confirme la meilleure stabilité des phases 3D par rapport aux phases 2D, quelque soit l'atome substitutionnel X. Elle montre, de plus, une différence de la stabilisation des phases 3D selon que X appartienne à la colonne III_A ou à la colonne

V_A. En effet, la structure hôte rhomboédrique est plus stable pour X_{III} (d'environ 1 eV dans le cas de BC_3N_3) que pour X_V, et inversement pour la structure β (environ 2 eV pour PC_3N_3). Comme pour les autres phases 2D et 3D, on observe une décroissance du module de compressibilité lorsque la taille de X augmente. Il convient de noter que la différence de 1 GPa entre les modules de compressibilité de AlC_3N_3 et GaC_3N_3 rhomboédriques n'est pas significative, mais pourrait être expliquée de la même façon que dans le cas des structures β.

Conclusion sur les systèmes 3D

L'analyse des phases tridimensionnelles optimisées géométriquement permet de souligner leur stabilité plus importante que pour les phases 2D, démontrant ainsi un comportement opposé à celui du carbone. De plus, les compressibilités des systèmes 3D sont effectivement moins importantes que pour les systèmes 2D, ce qui est traduit par des valeurs des modules de compressibilités plus importantes.

La tendance observée sur les compressibilités est la même que pour les phases graphitiques 2D pour les structures β et rhomboédriques, c'est-à-dire qu'elles augmentent lorsque la période l'atome de substitution X augmente. Cependant, elles restent dépendantes à la fois des structures hôtes et du cortège électronique des atomes substitutionnels, comme l'indiquent la comparaison des structures 2D et 3D $X_{III}C_3N_3$ et $X_VC_3N_3$ pour X_{III} et X_{III} de même période, ou pour des éléments de même colonne.

5.3.4 Considérations sur un dopage atomique possible des structures XC_3N_3 étudiées

Comme indiqué auparavant, les composés XC_3N_3 (dans lequel X appartient aux colonnes X_{III} ou X_V) présente des lacunes structurales comparées aux phases équivalentes de carbone, comme l'indique l'équation électronique de valence : 5 C (5×4 e$^-$) = $\square$ + 4 N (4×5 e$^-$), pour l'équivalence entre le diamant (8 atomes C par maille unitaire) et C_3N_4.

Sur les systèmes étudiés dans ce chapitre, ces vacances structurales se situent :
- dans les sites à coordinance trois, dans le plan, entre trois atomes N dont les paires d'électrons sp hors de l'hétérocycle C_3N_3 pour les structures XC_3N_3 graphitiques.
- entre deux atomes X dans le même site cristallographique (1b) ou (1c) pour la structure β. Une maille unitaire possède ainsi deux vacances (une pour chaque unité formulaire).
- dans un site tétraédrique pour la structure XC_3N_3 rhomboédrique. Ce site correspondrait à un des sites tétraédriques occupés par le carbone dans le diamant, non-occupé ici.

Une remarque préliminaire peut être effectuée sur la structure graphitique XC_3N_3. En effet, si l'on considère la densité électronique correspondant à l'aire de la vacance (*fig.* 5.23), la possibilité offerte pour l'insertion d'un exo-atome ou d'une exo-molécule est faible - particulièrement si le cristal est pur et ne présente par conséquent aucun défaut ou distorsion - tant d'un point de vue volumique qu'en raison des effets de charges. Ceci est d'autant plus vérifié que X est petit, comme le bore ou l'azote. En conséquence, un

autre site plus volumineux et avec une localisation électronique plus faible en son centre peut être proposé. Il est situé entre deux lacunes structurales avec z = 0,5.

Ce site présentant à chacune de ses extrémités une localisation électronique forte (i.e. une base de Lewis), il peut être considéré comme un moyen de piéger des acides de Lewis peu volumineux, c'est-à-dire des espèces chimiques déficitaires en électrons. Ceci souligne les difficultés expérimentales pour obtenir de tels composés 2D purs comme indiqué dans [9] par exemple , dans lequel on trouve de faibles taux massiques d'oxygène et d'azote tant dans la phase graphitique que dans la phase orthorhombique [2] (*tab.* 5.6). Le taux d'hydrogène mesuré suggère la présence de H_2 gazeux dans le matériau synthétisé.

	% C masse	% N masse	% O masse	% H masse	Rapport C/N
Expérience	38	59	1	2	0,644
Théorie	39	61	0	0	0,639
Stœchiométrie exp.	3,16	4,02	0,06	2	
Stœchiométrie th.	3	4	0	0	

TAB. 5.6 – Analyse chimique du matériau (de type graphitique) obtenu après traitement en hautes pressions et températures. D'après Alves *et al.* [9].

Un faible taux d'oxygène est aussi mesuré, ce qui conduit à penser que d'autres espèces peuvent être insérées dans l'inter-plan dans les phases XC_3N_3 graphitiques. Elles sont définies par la taille de la vacance pour un atome X donné. En première approximation, le rayon de l'exo-espèce "autorisée" est de l'ordre de la moitié du paramètre de maille c de XC_3N_3 graphitique. Ainsi, en considérant à la fois les rayons requis d'une part, et l'acidité de Lewis d'autre part, des espèces atomiques comme H, Li, Be ... ou des molécules comme H_2O [3] ou N_2 (dans un mécanisme d'absorption-désorption, sans création de liaisons), peuvent être insérés dans ce site. Des espèces chimiquement neutres comme les gaz rares (He, Ne), si elles possèdent des rayons adéquats peuvent être également être insérés.

Comme pour les phases 2D, les phases 3D présentent également des vacances structurales dans lesquelles des exo-espèces peuvent s'insérer. Des résultats expérimentaux, comme sur les phases α et β de C_3N_4 [11], confirment la présence de ces exo-atomes et particulièrement de l'oxygène et de l'hydrogène. Cependant, considérant les similarités fortes entre les trois structures étudiées (graphitique, β et rhomboédrique), la disponibilité des vacances structurales pour l'insertion des exo-atomes doit être examinée.

Les lacunes structurales des phases XC_3N_3 β se situent, comme indiqué plus haut, entre deux atomes X, le long de l'axe hexagonal de la manière suivante : X-□-X. Les volumes réellement autorisés à l'insertion peuvent être différents (plus faibles) que ceux définis par les seuls liaisons entre atomes. Les atomes X_V possèdent deux électrons de plus que les atomes X_{III} et sont trivalents : les électrons non liants se situent de part

2. Cette structure 2D a été étudiée théoriquement par Mattesini *et al.* [97] et expérimentalement, et présente des lacunes structurales identiques à celle de la phase graphitique.

3. Excepté pour BC_3N_3 graphitique, peut-être, bien que la LDA sous-estime les volumes.

et d'autre du plan défini par l'entité XC_3, et occupent une partie du volume vacant. Ce constat implique immédiatement que l'insertion d'exo-espèces dans les vacances structurales des phases $X_VC_3N_3$ β sont pour le moins plus difficiles que pour les phases $X_{III}C_3N_3$ β. Dans le cas des structures rhomboédriques, les électrons non-liants ne peuvent plus se placer de la même manière que pour les phases graphitiques ou β, et donc occuper la lacune structurale (site tétraédrique), en raison de l'hybridation sp^3 de tous les atomes.

Ces considérations sur ce dopage possible des structures XC_3N_3 conduisent à souligner, dans un premier temps, le rôle de la densité électronique (ou du volume électronique) dans un tel processus d'insertion. La disposition spatiale des atomes X et N dans la maille cristalline permettent (ou interdisent) l'occupation des vacances structurales par des exo-atomes ou des exo-molécules. De plus, cette courte réflexion apporte, dans un deuxième temps, des indications sur le comportement expérimental constaté c'est à dire des taux d'oxygène et d'azote non négligeables dans les phases obtenues [9, 11], pouvant être adsorbés à partir de l'atmosphère ou du solvant (comme le benzène) dans lequel la synthèse a lieu. Bien que candidates immédiates à l'insertion des exo-espèces dans les mailles, les vacances structurales peuvent s'avérer moins adéquates que d'autres sites possibles d'insertions.

5.4 Conclusion

Les carbonitrures ternaires de formulation XC_3N_3 ont été proposés afin de fournir une alternative comme matériaux ultra-durs aux binaires C_3N_4, ces derniers présentant des enthalpies de formation positives défavorables aux synthèses. Dans un premier temps, l'atome X retenu a été le bore. En effet, bien que ne possédant que trois électrons de valence, ce qui l'éloigne du modèle d'isoélectronicité au carbone employé auparavant, cet élément est le plus léger trivalent en dehors de l'azote, et donc le plus susceptible de fournir des liaisons fortement covalentes tout en produisant des phases isostructurales aux phases C_3N_4.

Après optimisation de géométrie des modèles construits à partir de la substitution d'un N choisi dans C_3N_4 graphitique, β et pseudo-cubique respectivement, les boro-carbonitrures s'avèrent être des composés à enthalpies de formations négatives. De plus, le calcul de leurs modules de compressibilités indiquent que la structure 2D BC_3N_3, possible précurseur pour la synthèse de phases 3D, possède une dureté comparable à C_3N_4 graphitique et que les phases β et rhomboédrique (dérivée de la phase pseudo-cubique) bien que moins durs que leurs modèles, peuvent toutefois être proposées comme des matériaux potentiellement ultra-durs pour des applications industrielles. Cependant, les légères différences de comportement mécaniques et électroniques constatés entre les deux stœchiométries ont conduits à étendre l'étude à d'autres éléments de substitution X des colonnes III_A et V_A, à savoir Al et Ga d'une part, et P et As d'autre part, ces derniers produisant des systèmes isoélectroniques au carbone.

Cela a permis de démontrer l'influence forte de la structure électronique de l'atome de

susbtitution sur la réponse mécanique du matériau, non seulement du point de vue de la liaison chimique - comme indiqué dans les équations de Cohen et de Sung et Sung - mais aussi du point de vue de l'occupation de l'espace par les électrons non engagés lorsqu'ils existent. Ainsi, dans le cas des structures bidimensionnelles $X_V C_3 N_3$, ces électrons localisés de part et d'autre du plan graphitique induisent une répulsion électrostatique : le vide inter-plan ainsi obtenu permet une meilleure compressibilité dans le sens de l'axe hexagonal que pour les $X_{III} C_3 N_3$ graphitiques. Dans le cas des structures tridimensionnelles β et rhomboédriques, les électrons non engagés des X_V "rigidifient" au contraire la structure cristalline en remplissant les espaces créés par la disposition spatiale des atomes et diminuent ainsi la compressibilité de la structure. Cette différence dans les structures électroniques peut aussi se traduire par des différences de comportement quant à l'occupation des espaces vacants au sein des phases étudiées par des exo-atomes ou exo-molécules.

Phase XC_3N_3	Groupe d'espace		Hybridation[a]			Topologie du réseau [b]	B_0 (GPa)
			X	C	N		
C_3N_4 gr. (AA)	$P_{\bar{6}m2}$	(n°187)	(N) sp^2	sp^2	sp^2	${}^2_\infty[N^{[3]}C_3^{[3]}N_3^{[2]}]$ ou ${}^2_\infty[(C_3N_3)^{[3]}N^{[3]}]$	209
C_3N_4 β	P_3	(n°143)	(N) sp^2	sp^3	sp^2	${}^3_\infty[N^{[3]}C_3^{[4]}N_3^{[3]}]$	427
C_3N_4 psc	$P_{\bar{4}2m}$	(n°111)	(N) sp^3	sp^3	sp^3	${}^3_\infty[N^{[3]}C_3^{[4]}N_3^{[3]}]$	424
BC_3N_3 gr.	$P_{\bar{6}m2}$	(n°187)	(B) sp^2	sp^2	sp^2	${}^2_\infty[B^{[3]}C_3^{[3]}N_3^{[2]}]$ ou ${}^2_\infty[B^{[3]}(C_3N_3)^{[3]}]$	236
BC_3N_3 β	$P_{\bar{3}}$	(n°147)	(B) sp^2	sp^3	sp^2	${}^3_\infty[B^{[3]}C_3^{[3]}N_3^{[3]}]$	333
BC_3N_3 rh.	R_{3m}	(n°160)	(B) sp^3	sp^3	sp^3	${}^3_\infty[B^{[3]}C_3^{[3]}N_3^{[3]}]$	358
AlC_3N_3 gr.	$P_{\bar{6}m2}$	(n°187)	(Al) sp^2	sp^2	sp^2	${}^2_\infty[Al^{[3]}C_3^{[3]}N_3^{[2]}]$ ou ${}^2_\infty[Al^{[3]}(C_3N_3)^{[3]}]$	32
GaC_3N_3 gr.	$P_{\bar{6}m2}$	(n°187)	(Ga) sp^2	sp^2	sp^2	${}^2_\infty[Ga^{[3]}C_3^{[3]}N_3^{[2]}]$ ou ${}^2_\infty[Ga^{[3]}(C_3N_3)^{[3]}]$	27
PC_3N_3 gr.	$P_{\bar{6}m2}$	(n°187)	(P) sp^2	sp^2	sp^2	${}^2_\infty[P^{[3]}C_3^{[3]}N_3^{[2]}]$ ou ${}^2_\infty[P^{[3]}(C_3N_3)^{[3]}]$	12
AsC_3N_3 gr.	$P_{\bar{6}m2}$	(n°187)	(As) sp^2	sp^2	sp^2	${}^2_\infty[As^{[3]}C_3^{[3]}N_3^{[2]}]$ ou ${}^2_\infty[As^{[3]}(C_3N_3)^{[3]}]$	≤ 3 [c]
AlC_3N_3 β	$P_{\bar{3}}$	(n°147)	(Al) sp^2	sp^3	sp^2	${}^3_\infty[Al^{[3]}C_3^{[3]}N_3^{[3]}]$	122
GaC_3N_3 β	$P_{\bar{3}}$	(n°147)	(Ga) sp^2	sp^3	sp^2	${}^3_\infty[Ga^{[3]}C_3^{[3]}N_3^{[3]}]$	169
PC_3N_3 β	$P_{\bar{3}}$	(n°147)	(P) sp^2	sp^3	sp^2	${}^3_\infty[P^{[3]}C_3^{[3]}N_3^{[3]}]$	228
AsC_3N_3 β	$P_{\bar{3}}$	(n°147)	(As) sp^2	sp^3	sp^2	${}^3_\infty[As^{[3]}C_3^{[3]}N_3^{[3]}]$	111
AlC_3N_3 rh.	R_{3m}	(n°160)	(Al) sp^3	sp^3	sp^3	${}^3_\infty[Al^{[3]}C_3^{[3]}N_3^{[3]}]$	325
GaC_3N_3 rh.	R_{3m}	(n°160)	(Ga) sp^3	sp^3	sp^3	${}^3_\infty[Ga^{[3]}C_3^{[3]}N_3^{[3]}]$	326
PC_3N_3 rh.	R_{3m}	(n°160)	(P) sp^3	sp^3	sp^3	${}^3_\infty[P^{[3]}C_3^{[3]}N_3^{[3]}]$	300 [d]
AsC_3N_3 rh.	R_{3m}	(n°160)	(As) sp^3	sp^3	sp^3	${}^3_\infty[As^{[3]}C_3^{[3]}N_3^{[3]}]$	291 [d]

[a] Etats d'hybridation idéaux en fonction de la valence dans le modèle.

[b] Dans la notation ${}^x_y[A^{[m]}B^{[n]}]$: x dimensionnalité du réseau, y degré d'extension de la structure (ou degré d'oligomérisation), m nombre de coordination des atomes ou fragments A, n nombre de coordination des atomes ou fragments B.

[c] L'erreur estimée sur cette valeur est d'environ 25%.

[d] Calcul effectué avec des pseudo-potentiels projetés LDA-PAW, la surface d'énergie potentielle étant mal décrite au voisinage de l'équilibre par les potentiels "classiques".

TAB. 5.7 – Propriétés comparées des phases XC_3N_3 théoriques.

Chapitre 6

Proposition d'une nouvelle classe de matériaux par géomimétisme : cas de SiNF

6.1 Introduction

Comme l'étude des composés XC_3N_3 le démontre, les propriétés (qu'elles soient nano-, micro- ou macroscopiques) d'un matériau cristallin sont dues à la fois à sa formulation et à la nature des interactions chimiques entre ses différents constituants. Ainsi, pour les matériaux ultra-durs, une covalence forte ainsi qu'une dimension trois (induite par des hybridations de type sp^3) seront évidemment privilégiées, afin d'augmenter la résistance aux déformations de la maille. Dans le cas des composés à anions mixtes, la présence simultanées de liaisons ioniques et covalentes peut être à l'origine d'une dimensionnalité spécifique aux matériaux considérés (axes privilégiés, ségrégation des espèces chimiques, etc.) ainsi que de nouvelles propriétés (conduction électronique anisotrope, piézo-électricité, etc.).

De même que pour les matériaux ultra-durs, pour lesquels des éléments légers (comme le bore, l'azote et le carbone) ont été sélectionnés comme bases pour de nouvelles formulations et structures, de nouvelles stœchiométries pour les composés à anions mixtes peuvent être également définies. En reprenant la règle d'isoélectronicité pour les couches électroniques de valence, par laquelle on trouve l'équivalence : 2 O ($2s^2$ $2p^4$) = N ($2s^2$ $2p^3$) + F ($2s^2$ $2p^5$), les nitrofluorures de formulation $A^{IV}NF$ peuvent être proposés comme isoélectroniques des oxydes $A^{IV}O_2$, dans lesquels A^{IV} est un élément tétravalent générique.

A^{IV} est alors susceptible de former des liaisons covalentes avec N et, dans le même temps (en concurrence ?), des liaisons ioniques avec F. En appui de cette relation d'équivalence électronique, il convient de noter l'existence de Ca_2NF, Mg_2NF (avec H ou un autre ligand dans la maille), ZrNF, Ba_2NF, etc. [126–129], matériaux cristallins isoélectroniques des oxydes CaO, MgO, ZrO_2 et BaO respectivement. Ces derniers sont connus pour le caractère ionique de leurs liaisons métal-oxygène [130]. De plus, si l'on considère que dans les conditions normales de température et pression, l'élément le plus léger produisant un $A^{IV}O_2$ solide est le silicium pour le quartz α (SiO_2), la stœchiométrie SiNF apparaît alors comme une candidate appropriée pour une nouvelle classe de

composés à anions mixtes. De manière immédiate, des propriétés comme une conduction électrique anisotrope ou une anisotropie optique peuvent être envisagées, ainsi que la croissance en couches minces ou à des échelles nanoscopiques.

Dans ce chapitre, le principe de géomimétisme, déjà employé dans le cas des CN_x et des carbonitrures ternaires XC_3N_3, est mis en œuvre afin de proposer différentes structures hôtes pour SiNF. Celles-ci sont contruites en se partant de différentes phases cristallines de SiO_2 dans un premier temps, puis sur d'autres matériaux binaires (AX_2) ou ternaires (AXY). Les énergies de stabilisation comparées après optimisations de géométrie servent alors de critère de discrimination entre ces différents agencements, puis les structures électroniques les plus stables sont étudiées. Enfin des caractérisations expérimentales par absorption des rayons X et des voies de synthèses sont également indiquées.

6.2 Comparaisons structurales géomimétiques

6.2.1 Choix des structures et protocoles de substitution

Le géomimétisme consistant à substituer au sein de phases connues, une espèce chimique par une autre, la considération de l'équation d'isoélectronicité indique immédiatement SiO_2 comme stœchiométrie modèle. Son diagramme de phases (*fig.* 6.1) contient diverses structures cristallines, dont le quartz α ou la stishovite (variété haute pression).

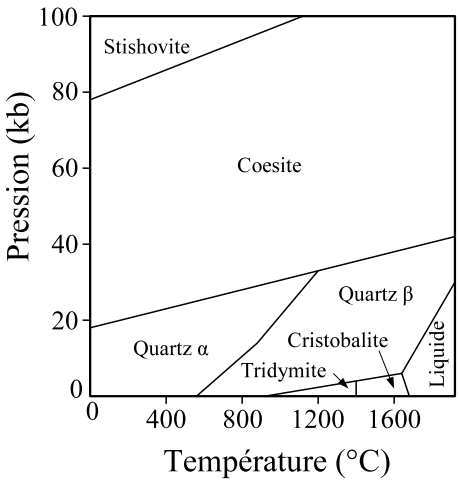


FIG. 6.1 – Diagramme de phases simplifié de SiO_2.

Dans ces phases, le silicium formulaire peut être considéré comme formant un sous-réseau dans lequel les atomes d'oxygène sont insérés. La substitution de l'oxygène ne peut alors être effectuée que par paires d'atomes, en accord avec l'équation isoélectronique 2 O = N + F. Cependant, la différence d'électronégativité entre les deux espèces chimiques peut induire une modification de la symétrie de la maille SiNF - après optimisation de géométrie - par rapport à celle de la structure SiO_2 initiale. Cette modification rend donc nécessaire la considération d'autres types de structures hôtes en sortant de la condition

d'isoélectronicité - condition chimique - à SiO_2 d'une part, et d'autre part - condition numérique - la limitation des structures initiales aux phases d'assez hautes symétries (cubique, quadratique ou hexagonale) avec un nombre d'unités formulaires par maille assez faible (quatre au plus).

Des structures hôtes binaires de type AX_2 et ternaires AXY simples ont donc été considérées au côté de SiO_2. Pour les binaires AX_2, dans lesquels A serait substitué par Si et "X_2" par une paire N-F, les phases choisies sont les suivantes : AlB_2 ω et CdI_2 d'une part, FeS_2 (pyrite) et CaF_2 (fluorine) d'autre part. Les deux premières peuvent être considérées comme plutôt bidimensionnelles, une entité X_2 étant situé entre deux plans A [1], les secondes sont tridimensionnelles cubiques. Ces phases peuvent aussi être distinguées par les types de liaisons qu'elles présentent, à savoir plutôt covalentes pour FeS_2 (en particulier S-S) et AlB_2 et plutôt ioniques pour CaF_2 et CdI_2. Les structures ternaires AXY choisies PbFCl, quadratique, et TiOCl, orthorhombique, présentent quant à elles un interêt par les différences induites par la répartition initiale des volumes atomiques ou par la distribution des charges au sein de la maille cristalline.

Il est bien sûr à noter qu'en fonction des structures hôtes choisies (et particulièrement du nombre d'unités formulaires par maille), les substitutions anioniques peuvent être effectuées de manière univoque - c'est le cas de la fluorine (CaF_2) dans le mode de représentation primitif, de AlB_2 et CdI_2 - ou de manières multiples (permutations circulaires entre paires d'anions, et entre positions atomiques). Dans ce dernier cas, il conviendrait de considérer chaque substitution possible.

6.2.2 Structures dérivées de variétés de SiO_2

Les structures SiO_2 initiales

Deux phases de SiO_2, à savoir le quartz α et la stishovite, ont été choisies comme structures hôtes pour la stoechiométrie SiNF. Le quartz α est la phase allotropique de SiO_2 stable dans des conditions normales de température et de pression [131]. La stishovite est, quant à elle, la variété haute pression de SiO_2. Ces phases ont été choisies en premier lieu en fonction de leurs symétries (hexagonale pour le quartz α, quadratique pour la stishovite - isostructurale du rutile TiO_2) et du faible nombre d'unités formulaires par maille (3 pour le quartz α, 2 pour la stishovite). Les sites cristallographiques de O sont deux fois dégénérés par rapport à ceux de Si, contrairement à SiO_2 tridymite β par exemple : O y occupe deux sites cristallins dégénérés respectivement deux et six fois, et Si un site dégénéré quatre fois. De plus, des considérations thermodynamiques portant sur la stabilité du quartz α et le fait que la stishovite soit la variété haute pression de SiO_2 ont été prises en compte pour ce choix.

1. Dans AlB_2, la disposition spatiale des entités B_2 est telle qu'un réseau graphitique de bore est formé.

Les caractéristiques structurales de ces phases sont indiquées dans le tableau 6.1.

	Quartz α	Stishovite
Symétrie	Hexagonale	Quadratique
Groupe d'espace	P_{3_221} (n°154)	$P_{4_{2/m}nm}$ (n°136)
U.f. / maille	3	2
Paramètre de maille a (Å)	4,916	4,170
Paramètre de maille c (Å)	5,405	2,660
Volume / u.f. (Å^3)	75,415	23,127
Si	(3a)	(2a)
	x = 0,4687	
O	(6c)	(4f)
	x = 0,4169	x = 0,3053
	y = 0,2659	
	z = 0,1196	
Energie (eV/u.f.)	-25,961	-25,856

TAB. 6.1 – Caractéristiques des phases SiO_2 utilisées comme structures hôtes pour SiNF. Les valeurs des coordonnées indiquées sont variables pour les sites cristallographiques. Les énergies de stabilité ont été obtenues après optimisations de géométrie au moyen du code VASP (maillage de points **k** : {8, 8, 8}).

Des optimisations géométriques (relaxation totale de tous les paramètres) ont été menées sur les structures construites à partir des données expérimentales. A l'équilibre, les phases traitées ne présentent pas de différences significatives avec les phases expérimentales. Ainsi, on pourra noter par exemple que les paramètres de maille diffèrent de moins de 0,1 % tant pour le quartz α que pour la stishovite. Les structures ainsi obtenues seront celles dans lesquelles les substitutions des paires d'atomes O par des paires d'atomes N et F avant leurs optimisations géométriques.

Structures modèles SiNF dérivées de SiO_2

Le nombre de substitutions de paires d'oxygène - avec conservation du sous-réseau de silicium - est fonction du nombre d'unités formulaires dans la maille et des sites cristallographiques de l'oxygène (opérations de symétrie). Il convient donc, pour chaque structure hôte, d'effectuer le dénombrement de ces opérations. Ainsi, pour la phase quartz α, il existe trois substitutions distinctes (si l'on conserve une symétrie hélicoïdale) et pour la stishovite, deux.

Afin de conserver la plus haute symétrie possible dans la phase issue du quartz α, c'est-à-dire répartir les charges créés par la différence électronique entre N et F de manière à minimiser les répulsions, les atomes d'oxygène sont substitués de la manière suivante, décrite par les matrices de positions des atomes :

$$O_{quartz\ \alpha} = \begin{pmatrix} x & y & z \\ -y & x-y & \frac{2}{3}+z \\ y-x & -x & \frac{1}{3}+z \\ y & x & -z \\ -x & y-x & \frac{2}{3}-z \\ x-y & -y & \frac{1}{3}-z \end{pmatrix} \Longrightarrow \begin{cases} N = \begin{pmatrix} x & y & z \\ -y & x-y & \frac{2}{3}+z \\ y-x & -x & \frac{1}{3}+z \end{pmatrix} \\ \\ F = \begin{pmatrix} y & x & -z \\ -x & y-x & \frac{2}{3}-z \\ x-y & -y & \frac{1}{3}-z \end{pmatrix} \end{cases}$$

Les atomes N et F occupent donc des positions cristallographiques autour d'un axe hélicoïdal d'ordre 3 (avant optimisation de géométrie).

Dans la structure hôte stishovite, deux substitutions distinctes des paires d'oxygène par des paires azote-fluor sont possibles. Elles sont explicitées par les matrices de positions suivantes (substitution "de type I" et "de type II") :

$$O_{stishovite} = \begin{pmatrix} x & x & 0 \\ \bar{x} & \bar{x} & 0 \\ \bar{x}+\frac{1}{2} & x+\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ x+\frac{1}{2} & \bar{x}+\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \Longrightarrow \begin{cases} N = \begin{pmatrix} x & x & 0 \\ \bar{x} & \bar{x} & 0 \end{pmatrix} \\ \\ F = \begin{pmatrix} \bar{x}+\frac{1}{2} & x+\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ x+\frac{1}{2} & \bar{x}+\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \end{cases}$$

$$O_{stishovite} = \begin{pmatrix} x & x & 0 \\ \bar{x} & \bar{x} & 0 \\ \bar{x}+\frac{1}{2} & x+\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ x+\frac{1}{2} & \bar{x}+\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \Longrightarrow \begin{cases} N = \begin{pmatrix} x & x & 0 \\ x+\frac{1}{2} & \bar{x}+\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \\ \\ F = \begin{pmatrix} \bar{x} & \bar{x} & 0 \\ \bar{x}+\frac{1}{2} & x+\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \end{cases}$$

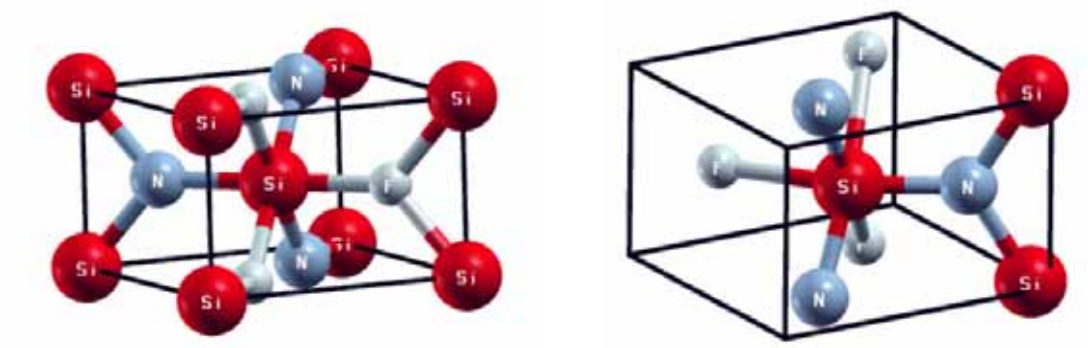
Les structures obtenues par ces substitutions sont alors relaxées dans les mêmes conditions que les phases SiO_2. Les caractéristiques des structures SiNF (géométrie et stabilisation) ainsi obtenues sont indiquées dans le tableau 6.2.

La première remarque que l'on peut effectuer en considérant ces résultats est que les énergies de stabilité les plus basses sont obtenues pour les structures SiNF dérivées de la stishovite. Par conséquent, bien qu'isoélectronique à SiO_2, la stœchiométrie SiNF présente un diagramme de phases différent de l'oxyde correspondant. De plus, la symétrie des mailles est également modifiée par cette substitution des atomes O par N et F. Ainsi, si l'on considère les paramètres et angles de maille, seule la structure SiNF dérivée du quartz α ne subit pas de modification notable (les longueurs de a et c augmentent d'environ 0,05 Å). Cependant, le calcul des distances des atomes à l'axe hélicoïdal (d'équation (x,y)=(0,0) : d_{axe-Si} = 2,397 Å, d_{axe-N} = 2,275 Å et d_{axe-F} = 2,683 Å) indique une modification de leurs répartitions au sein de la maille (*i.e.* de la structure électronique).

Le calcul des distances inter-atomiques au sein des structures SiNF dérivées de SiO_2 fait apparaître une modification des environnements de chaque espèce, comme le montre

Structure hôte	Quartz α	Stishovite	Stishovite
Type de substitution	I	I	II
Symétrie	Hexagonale	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	P_{3_2} (n°145)	C_{mmm} (n°65)	P_{mn2_1} (n°31)
U.f. / maille	3	4	2
Paramètre de maille a	4,973	5,687	4,427
Paramètre de maille b		7,049	4,245
Paramètre de maille c	5,450	2,742	2,876
Volume / u.f. (Å^3)	77,816	27,480	27,023
Si	(3a)	(2a)	(2a)
	x = 0,4799	(2c)	y = 0,1619
	y = 0,0452		z = 0
	z = 0,9845		
N	(3a)	(4h)	(2a)
	x = 0,3733	x = 0,2015	y = 0,9502
	y = 0,2647		z = 0,3273
	z = 0,1143		
F	(3a)	(4i)	(2a)
	x = 0,2976	y = 0,1766	y = 0,5409
	y = 0,4501		z = 0,7325
	z = 0,5677		
Energie (eV/u.f.)	-21,673	-22,126	-22,442
d_{Si-N} (Å)	1,593	1,787	1,697
d_{Si-F} (Å)	1,729	1,850	2,173
d_{N-F} (Å)	2,655	2,896	2,567

TAB. 6.2 – Caractéristiques des phases SiNF dérivées de SiO_2 après optimisations géométriques au moyen du code VASP (maillage de points **k** : {8, 8, 8}). Seuls les paramètres variables (angles, coordonnées cristallographiques) sont indiqués pour la caractérisation géométrique des phases.



(a) (b)

FIG. 6.2 – Structures cristallines de SiNF dans la structure hôte stishovite (II) avant relaxation en (a), et après relaxation en (b). Noter la modification de l'environnement du silicium au centre de la maille.

la figure 6.2 pour le cas particulier de la stishovite. Ceci traduit des différences entre les trois types d'interactions (Si/N, Si/F, N/F).

De manière générale les distances entre espèces, comparées à la somme des rayons covalents des espèces et entre elles, indiquent que si l'interaction Si/N peut correspondre à une liaison plutôt covalente, Si-F est plus faible donc plus ionique. En effet, on peut noter que l'angle $\widehat{F-Si-N}$ (atomes au centre de la maille) passe de 180° avant relaxation à 158,2° après relaxation, et que les distances Si-N (les plus faibles) passent de 1,750 Å avant relaxation à 1,697 Å après relaxation alors que les distances Si-F (les plus faibles) passent de 1,750 Å avant relaxation à 2,173 Å après. La distance N-F, la plus importante, traduit une interaction N/F faible ou nulle au sein des systèmes considérés. Les structures SiNF dérivées de SiO_2 semblent donc présenter le comportement d'un composé à anions mixtes, comme attendu pour une telle stœchiométrie.

6.2.3 Structures SiNF dérivées de variétés binaires AX_2

L'utilisation de phases SiO_2 comme structures hôtes pour SiNF a donc permis de constater que : d'une part, les structures obtenues ne reproduisent pas le diagramme de phase de la stœchiométrie modèle SiO_2, et d'autre part, elles semblent présenter un comportement de composé à anions mixtes. La condition d'isoélectronicité stricte appliquée dans l'usage de phases SiO_2 comme structures autres apparaît dès lors comme limitative : d'autres systèmes cristallins peuvent être envisagés afin de favoriser la stabilité énergétique. Les phases SiO_2 s'inscrivent, par leur stœchiométrie, dans la famille des composés binaires AX_2. Cette famille contient aussi d'autres phases intéressantes dans le cadre de la prospection sur les silico-nitrofluorures, qui présentent des structures 2D ou quasi-2D favorisant l'anisotropie, comme AlB_2 ω (plutôt covalent) et CdI_2 (plutôt ionique), et des structures 3D à plus fortes symétries, comme FeS_2 (pyrite, déjà utilisée pour les CN_x) et CaF_2 (fluorine, cristal ionique). Ces structures modèles AX_2 conduisent à envisager la substitution de A par Si et de la paire formulaire X_2 par N et F, selon le schéma utilisé pour SiO_2.

Structures 2D et quasi-2D

AlB_2 ω et CdI_2 sont deux phases cristallines hexagonales binaires, comptant chacune une unité formulaire par maille. AlB_2 ω appartient au groupe d'espace P6/mmm (n°191) : Al y occupe le site (1a) de coordonnées (0 0 0) et B est en site (2d) c'est-à-dire en ($\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{2}$) et ($\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$), et forme par conséquent un plan graphitique.

La phase CdI_2 appartient au groupe d'espace P$\bar{3}m1$ (n°164). A l'instar de l'aluminium dans AlB_2 ω, le cadmium occupe le site cristallographique (1a) correspondant à la position (0 0 0). Cependant, l'iode occupe le site (2d) - ($\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{4}$) et ($\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{3}{4}$) - ce qui fait que la paire d'atomes "I_2" n'est plus parallèle aux plans "A". CdI_2 peut donc être considéré comme un composé quasi-2D, contrairement à AlB_2, dont il diffère aussi par le type de liaisons mis en jeu (ionique, AlB_2 étant covalent).

Ces structures hôtes se prêtent donc à une substitution univoque de la paire d'atomes "X_2" si le silicum est positionné en (0 0 0) (A → Si). La paire d'atomes appartenant à l'interplan est substituée par N et F. Les résultats obtenus après optimisation de géométrie sont rassemblés dans le tableau 6.3.

Structure hôte	AlB_2	CdI_2
Symétrie	Hexagonale	Hexagonale
Type de substitution	I	I
Groupe d'espace	$P_{\bar{6}m2}$ (n°187)	$P_{\bar{3}m1}$ (n°164)
U.f. / maille	1	1
Paramètre de maille a (Å)	3,741	2,810
Paramètre de maille c (Å)	2,290	4,605
Volume / u.f. (Å^3)	27,755	31,490
Si	(1a)	(1a)
		z = 0
N	(1d)	(1b)
		z = 0,1140
F	(1f)	(1c)
		z = 0,7053
Energie (eV/u.f.)	-14,916	-22,216
d_{Si-N} (Å)	2,445	1,703
d_{Si-F} (Å)	2,445	2,115
d_{N-F} (Å)	2,160	2,484

TAB. 6.3 – Caractéristiques des phases SiNF dérivées de AlB_2 et CdI_2 après optimisations de géométries au moyen du code VASP (maillage de points **k** : {8, 8, 8}). Seuls les paramètres variables (coordonnées atomiques) sont indiqués pour la caractérisation géométrique des phases.

Les deux structures SiNF dérivées présentent donc des stabilités très différentes après comparaison de leurs énergies à l'équilibre. Il convient en particulier de remarquer les différences entre les deux structures relaxées pour les distances interatomiques. En effet, si pour la phase théorique SiNF dérivée de CdI_2 ces distances sont du même ordre que celles obtenues pour les structures SiNF dérivées du quartz α et de la stishovite, pour la phase SiNF dérivée de AlB_2 ω, les distances Si-N et Si-F sont égales (2,445 Å) et plus importantes que la distance N-F (2,187 Å). L'interaction N/F y est donc privilégiée par rapport aux interactions Si/N et Si/F, ce qui semble être déstabilisant pour la structure cristalline, comme le montre la très grande différence d'énergie entre les structures SiNF dérivées de CdI_2 (-22,216 eV/u.f.) et de AlB_2 ω.

La phase SiNF dérivée de CdI_2 se présente donc comme une phase stable (avec une énergie de l'ordre de SiNF dérivé de la stishovite, confirmant *a posteriori* l'investigation aux structures hôtes autres que les phases SiO_2), tandis que la phase SiNF dérivée de AlB_2 ω est au mieux métastable. Ce dernier constat est appuyé par une série d'optimisations de géométries portant sur des phases dérivées de CdI_2, mais dont les atomes N et F occupent initialement les positions respectives $(\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{2} - \delta)$ et $(\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{2} + \delta)$, δ étant compris entre

0 et $\frac{1}{2}$ non inclus. Après relaxation, les structures SiNF résultantes sont identiques à la structure dérivée de CdI_2.

Structures 3D

Les phases cristallines tridimensionnelles AX_2 pyrite (FeS_2) et fluorine (CaF_2) présentent toutes deux un sous-réseau cfc "A" (de Fe dans le cas de la pyrite, Ca dans le cas de la fluorine), que l'on retrouve également dans certaines phases à base de silicium, dont Si et SiC. Cependant, elles diffèrent à la fois par la répartition des atomes X au sein des sites cristallographiques (paires S en sites octaédriques pour FeS_2, F dans les sites téraédriques (8a) du réseau pour CaF_2) et par leurs comportements chimiques (FeS_2 est plutôt covalent, CaF_2 ionique).

Ces structures permettent de procéder à une seule substitution des atomes X par N et F (*i.e.* les charges) annulant le moment dipolaire électrostatique total de la maille, ce que l'on privilégiera ici afin de minimiser les répulsions dues aux différences de charges. Ainsi, pour SiNF dans la structure hôte CaF_2, Si forme un réseau cfc dans lequel N et F occupent chacun un site tétraédrique sur deux. Pour SiNF dans la structure hôte FeS_2, les sites octédriques du réseau cfc de Si sont occupés par des paires "N-F", formant autant de dipôles électriques locaux. Leur distribution, similaire à celles des paires C-N dans le modèle C_2N utilisé pour modéliser l'instabilité des CN_x, est indiqué dans le tableau 6.4.

	Haltère 1		Haltère 2		Haltère 3		Haltère 4	
Atomes	N	F	N	F	N	F	N	F
Pos. atomiques ($\frac{a}{8}$ $\frac{b}{8}$ $\frac{c}{8}$)	3 3 3	5 5 5	5 7 1	3 1 7	1 5 7	7 3 1	7 1 5	1 7 3

TAB. 6.4 – Schéma d'occupation des sites octaédriques par les paires atomiques N-F dans la stucture hôte FeS_2 pyrite avant optimisation de géométrie.

Les caractéristiques des phases SiNF pour les structures hôtes CaF_2 et FeS_2, obtenues après optimisation de géométries, sont rassemblées dans le tableau 6.5.

Les phases SiNF construites à partir de la pyrite ou de la fluorine présentent des stabilités intermédiaires entre les phases SiNF dérivées des quartz α et β. Leurs géométries, après relaxation, conservent leurs symétries initiales (cubiques), et donc les atomes leurs environnements électroniques. Dans les deux structures proposées, les interactions Si/N (respectivement Si/F) sont d'intensités comparables si l'on considère les distances interatomiques. D'autre part, toujours par considération des distances interatomiques, les deux interactions Si/N et Si/F apparaissent aussi comme plus fortes que l'interaction N/F. Ce constat rejoint ceux effectués pour les structures modèles SiNF dérivées du quartz α de la stishovite et de CdI_2, c'est-à-dire des distances Si-N plus courtes que les distances Si-F au sein de la maille, la distance N-F restant plus importante que les deux autres. Cependant, le fait d'annuler (par construction) le dipôle électrostatique global sur la maille n'induit aucune stabilisation supplémentaire après relaxation.

Structure hôte	CaF_2	FeS_2
Symétrie	Cubique	Cubique
Type de substitution	I	I
Groupe d'espace	$F_{4\bar{3}m}$ (n°216)	P_{2_13} (n°198)
U.f. / maille	4	4
Paramètre de maille a (Å)	4,650	4,954
Volume / u.f. (Å^3)	25,136	30,393
Si	(4a)	(4a)
		x = 0,8492
N	(4c)	(4a)
		x = 0,3616
F	(4d)	(4a)
		x = 0,6608
Energie (eV/u.f.)	-20,308	-20,747
d_{Si-N} (Å)	2,007	1,773
d_{Si-F} (Å)	2,007	1,615
d_{N-F} (Å)	2,317	2,568

TAB. 6.5 – Caractéristiques des phases SiNF dérivées de CaF_2 et FeS_2 après optimisations de géométries au moyen du code VASP (maillage de points **k** : {8, 8, 8}). Seuls les paramètres variables (coordonnées cristallographiques) sont indiqués pour la caractérisation géométrique des phases.

6.2.4 Structures SiNF dérivées de variétés ternaires AXY

La prise en compte de phases de stœchiométries et structures différentes de SiO_2 a permis dans un premier temps d'appuyer les tendances énoncées lors de l'étude de phases SiNF dérivées de SiO_2 sur les comportements électroniques à partir des distances interatomiques. De plus, elle a aussi permis de proposer des structures dont les stabilités, après relaxation, sont meilleures que celles de certaines phases SiNF construites à partir de phases SiO_2, comme SiNF dans la structure hôte CdI_2. Cependant, la stœchiométrie SiNF est de type AXY, et ses espèces constituantes sont susceptibles de présenter des volumes électroniques différents, suivant les interactions chimiques dans lesquelles elles sont engagées. Par conséquent, la prospection de structures hôtes pour la stœchiométrie SiNF peut être étendue à des composés de type ternaire AXY dont la composition chimique induit une occupation volumique différente de la maille pour chaque espèce.

Deux composés ternaires AXY, présentant ce type d'occupation de l'espace de la maille, sont alors choisis : PbFCl et TiOCl.

PbFCl est une phase cristalline quadratique appartenant au groupe d'espace P4/nmm (n°129) et qui compte deux unités formulaires par maille. F y occupe le site cristallographique (2a), Cl et Pb sont en sites (2c) avec, respectivement, $z_{Cl} = 0{,}65$ et $z_{Pb} = 0{,}20$ [100].

TiOCl (comme les composés isostructuraux FeOCl ou InOCl) est une phase orthorhombique appartenant au groupe d'espace Pmmn (n°59), et peut être considéré comme une distorsion de la maille de PbFCl. Cette phase compte deux unités formulaires par maille, réparties de la façon suivante : Ti est en site cristallographique (2b) avec $z_{Ti} =$

0,070, O et Cl occupant des sites (2a) avec, respectivement, $z_O = 0{,}940$ et $z_{Cl} = 0{,}300$ [100].

Chacune des trois substitutions de paires d'atomes non équivalentes dans les structures hôtes proposées a été considérée. Les caractéristiques, après optimisations de géométrie, de ces phases SiNF dérivées sont indiquées pour chaque type de substitution dans les tableaux 6.6, dans le cas de la structure hôte PbFCl, et 6.7, dans le cas de la structure hôte TiOCl.

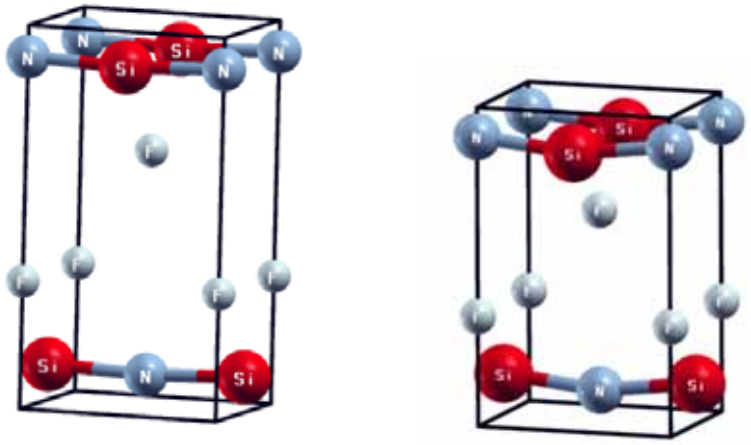
Type de substitution	I	II	III
Substitut de Pb (2c)	F	F	Si
Substitut de F (2a)	Si	N	F
Substitut de Cl (2c)	N	Si	N
Symétrie	Quadratique	Quadratique	Quadratique
Groupe d'espace	$P_{4/n}mm$ (n°129)	P_{4mm} (n°99)	P_{4mm} (n°99)
U.f. / maille	2	2	2
Paramètre de maille a (Å)	3,371	3,367	2,811
Paramètre de maille c (Å)	5,201	6,439	6,781
Volume / u.f. (Å^3)	29,551	36,505	26,679
Si	(2a)	(1a)	(1a)
	z = 0	z = 0	z = 0
		(1b)	(1b)
		z = 0,6509	z = 0,6105
N	(2c)	(2c)	(1a)
	z = 0,3718	z = 0,9973	z = 0,5677
			(1b)
			z = 0,8674
F	(2c)	(1a)	(2c)
	z = 0,8101	z = 0,6343	z = 0,1609
		(1b)	
		z = 0,4013	
Energie (eV/u.f.)	-19,622	-19,222	-19,672
d_{Si-N} (Å)	1,812	1,683	1,747
d_{Si-F} (Å)	2,333	1,606	1,779
d_{N-F} (Å)	2,565	2,879	2,437

TAB. 6.6 – Caractéristiques des phases SiNF dans la structure hôte PbFCl après optimisations de géométries au moyen du code VASP (maillage de points **k** : {8, 8, 8}). Seuls les paramètres variables (coordonnées des atomes) sont indiqués pour la caractérisation géométrique des phases.

Les phases ainsi décrites présentent des énergies à l'équilibre (*i.e.* des stabilités) variables en fonction de la substitution choisie. Si pour les phases SiNF dans les structures hôtes PbFCl, les énergies à l'équilibre sont de l'ordre de -19 eV/u.f. indiquant une stabilité moyenne par rapport aux phases SiNF précédemment étudiées, les phases SiNF dérivées de TiOCl présentent des différences importantes de stabilité les unes par rappoprt aux autres, leurs énergies étant comprises entre -22,642 eV/u.f. et -10,917 eV/u.f. Cette der-

Type de substitution	I	II	III
Substitut de Ti (2b)	Si	N	F
Substitut de O (2a)	N	Si	Si
Substitut de Cl (2a)	F	F	N
Symétrie	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	P_{mmn} (n°59)	P_{mmn} (n°59)	P_{mmn} (n°59)
	Choix d'origine 2	Choix d'origine 2	Choix d'origine 2
U.f. / maille	2	2	2
Paramètre de maille a (Å)	2,761	2,727	2,921
Paramètre de maille b (Å)	3,573	2,729	5,305
Paramètre de maille c (Å)	5,688	11,346	7,427
Volume / u.f. (Å^3)	28,065	21,165	57,754
Si	(2a)	(2a)	(2a)
	z = 0,1263	z = 0,3299	z = 0,4604
N	(2b)	(2b)	(2a)
	z = 0,0907	z = 0,5934	z = 0,8359
F	(2b)	(2b)	(2b)
	z = 0,6536	z = 0,7874	z = 0,6284
Energie (eV/u.f.)	-22,641	-18,220	-10,917
d_{Si-N} (Å)	1,798	1,617	3,916
d_{Si-F} (Å)	1,860	2,345	1,867
d_{N-F} (Å)	2,480	2,592	2,147

TAB. 6.7 – Caractéristiques des phases SiNF dans la structure hôte TiOCl après optimisations de géométries au moyen du code VASP (maillage de points **k** : {8, 8, 8}). Seuls les paramètres variables (coordonnées des atomes) sont indiqués pour la caractérisation géométrique des phases.



(a) (b)

FIG. 6.3 – Structures cristallines de SiNF dans la structure hôte TiOCl (type) avant relaxation en (a), et après relaxation en (b). Noter la modification de l'environnement des espèces et la diminution du paramètre de maille c entre (a) et (b).

nière valeur peut être corrélée à une distance silicium-azote de l'ordre de 4 Å, c'est-à-dire bien plus importante que la valeur constatée pour SiNF dérivé de AlB_2 ω (d_{Si-N} = 2,445 Å). Dans cette structure dérivée de TiOCl (type III), SiNF ne peut présenter un caractère de composé à anions mixtes : aucune liaison covalente Si-N n'existe dans le cristal ainsi construit. Il convient d'ailleurs de noter qu'une telle énergie de stabilité rend très hypothétique l'existence même d'une telle structure.

La phase SiNF dérivée de TiOCl (type I) est la phase de plus basse énergie parmi les structures étudiées (-0,2 eV/u.f. par rapport à SiNF dérivée de la stishovite type II). Elle présente des distances interatomiques Si-N, Si-F et N-F du même ordre que dans les structures SiNF les plus stables, et donc des interactions interatomiques comparables. Ces dernières se traduisent aussi par un réarrangement des environnements de chacune des espèces, comme le montre la figure 6.3. Ceci est particulièrement visible quand on considère l'évolution de l'angle $\widehat{N-Si-N}$ dans la structure relaxée par rapport à la structure initiale (de 175,56° avant relaxation à 167,05° après relaxation) où celle des distances Si-N (de 1,972 à 1,798 Å), Si-F (de 2,377 à 1,860 Å).

6.3 Structures électroniques et interactions chimiques dans SiNF

Les interactions interatomiques dans les phases SiNF les plus stables semblent, après comparaisons des distances entre espèces chimiques, correspondre à des liaisons covalentes (Si/N) et ioniques (Si/F) stabilisantes. En effet, les distances interatomiques Si-N et Si-F les plus faibles sont mesurées pour les phases SiNF dérivées de AlB_2 ω et TiOCl (type III). Afin de confirmer ces tendances, les structures électroniques et les interactions chimiques de SiNF dérivé de SiO_2 stishovite (type II) et de TiOCl (type I) sont étudiées au moyen de la méthode ASW (pour les DOS projetées, les structures de bandes et la fonction E_{COV}) et du code VASP (fonction ELF).

6.3.1 SiNF dérivé de SiO_2 stishovite (II) : comparaison avec la structure hôte

Comparaison des structures électroniques

Les DOS projetées et les structures de bandes tracées selon les directions de la zone de Brillouin quadratique de la stishovite et de la phase SiNF dérivée (type II) sont calculées sur une fenêtre d'énergies [-10 ; 10 eV] et tracées dans les figures 6.4 et 6.5. Ceci conduit à ne pas montrer les états s des espèces chimiques (localisés vers -21 eV pour F, entre -14 et -15 eV pour N et Si dans SiNF, de -21 à -17 eV pour Si et O dans la stishovite).

Les deux phases considérées ne présentent donc pas le même comportement en conduction. En effet, si la stishovite est un isolant à gap direct $\Gamma_V - \Gamma_C$ (largeur de la bande interdite d'environ 6,5 eV), la phase SiNF dérivée présente un comportement de semiconducteur à gap direct $\Gamma_V - \Gamma_C$ (largeur de la bande interdite d'environ 0,7 eV). De plus, les DOS et structures de bandes indiquent une dispersion plus large des états p des espèces dans la stishovite SiO_2 que dans SiNF. Ceci indique la plus grande ionicité du dernier,

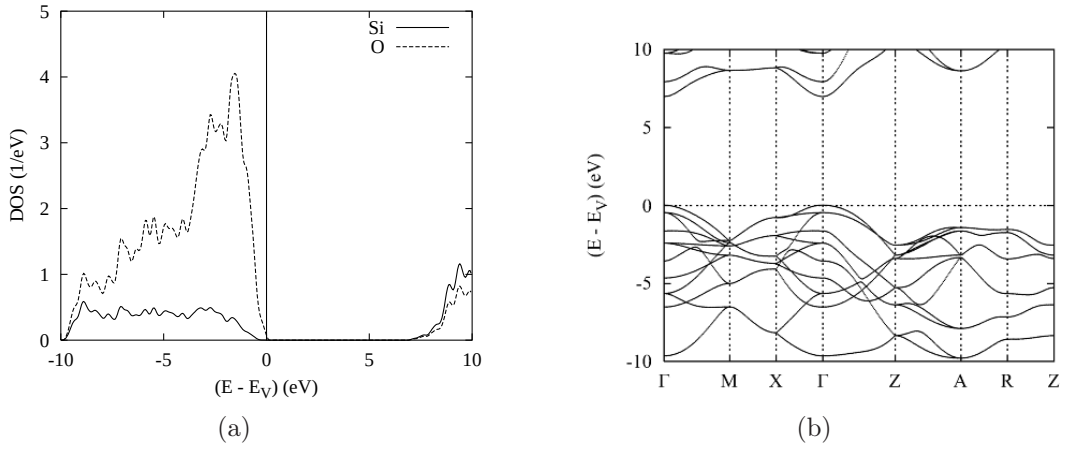


FIG. 6.4 – DOS projetées (a) et structure de bandes (b) de la phase stishovite SiO_2.

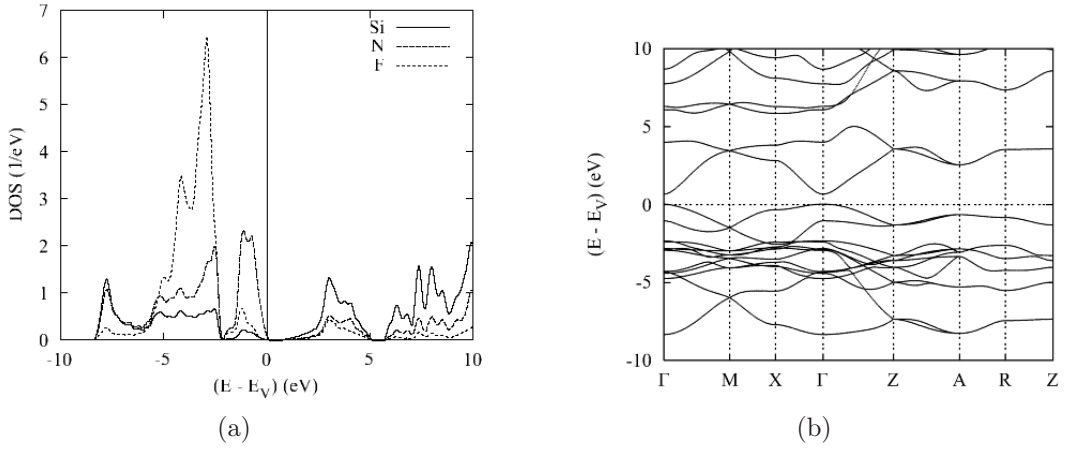


FIG. 6.5 – DOS projetées (a) et structure de bandes (b) de la phase SiNF dérivée de la stishovite (type II).

attribuable principalement à la présence des atomes de fluor. Dans les deux phases, les bandes de conductions sont dominées par les états quantiques du silicium.

Dans le cas de SiNF dérivé de la stishovite (type II), les DOS projetées montrent une bonne corrélation entre les états quantiques p aux basses énergies (entre -8 eV et -5 eV), et des profiles similaires entre -5 et -2,5 eV. Ceci conduit à supposer que l'ionicité de cette structure est due à l'existence d'une espèce cationique $[SiN]^+$ au côté de l'anion fluorure. Cette hypothèse est appuyée par le calcul des barycentres des espèces atomiques dans la maille : la distance entre les barycentres respectifs de Si et N est de 0,764 Å, alors que les distances entre les barycentres de Si et F (respectivement N et F) est de 2,430 Å (respectivement 2,164 Å).

Comparaison des interactions chimiques

La fonction E_{COV}, calculée sur la fenêtre énergétique [-10 ; 10 eV], est utilisée ici afin de comparer l'influencee des interactions interatomiques dans la stabilisation des structures stishovite (Si/O et O/O) et SiNF dérivée de la stishovite (Si/N, Si/F et N/F). Les courbes résultantes pour les interactions Si/O (stishovite), Si/N et Si/F (SiNF) sont montrées par la figure 6.3.1, et les sommes et valeurs moyennes des E_{COV}, pour chacune des interactions considérées, sont indiquées dans le tableau 6.8.

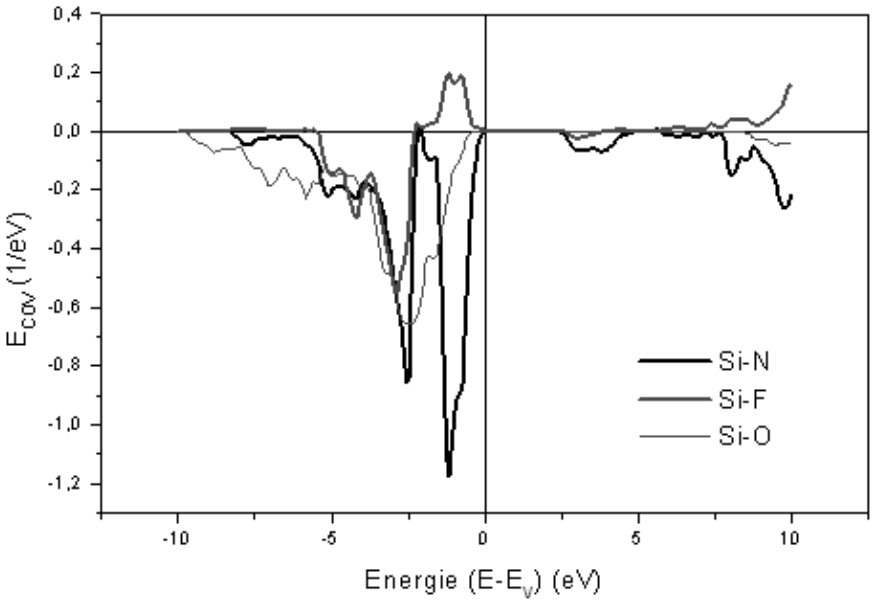


FIG. 6.6 – E_{COV} pour les interactions Si/N et Si/F dans la phase SiNF dérivée de la stishovite (type II) et pour l'interaction Si/O dans la stishovite.

Les calculs montrent que les interactions N/F (pour SiNF) et O/O (pour la stishovite) sont légèrement antiliantes, et leurs intensités relatives de leurs fonctions E_{COV}, indiquent

Interaction	Valeur moyenne E_{COV} [-10 ; 10 eV]	$\sum E_{COV}$ [-10 ; 10 eV]	Valeur moyenne E_{COV} [-10 ; 0 eV]	$\sum E_{COV}$ [-10 ; 0 eV]
Si/N	-0,123	-45,288	-0,204	-37,293
Si/F	-0,025	-9,104	-0,061	-11,121
N/F	0,002	0,606	0,004	0,792
Si/O	-0,104	-38,356	-0,204	-37,432
O/O	0,005	1,807	0,010	1,902

TAB. 6.8 – Sommes et valeurs moyennes des E_{COV} pour les interactions Si/N, Si/F et N/F dans SiNF dérivé de la stishovite (type II) et Si/O et O/O dans la stishovite.

que leurs influences sur la stabilité des structures cristallines sont négligeables comparées avec les autres interactions.

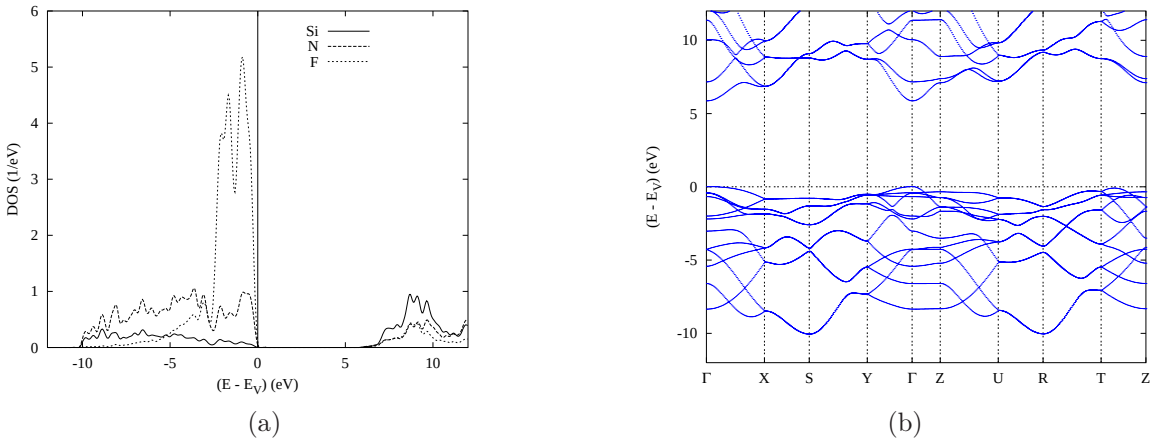
La structure SiNF dérivée de la stishovite (type II) est donc stabilisée par les interactions Si/N et Si/F, bien que cette dernière soit antiliante en haut de la bande de valence, alors que pour la stishovite, l'interaction Si/O est liante sur toute la BV. De plus, l'intensité de la fonction E_{COV} de l'interaction Si/N est plus forte que celle de l'interaction Si/F sur toute la fenêtre d'énergie considérée, ce qui appuie de nouveau l'hypothèse d'entités formulaires ioniques $[SiN]^+$ et F^- distinctes dans la structure SiNF, les atomes Si et N formant entre-eux des liaisons covalentes. Cette remarque est appuyée par la comparaison des modules de compressibilités de SiNF dérivé de la stishovite II (valeur calculée de B_0 = 206 GPa) et de SiO_2 stishovite (B_0 compris entre 281 et 313 GPa [132]), qui traduit de manière indirecte cette modification de la covalence au sein de la maille SiNF. En effet, les volumes à l'équilibre des deux phases étant comparables, cette augmentation de la compressibilité dans le cas de SiNF peut être attribuée à une plus grande mobilité des atomes F au sein de la maille par rapports aux atomes O dans la stishovite.

6.3.2 SiNF dérivé de TiOCl (I) : propriétés électroniques

Comparaison des structures électroniques

Un calcul préliminaire sur la phase SiNF dérivé de TiOCl (I) à l'équilibre a montré un transfert de charge de Si ($\Delta Q \sim 2{,}9$) et N ($\Delta Q \sim 0{,}7$) aux sphères vides (ES), avec un transfert faible vers F. Bien que de telles valeurs doivent être considérées de manière qualitative, le choix des rayons des sphères n'étant pas unique dans l'ASA, ceci pourrait indiquer un comportement covalent du sous-réseau Si/N, en opposition avec celui du fluor. Néanmoins, ces transferts sont en contradiction avec une hypothèse de comportement ionique (comme ceux de Si^{4+}, N^{3-} et F^-), par ailleurs rarement observé dans le cadre de tels calculs.

Une explication complémentaire peut être apportée par la considération du mélange des états quantiques de valence, comme le montrent les tracés des DOS projetées et de la structure de bandes (figure 6.7). La fenêtre d'énergie [-12 ; 12 eV] utilisée permet de concentrer l'analyse sur le mélange des états quantiques p des espèces chimiques dans la BV, les états s des espèces étant plus bas en énergie. Le système considéré présente un comportement d'isolant, avec une largeur de bande interdite d'environ 6 eV, alors que



(a) (b)

FIG. 6.7 – DOS projetées (a) et structure de bandes (b) de la phase SiNF dérivée de TiOCl (type I).

SiNF dérivé de la stishovite (I) est un semi-conducteur. Considérant que la stœchiométrie de ces deux composés est la même, et que les distances interatomiques sont comparables, cette différence de comportement peuvent être corrélées à la différence de structures cristallines. La structure dérivée de TiOCl (I) est organisée en couches Si/N entre lesquelles se positionnent les atomes F, alors que la structure dérivée de la stishovite (II) peut être considérée comme réellement tridimensionnelle, ce qui pourrait faciliter (de manière limitée) les déplacements électroniques.

Le calcul du module de compressibilité de SiNF dérivé de TiOCl I (B_0 = 40 GPa) appuie cette considération dimensionnelle : pour des volumes de mailles comparables, sa valeur est cinq fois moins élevée que pour SiNF dans la stucture-hôte stishovite II (B_0 = 206 GPa).

La structure de bandes indique que le gap est direct $\Gamma_V - \Gamma_C$. Les bandes localisées du haut de la bande de valence, dues aux états de F, sont à opposer aux bandes relativement dispersés entre -10 et 4 eV dues principalement au mélange des états quantiques p de Si et N, comme l'indiquent par ailleurs les DOS projetées. En effet, les profils des DOS de N et Si sont similaires dans la partie basse de la BV, ce qui n'est plus le cas près de la bande interdite, où les états de F deviennent nettement dominants.

Comparaisons des interactions chimiques

Les interactions chimiques entre les différentes espèces dans la structure modèle SiNF dérivée de TiOCl (I) ont été considérées à la fois grâce aux fonctions E_{COV} (méthode ASW), pour la comparaison des interactions entre elles et l'apport à la stabilité du cristal, et ELF (code VASP), pour cartographier la densité électronique dans la maille.

Les interactions de paires sont donc décrites par le tracé de la fonction E_{COV} pour les interactions Si/N, Si/F et N/F, montré par la figure 6.8. Comme pour les DOS et structures de bandes, la fenêtre énergétique est choisie afin de considérer les interactions dues aux états p (de la bande de valence). L'interaction Si/N est la principale interaction stabilisant sur la BV, tandis que l'interaction Si/F se situe plus haut en énergie dans

la BV, avec une intensité moins importante : la plupart des électrons du fluor ne sont donc pas engagés dans une liaison chimique (comportement ionique). Un état antiliant de l'interaction Si/F peut être observé entre -1 et 0 eV, résultant du meilleur remplissage des états p du fluor par rapport aux états p de l'azote. Enfin, bien que d'intensité relativement faible, l'interaction N/F est liante jusqu'à -3 eV puis antiliante sur le reste de la BV.

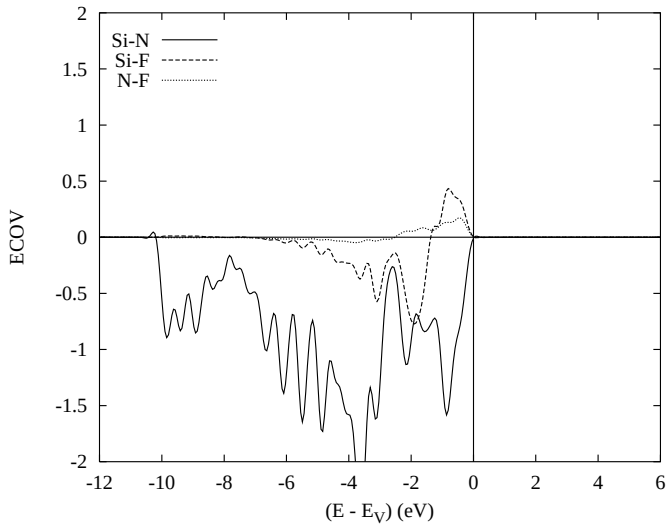


FIG. 6.8 – E_{COV} pour les interactions Si/N, Si/F et N/F dans SiNF dérivé de TiOCl (I).

L'examen des E_{COV} indique que le système SiNF dans la structure hôte TiOCl (I) est stabilisé par les interactions Si/N et Si/F, la contribution de la dernière étant moins importante. Les différences d'intensités relatives pour les interactions (liaisons) Si/N et Si/F pourraient expliquer pourquoi le fluor déplace difficilement l'azote dans les différentes voies de synthèses envisagées (voir ci-après).

Le tracé des cartes de localisation électronique (ELF) permet d'appuyer la qualification de ces interactions interatomiques par la considération de l'occupation du volume de la maille par les électrons. Comme illustré par la figure 6.9 et indiqué par l'utilisation de la fonction E_{COV}, la forte localisation entre Si et N (proche de 1) indique que la liaison chimique entre les deux espèces présente un caractère covalent. De plus, l'asymétrie (demi-lune) de la zone de localisation entre les atomes indique une polarisation de cette liaison, comme attendu en considérant leurs électronégativités respectives (pour N : $\chi_{Pauling} = 3{,}04$ et $\chi_{Allred-Rochow} = 3{,}07$; pour Si, $\chi_P = 1{,}90$ et $\chi_{AR} = 1{,}74$) [123].

Les zones de haute localisation électronique centrées sur les atomes de fluor et quasiment sphériques - elles possèdent de légères déformations en pointes vers les atomes Si - confirment la différence d'intensité, et donc de comportement chimique, entre les interactions Si/N et Si/F. En effet, elles sont typiques d'un comportement (*i.e.* d'une liaison) ionique : il n'existe pas de partage d'électrons des couches de valence entre F et Si. Concernant l'interaction N/F, légèrement antiliante, la consideration des cartes ELF et des surfaces d'isolocalisation électronique (3D, non représentées ici) indique qu'il n'existe pas de localisation électronique entre les atomes N et F, et par conséquent, aucune liai-

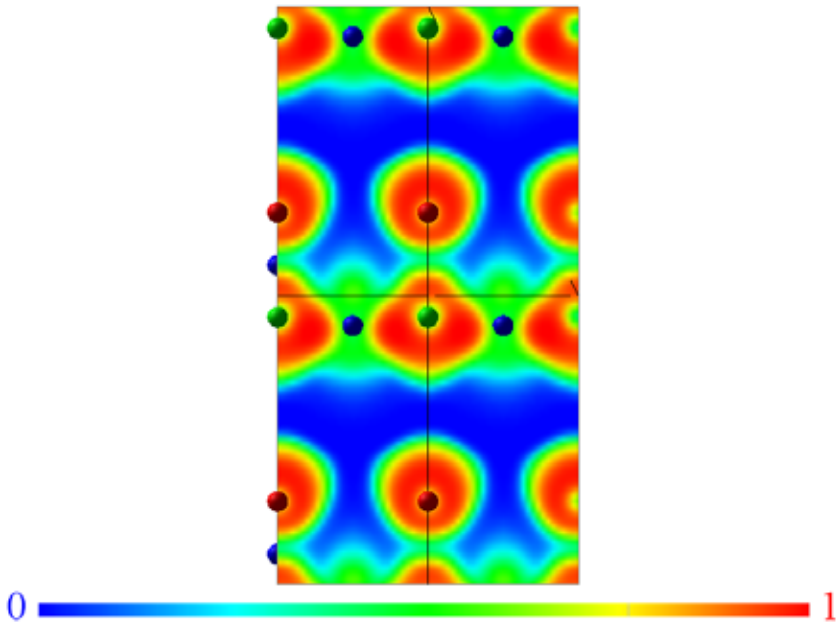


FIG. 6.9 – Carte de fonction de localisation électronique pour le plan [0 1 0] de SiNF dérivé de TiOCl (I). Quatre mailles (2 × 2) sont représentées. Les atomes Si sont indiqués en bleu, N en vert et F en rouge.

son chimique. Cette remarque, qui semble au premier abord contradictoire avec l'analyse des fonctions E_{COV}, pourrait indiquer que l'interaction N/F est essentiellement de nature électrostatique.

6.3.3 Conclusion sur les propriétés électroniques

Les deux systèmes SiNF étudiées présentent donc des interactions interatomiques comparables : d'une part, une liaison covalente Si-N, et d'autre part une liaison ionique Si-F, confirmant ainsi les remarques effectuées à partir des distances interatomiques. L'interaction N/F est, quant à elle, très faible et de nature électrostatique. Le comportement des systèmes est donc celui d'un composé à anions mixtes.

La considération des structures électroniques et des interactions chimiques indique que les atomes Si et N semblent constituer un sous-réseau $[SiN]^+$ dans la maille cristalline d'une part, et avec les ions fluorures F^- d'autre part. Les différences de comportement (isolant ou semi-conducteur) entre les deux composés en fonction de la structure hôte peuvent alors être reliées à la symétrie du sous-réseau, ainsi qu'aux positions des ions F^- autour de celui-ci (*i.e.* autour de Si). Ainsi, dans SiNF dans la structure hôte stishovite (type II), le silicium est dans un octaèdre de coordination délimité par 3 atomes N et 3 atomes F, et pour SiNF dérivé de TiOCl (I), le polyèdre de coordination est un octaèdre défini par 4 atomes N et 2 atomes F.

6.4 Aspects expérimentaux

Afin de compléter l'approche théorique, deux aspects expérimentaux sont abordés ici. Dans un premier temps, les spectres d'absorption X près du seuil (XANES) pour chacun des éléments ont été calculés pour SiNF dans la structure hôte TiOCl (I), phase la plus stable parmi celles étudiées. Dans un deuxième temps, quelques voies de synthèses de silico-nitrofluorures seront proposées.

6.4.1 Spectres XANES théoriques de SiNF dérivé de TiOCl (I).

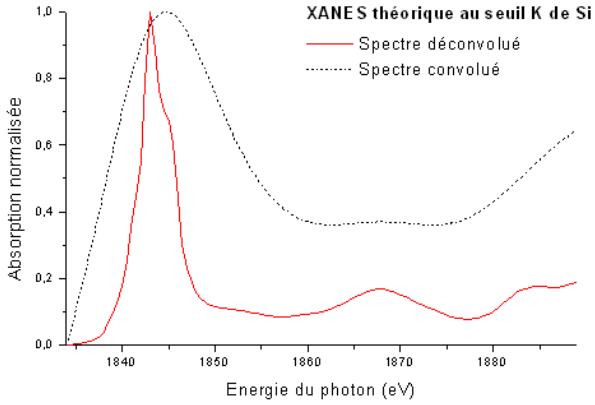
Les spectres d'absorption X près du seuil sont caractéristique d'un environnement chimique spécifique local dans un système donné, c'est-à-dire une signature pouvant être utilisée dans l'analyse de composés multiphasiques. Ceci est particulièrement utile lorsque les voies de synthèse envisagées sont des voies solvothermales ou sous flux gazeux, pouvant mener à ces mélanges de phases.

Les spectres d'absorption X près des seuils K de Si (1839 eV), de N (409,9 eV) et F (696,7 eV) ont donc été calculés au moyen du code FDMNES [133], pour une fenêtre d'énergie du photon allant de -5 à 50 eV autour de l'énergie de seuil. Pour ces spectres, la méthode choisie dans ce code est la méthode des éléments finis, qui permet en évitant l'approximation Muffin-Tin (prise en compte dans la méthode de Green, utilisable également dans le code) en se basant sur la LDA de réduire le nombre de paramètres à prendre en compte sans perdre de précision, bien que les temps de calcul soient augmentés. Le rayon de l'aggrégat atomique, au centre duquel se place l'atome émetteur, est choisi égal à 4 Å, c'est à dire de l'ordre de grandeur des paramètres de maille. Le pas choisi est de 0,5 eV.

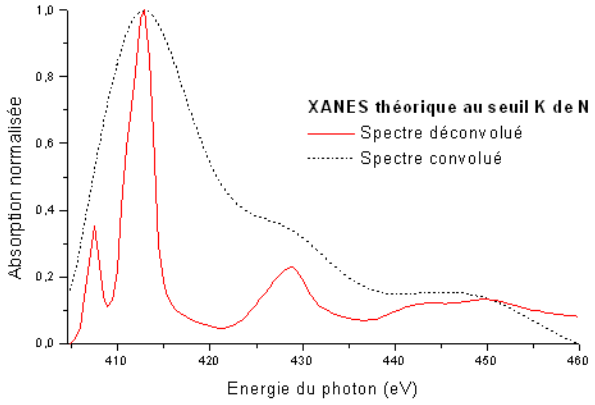
Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 6.10. Les spectres obtenus près des seuils K pour le silicium et l'azote présentent un bon accord avec les résultats obtenus expérimentalement pour des composés à base de silicium comme Si et SiN_x [134–136] ou SiN_xO_y [137], pour des couches minces essentiellement. On pourra noter le déplacement des pics maximaux, pouvant être attribuée à la présence du fluor : en effet, l'augmentation de l'ionicité du cristal entraîne un déplacement de ces pics vers des énergies plus hautes. Ceci est en accord avec les observations expérimentales sur SiN_xO_y, pour des taux variables d'oxygène et avec SiO_2 comme référence.

6.4.2 Propositions de voies de synthèse pour SiNF

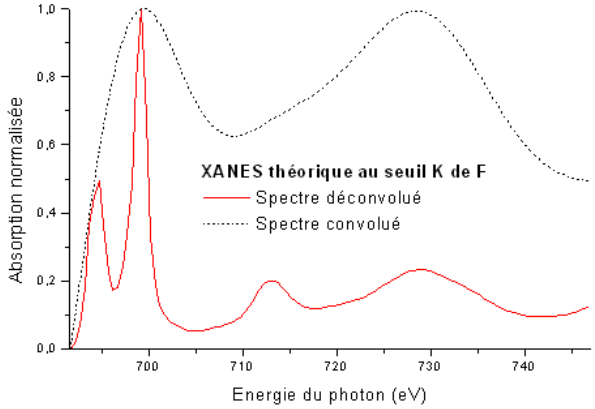
Trois voies solvothermales [138, 139] et une voie sous flux gazeux de fluor [140] ont été considérées. La première voie de synthèse solvothermale proposée consiste en une réaction directe d'acide fluorhydrique sur du nitrure de silicium (Si_3N_4) en poudre dans des conditions thermodynamiques douces : $Si_3N_4 + HF \rightarrow 3\ SiNF + NH_3$. La deuxième est une attaque chimique du nitrure de silicium en poudre par un précurseur produisant HF lors de la réaction, à savoir (NH_4, HF_2) : $Si_3N_4 + 2\ (NH_4, HF_2) \rightarrow 3\ SiNF + NH_4F + 2\ NH_3$. Le principal intérêt de cette solution est une séparation plus facile des produits finaux, NH_3 étant gazeux et NH_4F facilement sublimable. Afin d'éviter l'utilisation du nitrure de silicium, céramique réfractaire, la troisième synthèse envisagée utilise SiI_4, de



(a)



(b)



(c)

FIG. 6.10 – Spectre d'absorption X près du seuil K (XANES) de la structure SiNF dérivé de TiOCl (I), pour Si (a), N (b) et F (c).
Les spectres sont normalisés selon la formule suivante : $A_{Norm.}$=(A(E)-$A_{min.}$)/($A_{max.}$-$A_{min.}$).

la manière suivante : $SiI_4 + (NH_4,HF_2) \rightarrow SiNF + 4\ HI + HF$. Enfin, la dernière voie de synthèse consiste en une fluoration du nitrure de silicium (poudre finement divisée) par flux de HF.

Les traitements des composés cristallins $[Si(NH_3)_2F_4]$ et $NH_4[Si(NH_3)F_5]$ [141] (perte de NH_3 et HF) ou de Si_2N_2O [142] (une réaction de F_2 conduisant à un dégagement de O_2) pouraient également être envisagés.

6.5 Conclusion

L'utilisation du principe de géomimétisme comme outil d'ingéniérie chimique a conduit à proposer, à partir de la considération de phases bien connues, plusieurs structures cristallines pour la stœchiométrie SiNF. La comparaison de leurs énergies respectives à l'équilibre a permis de montrer, dans un premier temps, que le diagramme de phases pour la stœchiométrie ne se calque pas sur celui de la stœchiométrie SiO_2, pourtant isoélectronique. En effet, les phases les plus stables sont dérivées de TiOCl, phase orthorhombique pour laquelle aucun SiO_2 isostructural n'existe, et de la stishovite, phase quadratique haute pression de SiO_2.

Dans un deuxième temps, ces comparaisons d'énergies correlées aux caractères géométriques de ces structures théoriques ont conduit à formuler l'hypothèse d'un comportement mixte (covalent et ionique), recherché par ailleurs pour les propriétés qu'il peut induire. L'étude des structures électroniques et des interactions chimiques pour les phases les plus stables étudiées a montré que Si est associé de manière covalente à N dans un sous-réseau, et forme avec F des liaisons ioniques. Par ailleurs, N et F n'interagissent que de manière électrostatique (au mieux). De plus, le comportement électronique (semi-conducteur ou isolant) semble lié à l'environnement chimique de Si.

Si l'on se rapporte au modèle isoélectronique SiO_2, la substitution des paires d'atomes d'oxygène par des paires azote-fluor en plus de modifier la structure électronique de la maille, et donc d'induire des distorsions et des réarrangemnents atomiques, provoque la création de dipôles électriques locaux en son sein. Cela ne semble ni favoriser, ni défavoriser la stabilité de la phase, comme le montrent en particulier les phases SiNF dans les structures hôtes FeS_2 et CaF_2, de stabilités comparables. Cependant, considérant les propriétés susceptibles d'être démontrées par un tel composé à anions mixtes, une étude théorique [2] sur certaines d'entre elles, comme la constante diélectrique ϵ, pourrait s'avérer utile afin d'orienter les méthodes de synthèse vers la production des structures les plus intéressantes pour une application donnée.

2. on pourra citer la méthode de la phase de Berry, par exemple, comme implémentée dans le code VASP.

Chapitre 7

Conclusions générales

7.1 Instabilité des CN_x : proposition de modèles *ab-initio*

La synthèse des carbonitrures CN_x par CVD, méthode adéquate pour effectuer un dépôt à la surface d'une pièce mécanique, se heurte à une instabilité du dépôt, liée à une amorphisation et une sous-stœchiométrie en azote par rapport aux formulations souhaitées (*i.e.* C_3N_4).

Afin d'apporter une explication à ce phénomène, les départs des espèces gazeuses N_2 et C_2N_2 hors des couches de surface ont été envisagés, et étudiés en utilisant le principe de géomimétisme. Cette application a consisté à choisir une structure cristalline à la fois susceptible de produire ces espèces gazeuses, c'est-à-dire dans lesquels les atomes se placent dans une géométrie adéquate, et de présenter une similarité avec des phases carbonées existantes. La pyrite FeS_2, qui présente ces spécifications, a donc été choisie comme structure hôte pour les deux cas possibles, et donc pour construire les modèles CN_2 (pour le départ de N_2) et C_2N (pour le départ de C_2N_2 moléculaire) au sein desquels aucune liaison chimique n'est présupposée. D'un point de vue expérimental, ces deux modèles pourraient correspondre à des agrégats formés au sein des dépôts en couches minces.

Ces phases théoriques, optimisées géométriquement, sont au mieux métastables d'un point de vue mécanique (et donc thermodynamique) et donc favorables à des réarrangements et/ou décompositions. Les contraintes simulées par l'augmentation des paramètres de maille constituent alors une bonne approche des phénomènes de surface lors du dépôt CVD. L'augmentation des contraintes induit un réarrangement des atomes au sein des structures modèles, qui conduit dans le cas de CN_2 à la formation d'une entité proche de N_2 moléculaire et dans le cas de C_2N à la formation d'une entité radicalaire $\bullet C{\equiv}N$. Ce dernier constat s'oppose à l'hypothèse initiale de départ de cyanogène moléculaire C_2N_2, et conduit donc à proposer un modèle de formation puis de recombinaison de radicaux à la surface.

Les réarrangements électroniques au sein des modèles considérés sous contraintes, ainsi que de leurs propriétés mécaniques, permettent une description théorique plausible du phénomène d'amorphisation et de perte d'azote des carbonitrures CN_x déposés par CVD.

7.2 Proposition d'ultra-durs dans la nouvelle classe de ternaires XC_3N_3

Les difficultés rencontrés pour la synthèse des carbonitrures binaires CN_x riches en azote, que ce soit en couches minces (CVD) ou par des procédés solvothermaux, peuvent être attribuées à leurs enthalpies de formation positives. L'une des solutions à ce problème est la proposition de carbonitrures ternaires, essentiellement avec le bore, dont les enthalpies de formation seraient négatives (à l'exemple de BC_2N proposé par Mattesini) et qui montreraient des propriétés mécaniques similaires au diamant et au nitrure de bore cubique.

En conséquence, la stœchiométrie XC_3N_3 a été proposée, X étant un atome appartenant aux colonnes III_A ou V_A (donc trivalent) de la classification périodique, et les structures étudiées sont dérivées de phases théoriques de C_3N_4 (graphitique, β et pseudo-cubique) par substitution choisie d'un atome N. Afin de conserver autant que possible des liaisons courtes et covalentes, le premier atome X considéré a été le bore, dont la couche de valence est déficitaire de deux électrons par rapport à l'azote.

L'étude des phases BC_3N_3 graphitique, β et rhomboédrique obtenues après relaxation démontre dans un premier temps que les enthalpies de formations de ces carbonitrures ternaires sont effectivement négatives, ce qui favoriserait leurs synthèses. Le rôle de matériau alternatif à C_3N_4 dans la proposition de nouveaux matériaux ultra-durs a également été étudié par le calcul des modules de compressibilité de ces phases. Bien que celui de BC_3N_3 graphitique, éventuel précurseur pour la synthèse des phases tridimensionnelles, soit très comparable à celui des phases bidimensionnelles de C_3N_4, les phases 3D de BC_3N_3 (β et rhomboédrique) s'avèrent légèrement plus compressibles que leurs modèles C_3N_4 (β et pseudo-cubique). Bien que les valeurs obtenues ($B_0(\beta) = 333$ GPa et B_0(rhomboédrique) $= 358$ GPa) ne remettent pas en cause une éventuelle application industrielle comme matériaux ultra-durs, elles ont conduit à considérer la question de l'influence de la structure électronique (B est déficitaire de deux électrons par rapport à N) sur les propriétés mécaniques.

L'extension de la formulation XC_3N_3 pour des atomes X plus lourds (Al, Ga, P et As), et donc possédant des cortèges électroniques plus importants, a donc permis à la fois de confirmer le rôle essentiel de la liaison chimique dans la propriété de dureté, mais aussi de mettre en avant l'influence qu'exercent les électrons non engagés. Cette dernière peut être positive (plus grande dureté), comme pour les phases 3D traitées ici, ou négative, comme pour les phases 2D, selon leurs occupations de l'espace cristallin. Une éventuelle proposition théorique de nouveaux matériaux ultra-durs devra donc prendre en compte ce second paramètre.

7.3 Proposition d'une nouvelle classe de matériaux par géomimétisme : cas de SiNF

Si dans les carbonitrures binaires CN_x ou ternaires XC_3N_3 les liaisons chimiques considérées sont des liaisons covalentes, les nitrofluorures constituent une famille de matériaux à anions mixtes, c'est-à-dire dans laquelle on trouve simultanément des liaisons ioniques (avec F) et covalentes (avec N). Dans cette thèse, la nouvelle classe de nitrofluorures SiNF a été proposée et étudiée au moyen du principe de géomimétisme. En effet, son isoélectronicité avec SiO_2 (électroniquement, 2 O = N + F), conjuguée avec l'anisotropie des propriétés électroniques que pourraient induire les deux types de liaisons chimiques, en font un matériau susceptible de susciter l'intérêt de l'industrie des semi-conducteurs.

La comparaison des énergies de stabilisation de structures théoriques construites à partir de SiO_2 quartz α et stishovite dans un premier temps, a mené au constat suivant : la condition d'isoélectronicité n'implique pas la reproduction du diagramme de phases de SiO_2 pour SiNF, puisque les phases dérivée de la stishovite (phase haute pression de SiO_2) sont plus stables que celle dérivée du quartz α. La considération des structures modèles caractéristiques d'autres systèmes chimiques, et non isostructurales aux phases de SiO_2, a d'ailleurs confirmé ce point : en effet, la phase SiNF la plus stable parmi celles étudiées est dérivée de TiOCl.

L'étude des structures électroniques, de manière indirecte par la comparaison des distances interatomiques Si-N, Si-F et N-F, puis de manière plus fine pour les phases SiNF les plus stables, dérivées de TiOCl (I) et de la stishovite (II), ont confirmé la nature attendue de composés à anions mixtes. En effet, la liaison Si-N est covalente, la liaison Si-F est ionique et l'interaction N/F, très faible, est au mieux de type électrostatique. Enfin, les disparités dans le comportement électronique constatés entre les phases les plus stables (semi-conducteur ou isolant) semblent pouvoir être liées à l'environnement chimique (anisotrope) du silicium dans le cristal.

7.4 Prospectives

La considération des mécanismes de perte d'azote sous forme gazeuse hors des couches CN_x déposées par CVD pourra être complétée au moyen de la dynamique quantique moléculaire. Cette méthode (implémentée dans le code *Car-Parinello Molecular Dynamics* par exemple) permettrait de simuler la réorganisation des couches cristallines de carbonitrures au cours du temps, en faisant intervenir le facteur température. Les réarrangements locaux pourraient alors être comparés aux modèles proposés dans cette thèse en fonction d'une composition initiale du dépôt, ou des contraintes imposées par le substrat choisi (température, paramètre de maille, etc.).

La prospection de nouveaux matériaux ultra-durs, en se basant sur les résultats obtenus ici, pourra prendre deux nouvelles directions, par ailleurs déjà évoquées en Décembre 2003 à Villetaneuse lors du *1st International Workshop on Advanced Superhard*

Materials. Ces approches se situent sur deux niveaux distincts. Le premier est une proposition de nouvelles stœchiométries basées sur des éléments légers et intégrant de l'oxygène : les électrons non engagés sont alors utilisés dans un rôle de contrainte pour les structures cristallines. Le second niveau consiste en une approche physique des phases cristallines ultra-dures - et particulièrement celles du carbone - appelée "physique sale" (*dirty physics*)[1] par opposition à la physique "propre" des matériaux monocristallins. Il s'agit d'une approche "composite", visant à agencer des hétéro-structures (SiN_x, TiN_x, etc.) ou des nanocomposites aux propriétés synergiques[2] au sein d'un matériau artificiel. Afin de contrôler ces architectures, les techniques de synthèses utilisées sont principalement de type dépôt par phase vapeur (PVD, CVD). Cette recherche, pouvant être appuyée par des outils comme la dynamique moléculaire, vise à considérer les interactions conduisant à une plus grande dureté dans des matériaux polycristallins afin de les favoriser. Il s'agira donc d'étudier des "structures de structures" par rapport aux cristaux massiques classiques.

Les propositions de la nouvelle classe de nitrofluorures SiNF ouvrent des perspectives d'études à la fois théoriques et expérimentales. Les phases SiNF proposées pourront être complétées au moyen du géométisme par d'autres cristallines, en tenant compte des distances interatomiques Si-N et Si-F pour les phases les plus stables. De plus, l'étude des propriétés physiques (anisotropes : optique et diélectrique principalement) pourra être effectuée afin de compléter la force de proposition vers les applications industrielles potentielles, essentiellement micro-électroniques. Enfin, l'utilisation de la dynamique moléculaire pour de telles compositions pourra être utilisée pour traiter le comportement de dépôts en couches minces de telles composés et les comparer en particulier avec celles des couches SiO_2. D'un point de vue expérimental, les schémas de synthèses proposés devront être testés pour différentes méthodes selon les phases désirées (solvothermales, sous flux gazeux, CVD ou PVD).

1. L'expression a été employée par V.V. Brazhkin lors de l'*International Workshop* ...
2. C'est-à-dire assurées par l'ensemble de leurs composants, et meilleures que leurs additions (principe du béton armé).

Annexe A

Le problème monoélectronique

Selon S.F. Matar, ouvrage "Propriétés de structures électroniques des matériaux magnétiques" [143].

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer (*voir annexe C*) séparant le mouvement des noyaux de celui des électrons, une description complète d'un système quantique à N électrons requiert le calcul de la fonction d'onde correspondante : $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N)$ (le spin est omis ici pour raison de simplicité). En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, $\mathcal{H}\Psi = E\Psi$; mais en pratique le potentiel subi par chaque électron est imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'un système d'équations de Schrödinger comprenant un nombre d'équations différentielles simultanées de l'ordre de 10^{23} (les calculs pouvant s'effectuer sur une mole de matière, le nombre d'Avogadro N étant $6{,}02.10^{23}$). En général, il n'est pas possible de résoudre ce système d'équations et le recours à des approximations s'impose. Dans la suite de cette annexe, on s'efforcera de guider le lecteur dans les différentes approches conduisant *in fine* à la formulation et la mise en oeuvre de la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (communément appelée DFT).

A.1 L'approche de Hartree

Il est assez évident de reconnaître que si l'étude d'un atome léger (c'est-à-dire faisant partie des premières périodes, comme le carbone, l'azote ou le bore) et de son cortège électronique reste assez simple, celle des atomes plus lourds (systèmes pouvant comporter une centaine d'électrons) s'avère beaucoup plus complexe, avec des rapprochements entre orbitales atomiques (*fig.* A.1) et des effets relativistes (dus aux noyaux) à prendre en compte (on pourra se référer à [144], par exemple).

Sachant que l'on sait traiter le cas d'un atome avec un seul électron (l'atome d'hydrogène), il devient alors presque intuitif de chercher une méthode permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur la base du cas mono-électronique : H_1^1. Une des premières tentatives fut celle de Hartree qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques. Dans l'approximation de Born Oppenheimer

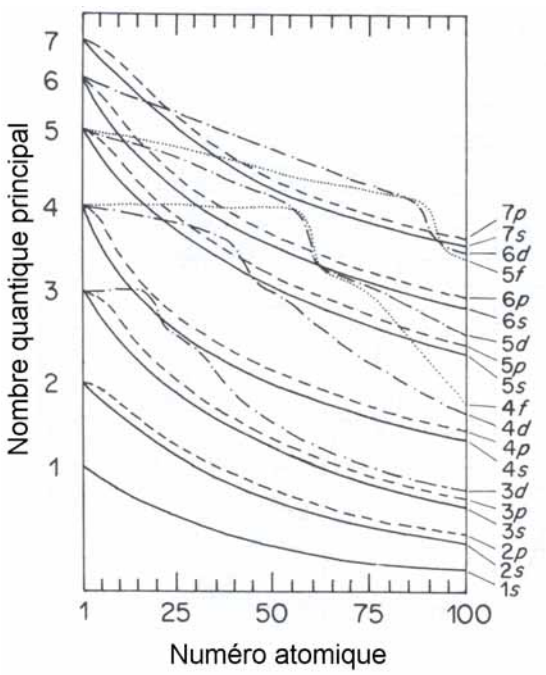


FIG. A.1 – Diagramme indiquant le rapprochement des énergies des orbitales en fonction de la charge nucléaire croissante (de manière qualitative) [145].

découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, on écrit :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)...\psi_N(\mathbf{r}_N) \tag{A.1}$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques s'écrivent :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) \quad = \quad \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \tag{A.2}$$

Dans ce qui suit les vecteurs $\mathbf{r}$ et $\mathbf{R}$ expriment les positions spatiales de l'électron et du noyau respectivement.

Dans (A.2) le premier terme correspond à l'énergie cinétique et $V(\mathbf{r})$ est le potentiel que subit l'électron. Le choix de ce potentiel est tel que l'équation (A.2) a une solution. Celle-ci est basée sur le principe variationnel[1]. Mais revenons pour l'instant sur la définition du potentiel.

A.1.1 Formulation du potentiel effectif

Dans (A.2) le choix du potentiel $V(\mathbf{r})$ doit tenir compte de l'interaction électron-noyau :

$$V_N(\mathbf{r}) \quad = \quad -Ze^2\sum_{\mathbf{R}}\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|} \tag{A.3}$$

et de l'action des autres électrons. Ce dernier effet est plus délicat à prendre en compte et dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une

1. Le principe variationnel est un concept mathématique puissant communément utilisé en chimie théorique. Il stipule que si un système donné peut être décrit par un ensemble de paramètres représentant son état fondamental, c'est cet ensemble qui minimise l'énergie totale.

distribution de charge négative $\rho(\mathbf{r}')$: on peut donc dire que l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(\mathbf{r})$ provenant de l'ensemble des électrons voisins. Le potentiel résultant est exprimé par le *terme direct* :

$$V_H(\mathbf{r}) \quad = \quad -e \int d^3\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \tag{A.4}$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_N(\mathbf{r}) \tag{A.5}$$

Nota Bene : Le terme (A.3) est à un seul centre, à l'origine du vecteur **r**, alors que (A.4) est à deux centres, aux origines des vecteurs **r** et **r'**. On pourra en voir la conséquence dans les approches suivantes.

A.1.2 L'équation d'onde dans l'approche de Hartree

Avec le potentiel effectif exprimé en (A.5), l'équation de Schrödinger pour un électron indépendant i s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r}) + V_{eff}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \tag{A.6}$$

Les fonctions propres résultant de la solution permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \Sigma_i \psi_i^\star(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) \tag{A.7}$$

La relation entre densité et potentiel est obtenue par l'équation de Poisson : $\Delta V_H = -\rho(\mathbf{r})/\epsilon_0$; où $\mathrm{V}_H(\mathbf{r})$ est le potentiel de Hartree au lieu de l'électron en **r** et $\rho(\mathbf{r})$ est la densité électronique. ϵ_0 est la constante diélectrique du vide. Ceci sous-tend bien le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont interdépendantes. Le grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

A.2 Approximation de Hartree-Fock

Un système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit. On peut ainsi introduire la différence entre l'énergie du système multi-électronique réel et l'énergie obtenue dans l'approximation de Hartree comme étant celle représentant le reste des interactions électroniques. L'une des interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'échange.

L'échange est d'origine purement quantique. C'est cet effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité :

$$\Psi(\mathbf{r_1}, ..., \mathbf{r_a}, ..., \mathbf{r_b}, ..., \mathbf{r_N}) \quad = \quad -\Psi(\mathbf{r_1}, ..., \mathbf{r_b}, ..., \mathbf{r_a}, ..., \mathbf{r_N}) \tag{A.8}$$

dans laquelle ont été interverties les positions de a et de b. La fonction $\Psi(\mathbf{r_1}, ..., \mathbf{r_b}, ..., \mathbf{r_a}, ..., \mathbf{r_N})$ est la fonction d'onde du système à N corps résultant de la

combinaison linéaire de fonctions monoélectroniques. Ceci parce que les électrons sont des fermions (particules de spin demi-entier, contrairement aux bosons de spin entier [2] et obéissent à une statistique (distribution) de Fermi-Dirac.

A.2.1 Le principe d'exclusion de Pauli et l'échange

Le principe d'exclusion de Pauli est la conséquence directe de cette antisymétrie. Il implique que le mouvement des paires d'électrons de même spin est corrélé. On peut montrer l'antisymétrie de la fonction d'onde par une séparation spatiale entre les électrons de même spin. Elle est illustrée par un espace (dont la forme reste à définir, mais que nous pouvons considérer *ad hoc* comme sphérique) entourant l'électron dans la distribution des spins parallèles qualifié de trou de Fermi. C'est une sphère de densité électronique constante équivalente à la charge d'un électron. De cet espace vide autour de l'électron, une charge équivalente à $+\frac{1}{2}e$ [3] est exclue. Ce trou qui accompagne l'électron dans son déplacement rend donc bien compte de l'échange. Sur le plan du bilan énergétique, ceci conduit à une réduction de l'énergie électrostatique de Coulomb d'une quantité appelée énergie d'échange : E_{ech}.

Elle rend compte du fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas se rapprocher indéfiniment. E_{ech} est incluse dans les calculs tels que ceux basés sur l'approximation de Hartree-Fock (HF).

L'approximation de Hartree-Fock constitue la base de la majorité des méthodes de chimie quantique, *ab initio* et semi-empiriques, grâce à ses réussites confirmées dans ce domaine depuis plusieurs décennies [146]. Tout comme dans l'approche de Hartree, la fonction d'onde d'un système à N électrons est décrite par une combinaison linéaire de fonctions mono-électroniques avec l'ajout de la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble. Ceci ne peut être obtenu avec un produit de fonctions tel que celui donné dans l'équation (A.1). Une généralisation permettant d'incorporer l'antisymétrie est assurée par le remplacement des fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater. Ce déterminant comprend des fonctions d'onde monoélectroniques construites comme combinaisons linéaires de toutes les fonctions de Hartree dans lesquelles des permutations de $\mathbf{r}_i$ modulées des poids ± 1 sont effectuées de manière à obéir à la règle d'exclusion de Pauli (A.8). Suivant une procédure variationnelle (cf. plus haut) la meilleure fonction satisfait les équations de Hartree-Fock :

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r}) + V_N(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) & \\ -\sum_j \int \frac{d^3\mathbf{r}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_i(\mathbf{r}')\psi_j(\mathbf{r})\psi_i^*(\mathbf{r}) &= \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \end{aligned} \tag{A.9}$$

Les équations de Hartree-Fock (A.9) diffèrent de celles de Hartree par l'introduction du terme d'échange (dernier terme avant le signe d'égalité). Avec une forme intégrale d'opérateur, il est non linéaire par rapport aux fonctions ψ_i : la complexité ajoutée par la prise en compte de l'échange est considérable. Elle rend les calculs de type Hartree-Fock difficiles à mener pour des systèmes dépassant les petits ensembles de molécules.

2. Les particules peuvent être régies par trois lois (statistiques) différentes de distribution : lois de Boltzmann (généraliste), de Fermi-Dirac ou de Bose-Einstein.

3. On rappelle que e est la charge en valeur absolue de l'électron, soit $1{,}60219.10^{-19}$ C.

A.2.2 Problème de la corrélation, trou de Coulomb

On vient de décrire l'échange par une séparation spatiale entre les électrons de même valeur de spin (i.e., entre spins ↑ d'une part et spins ↓ d'autre part, illustrée par le trou de Fermi). Qu'en est-il des électrons de spins opposés (c'est-à-dire entre spins ↑ et spins ↓) ?

Dans le cadre de l'approximation de Hartree-Fock, rien ne s'oppose à leur présence dans la même région de l'espace, i.e. ils se déplacent comme si leurs mouvements étaient indépendants, et peuvent par conséquent pénétrer le trou d'échange de Fermi. Ainsi les paires d'électrons de même spin et celles de spins opposés sont traitées de manière dissymétrique. Les corrélations ne sont donc pas bien prises en compte (bien que dans des méthodes HF plus récentes les corrélations puissent être extrapolées à partir de calculs effectués par dynamique moléculaire). De ce qui a été formulé précédemment, la contribution à l'énergie totale due à la corrélation (E_{corr}) apparaît comme la différence entre l'énergie totale exacte du système électronique E_{exacte} et celle de Hartree-Fock (dans le cadre de calculs non relativistes) :

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \tag{A.10}$$

E_{HF} étant toujours supérieure à l'énergie exacte, E_{corr} est une quantité négative. Donc tout comme on a postulé l'existence d'un trou d'échange (de Fermi) excluant les électrons de spins parallèles (↑ ou ↓) dans une même région de l'espace, un trou de corrélation doit être "imaginé" pour les électrons de spins opposés (↑, ↓) car les mouvements de ceux-ci sont corrélés par des interactions coulombiennes. Intuitivement, le trou de corrélation doit être plus petit que celui d'échange puisque la règle d'exclusion de Pauli est déjà observée, mais on parlera d'un même trou d'échange-corrélation dont on exclura les autres électrons de même spin ainsi que de spin opposé (voir pour le cas du silicium, *fig.* A.2).

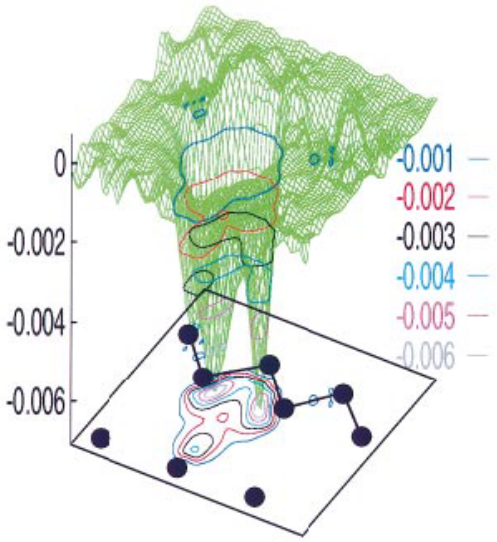


FIG. A.2 – Schéma du trou d'échange-corrélation, obtenu par la méthode VMC (*variational quantum Monte Carlo*) avec un électron fixé au site tétrahédrique interstitiel dans le plan [110] d'un cristal de silicium [147]. Les atomes et les liaisons ont été représentés schématiquement pour des chaînes de liens dans la direction [111]. Les calculs ont été effectués sur une "cellule" de simulation de 3 x 3 x 3 mailles primitives CFC unitaires du réseau du diamant.

Etant entendu que l'approximation de Hartree rend compte du système sans échange ni corrélation, et en stipulant que l'on peut mettre toute l'information sur ces deux dernières

quantités dans un terme que l'on qualifiera de E_{XC} (énergie d'échange et de corrélation), on peut donner l'expression de l'énergie totale E_{exacte} que l'on souhaite atteindre :

$$E_{exacte} = E_{Hartree} + E_{XC}. \tag{A.11}$$

En écrivant de manière *ad hoc* que la variable considérée est la densité électronique ρ, qui elle-même dépend de la position définie par le vecteur $\mathbf{r}$, on en arrive à l'expression de l'énergie telle qu'elle est proposée dans la théorie de la fonctionnelle densité (électronique) [4] (DFT) :

$$E_{exacte}[\rho(\mathbf{r})] \quad = E_{Hartree}[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \tag{A.12}$$

La tâche de la DFT est donc de proposer la meilleure fonctionnelle possible pour exprimer $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$.

A.3 Les débuts de la DFT

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [148] et Fermi [149]. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé en *leitmotiv* depuis les premières approches de la structure électronique de la matière (*cf.* précédemment) mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham [150].

On notera qu'il est intéressant d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des 3 coordonnées spatiales ou, à la limite, de 6 coordonnées si l'on considère deux populations de spins ($\uparrow$ et $\downarrow$) pour permettre la description des systèmes magnétiques. En revanche si l'on s'en tient à la description d'un système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons, pour N électrons celle-ci dépendrait de $3N$ variables pour un système sans spin, et de $6N$ variables pour un système magnétique, tâche impratiquable.

A.3.1 L'approche de Thomas-Fermi

La théorie de Thomas et Fermi est une véritable théorie de la fonctionnelle densité (DFT) en ce sens que toutes les contributions à l'énergie électronique totale (cinétique aussi bien qu'électrostatique) sont exprimées en termes de la densité électronique. Elle consiste à subdiviser le système inhomogène en volumes élémentaires $d^3\mathbf{r}$ (soit implicitement dv), dans lesquelles les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité constante [5]. Afin de rester dans cette limite, le potentiel effectif v_{eff} doit

4. C'est la fonction d'une fonction : on peut décrire l'action d'une fonctionnelle comme la transformation d'une fonction en un nombre ; tout comme la surface sous une courbe est une fonctionnelle de la fonction qui définit la courbe entre deux points. Pour une fonctionnelle universelle $\mathcal{F}$ dépendant de la densité ρ, on a $\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})]$, la quantité entre les crochets droits est la densité électronique $\rho = \rho(\mathbf{r})$ qui dépend des coordonnées spatiales.

5. Pour un tel gaz idéalisé appelé également *jellium*, l'énergie cinétique est facilement calculée puisque sa population est caractérisée par des électrons libres, i.e. ne subissant pas le potentiel dû aux noyaux, et indépendants entre eux, $V_{ee} = 0$, ignorant ainsi toute corrélation. Ce système est un système de référence, d'où son importance.

être une fonction de $\mathbf{r}$ variant lentement à l'échelle de la longueur d'onde de Fermi $\frac{1}{k_F}$, c'est-à-dire devant rester dans le domaine des vecteurs d'onde inférieurs à la norme de $\mathbf{k}_F$.

Le potentiel est défini par l'action des noyaux :

$$v_{ext}(\mathbf{r}) = -\frac{Z_{nuc}}{|\mathbf{r}|} \tag{A.13}$$

ainsi que par l'action électrostatique des électrons en $\mathbf{r}_2$ sur ceux en $\mathbf{r}_1$. S'agissant ici de deux électrons 1 et 2 :

$$v_{eff} = v_{ext}(\mathbf{r}) + v_{ee}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \tag{A.14}$$

La complexité de la solution de Thomas-Fermi provient du terme de répulsion inter-électronique, le terme d'énergie potentielle dû à v_{ext} étant quant à lui à un centre ou monoélectronique (il faut ici noter le parallèle avec la remarque formulée dans l'approche de Hartree) :

$$E_v = \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \tag{A.15}$$

En effet, $v_{ee}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ donne un terme bi-électronique[6] :

$$v_{ee}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3\mathbf{r}_2 \tag{A.16}$$

difficile à calculer. Pour ce faire, le remplacement de ce terme par une intégrale de Coulomb traduisant l'interaction de deux densités électroniques a été tenté par Thomas et Fermi. Cette intégrale s'écrit :

$$J_{12}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \rho(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \tag{A.17}$$

C'est un pas de plus par rapport au terme direct de Hartree (A.4) mais ce ne fut pas une issue satisfaisante pour la solution du problème car $J_{12}[\rho]$ ignore l'influence réciproque de la position instantanée des électrons et donc les effets d'échange-corrélation.

A.3.2 La méthode X_α

Le précédant aux approches modernes basées sur la DFT est sans aucun doute la méthode Xα de Slater formulée en 1951 [52]. Elle fut développée comme une solution approchée aux équations de HF. Dans cette méthode l'énergie d'échange dans l'approche Hartree-Fock est donnée par :

$$E_{x\alpha}[\rho] = -\frac{9}{4}\alpha \left(\frac{3}{4\pi}\right) \int \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \tag{A.18}$$

6. Dans la suite on remplacera les indices i, j, lorsqu'il s'agit d'une interaction à deux centres, par $1, 2$.

L'énergie d'échange $E_{x\alpha}[\rho]$ est donnée ici comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ et contient un paramètre ajustable. Ce paramètre α a été optimisé empiriquement pour chaque atome [151–153] et sa valeur se situe entre 0,7 et 0,8 pour la plupart des atomes. Pour le gaz d'électrons homogène, sa valeur est exactement $\frac{2}{3}$ [154].

Avec la méthode X_α, Slater [52] a permis d'exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction proportionnelle à la puissance $\frac{1}{3}$ de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Le potentiel (dit de Kohn-Sham-Gaspàr [154]), est donné par :

$$V_x(\mathbf{r}) = -\frac{2}{3}6\alpha\left[\frac{3}{4\pi}\rho(\mathbf{r})\right]^{\frac{1}{3}} \tag{A.19}$$

Deux points essentiels sont soulevés par cette expression. Premièrement la simplicité de ce potentiel par rapport à la méthode de Hartree-Fock , simplicité due au fait qu'il est *local*. Deuxièmement, il a été démontré [155] qu'il contient une partie de la corrélation, d'où sa supériorité par rapport à la méthode HF. Considérant cette méthode comme une véritable pré-DFT, elle a eu le mérite de donner la possibilité de conduire des calculs sur des systèmes physiques réels (dont des métaux et alliages magnétiques) avec des temps de calculs raisonnables dans le contexte des ordinateurs des années 60 et 70. Les deux méthodes type DFT décrites ci-dessus se basent sur l'hypothèse que l'énergie peut s'exprimer en termes de la densité électronique du système. La preuve de cette assertion ne vint qu'en 1964 avec la première formulation de la DFT avec Hohenberg et Kohn [51].

A.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) a été developpée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [51, 150]. Elle consiste en la transformation du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans **un champ effectif prenant en compte toutes les interactions** et fournit une base théorique principale pour le calcul de structure de bande. Comme on l'a exprimé plus haut, son idée fondamentale est que les propriétés **exactes** de l'état fondamental d'un système *fermé* (il ne sera donc pas question de réactions chimiques), formé de noyaux positionnés dans des sites fixes et d'électrons les entourant, sont des **fonctionnelles** de la seule **densité électronique**. Malgré sa formulation exacte du système électronique, la DFT ne prétend pas à *donner la vérité.* Elle ne fournit qu'une preuve que des résultats fiables seront obtenus si l'on sait établir les relations nécessaires entre la **densité et l'énergie.** Mais on verra dans la suite de ce chapitre que ce n'est pas une tâche aisée car la fonctionnelle de l'énergie totale n'est pas connue pour sa partie "multicorps". En fait, tout ce que la communauté scientifique tente de faire depuis une vingtaine d'années est de proposer et de tester des fonctionnelles afin de les éprouver en confrontant les résultats qu'elles donnent avec des propriétés physiques observées expérimentalement. A titre d'exemple la fonctionnelle originelle de la DFT, la LSDA (*Local Spin Density Approximation*), construite sur la base d'un gaz d'électrons homogène (voir notes en bas de pages) donne de bons résultats pour une grande diversité de systèmes allant depuis les molécules jusqu'aux oxydes magnétiques des éléments de transition en passant par les alliages et les intermétalliques. Elle est néanmoins capable de "rater" les propriétés

observées pour des systèmes simples comme la description erronée de l'état fondamental du fer, le magnétisme de certains alliages binaires simples, etc.

L'hamiltonien général (A.20) est écrit dans l'approximation de Born-Oppenheimer [156], i.e. en négligeant les interactions entre les coeurs d'atomes. Il est composé de trois parties relatives respectivement aux énergies cinétique (A.21), potentielle (A.22) et d'interaction de Hartree (A.23).

$$\mathcal{H} = \mathcal{T} + \mathcal{V} + \mathcal{U} \qquad \text{avec} \tag{A.20}$$

$$\mathcal{T} = -\sum_{i=1}^{N} \nabla_i^2 \tag{A.21}$$

$$\mathcal{V} = \sum_{i=1}^{N} v_{ext}(\mathbf{r}_i) \tag{A.22}$$

$$\mathcal{U} = \sum_{i \neq j=1}^{N} v_{el-el}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \tag{A.23}$$

où

$$v_{el-el}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \frac{1}{r_{ij}}$$

Les deux premiers termes (cinétique et potentiel) sont à un seul centre alors que le troisième terme (interaction coulombienne) est "à deux centres". On verra l'importance de cette remarque dans la suite du développement.

Théorème 1 L'ÉNERGIE TOTALE DE L'ÉTAT FONDAMENTAL E EST UNE FONCTIONNELLE UNIQUE DE LA DENSITÉ DES PARTICULES $\rho(\mathbf{r})$ POUR UN POTENTIEL EXTERNE $v_{ext}(\mathbf{r})$ DONNÉ.

Ce théorème peut être prouvé grâce au principe variationnel en considérant un état fondamental non dégénéré. Considérons *ad absurdo* qu'il existe un potentiel différent ${v'}_{ext}(\mathbf{r})$ permettant de générer la même densité $\rho(\mathbf{r})$. L'expression de l'hamiltonien pour ce nouveau potentiel serait alors :

$$\mathcal{H}' = \mathcal{T} + \mathcal{V} + \mathcal{V}' \tag{A.24}$$

$$E' = \langle \Psi' | \mathcal{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \mathcal{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \mathcal{H} + \mathcal{V}' - \mathcal{V} | \Psi \rangle \tag{A.25}$$

$$E' < E + \int \rho(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \tag{A.26}$$

Le même argument tient pour :

$$E < E' + \int \rho(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r}. \tag{A.27}$$

Ceci conduit à l'inégalité : $E + E' \langle E + E'$, c'est-à-dire à une absurdité et à l'infirmation de notre hypothèse. Par conséquent il existe une *seule* densité électronique pour l'état fondamental. On en déduit l'unicité dans un potentiel $v(\mathbf{r})$ de la fonction d'onde Ψ comme fonctionnelle de la densité de l'état fondamental. On peut écrire ceci puisque la fonction d'onde est uniquement déterminée par le potentiel. Mais, l'énergie étant aussi obtenue à partir du même potentiel, il s'agit d'une fonctionnelle unique de la densité $\rho(\mathbf{r})$. *Ceci est l'expression du résultat fondamental de la théorie de la fonctionnelle densité DFT.* Ainsi, toute variation du potentiel externe implique une variation de la densité :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \tag{A.28}$$

où

$$F[\rho(\mathbf{r})] \quad = T[\rho(\mathbf{r})] + \tfrac{1}{2} \int \int \tfrac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \tag{A.29}$$

F$[\rho(\mathbf{r})]$ est une fonctionnelle universelle inconnue à cause du troisième terme de l'égalité, soit $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. En fait, telle que l'énergie totale est exprimée précédemment, toutes les autres quantités peuvent être calculées exactement parce qu'elles correspondent à un système d'électrons sans interaction. Nous retrouvons les termes précédemment décrits (A.20) pour les parties énergie cinétique $T[\rho(\mathbf{r})]$ et celle de répulsion coulombienne (terme de Hartree) :

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \tag{A.30}$$

Le troisième terme de l'égalité dans l'équation (A.28), l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$, apparaît comme la différence entre l'énergie cinétique réelle et celle d'un gaz d'électrons sans interaction d'une part, et la différence entre l'énergie réelle d'interaction et celle de Hartree, d'autre part, comprenant ainsi toutes LES CONTRIBUTIONS MULTICORPS. Cette énergie rend compte des aspects physiques essentiels de l'énergie d'échange d'une part : $E_x \leq 0$, qui corrige l'interaction d'un électron avec lui même, et rend compte du principe d'exclusion de Pauli ; de l'énergie de corrélation d'autre part $E_c = E_{xc} - E_x \leq 0$, qui prend en compte les effets des corrélations coulombiennes sur la fonction d'onde du système multicorps. On notera au passage une légère complication provenant du fait que le terme $\mathrm{E}_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ contient une partie de l'énergie cinétique et ne correspond, par conséquent, pas exactement à la somme $\mathrm{E}_x + \mathrm{E}_c$.

Malgré le fait que $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ représente une petite partie de l'énergie totale (ce qui a permis à certains auteurs de stipuler que c'est en fait la raison du succès de la DFT), elle regroupe néanmoins toute l'information manquante sur les interactions. En fait, on peut lui donner l'important rôle de "liant" ou de "colle" [157] dans le système physico-chimique réel, qui est mal décrit dans l'approximation de Hartree. Par conséquent, son évaluation est la base même de la solution à une particule dans un champ effectif des méthodes modernes de calcul *ab initio* de structure électronique. Ainsi, dans sa formulation, la DFT est exacte, puisque tous les effets multicorps sont sous-jacents dans le terme $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. Mais on n'a pas encore l'outil pour résoudre le problème tant qu'on n'a pas le moyen d'évaluer l'énergie $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ qui devra être approchée. Un aspect essentiel du premier théorème est que l'énergie totale et les propriétés physiques qui en découlent sont indépendantes de la base de fonctions d'onde utilisée pour construire la densité.

Théorème 2 La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.

Ce théorème sous-tend le principe variationnel. On peut écrire l'équation d'onde pour des fonctions monoélectroniques comme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}\rho(\mathbf{r}_j)d^3\mathbf{r}_j + v_{xc}(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \tag{A.31}$$

Ou bien comme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) - \epsilon_i\right]\psi_i(\mathbf{r}) \quad = 0 \tag{A.32}$$

dans laquelle le potentiel effectif se traduit par l'expression :

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{d^3\mathbf{r}_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}\rho(\mathbf{r}_j) + v_{xc}(\mathbf{r}) \tag{A.33}$$

C'est l'ensemble (pour tous les i) des équations dites de Kohn-Sham.
La densité de charge ρ est donnée par :

$$\rho(\mathbf{r}) = 2\sum_i f_i|\ \psi_i(\mathbf{r})\ |^2 \tag{A.34}$$

Le facteur 2 précédant la sommation sur les états i rend compte de la double occupation de chaque orbitale (spatiale) due à la dégénérescence de spin. Le facteur f_i dans la sommation traduit l'occupation partielle de l'orbitale.

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu par différentiation de l'énergie d'échange-corrélation par rapport à la densité $\rho(\mathbf{r})$:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \tag{A.35}$$

Ainsi, on a : $v_{xc}(\mathbf{r}) = v_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$, signifiant que le potentiel d'échange-corrélation qui contient tous les effets "multi-corps" (ou à plusieurs particules) est uniquement fonction de la densité de charge ρ.

Enfin dans la mesure où le potentiel effectif dépend de la densité des particules qui, elle-même dépend de l'état ψ_i d'une particule, on arrive à un problème dit "autocohérent" ou *self consistent*.

A.4.1 Note sur les équations de Kohn-Sham

L'objectif atteint est celui d'avoir substitué au système réel à plusieurs particules en interaction un autre système modèle où les particules sont sans interaction mais dont la densité est la même que celle du système réel. L'équation de Schrödinger est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn-Sham (A.32), qui est en fait une équation de Schrödinger avec un potentiel effectif dans lequel des

quasi-particules se déplacent. Les équations de Kohn-Sham sont couplées par la densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i(occ)} \psi_i(\mathbf{r})^\star \psi_i(\mathbf{r}), \tag{A.36}$$

couplage inclus dans la solution obtenue d'une manière itérative. Pour l'expansion d'orbitales en termes de base de fonctions d'ondes, différentes bases peuvent être utilisées (en fait le choix de la base n'est pas aussi crucial que celui de la fonctionnelle pour l'énergie d'échange-corrélation). Une fois ce choix fixé, les orbitales sont utilisées pour trouver une meilleure densité ρ au travers du cycle auto-cohérent. Un premier exemple de base est un ensemble d'ondes planes. Son efficacité n'est certes pas la meilleure car il y a un besoin d'un grand nombre de fonctions planes pour l'expansion. Cela présente tout de même l'avantage de permettre l'utilisation de transformées de Fourier rapides entre les espaces direct et réciproque. Une base plus efficace serait bien entendu les orbitales de Kohn-Sham elles mêmes mais elles présentent le grand inconvénient de ne pas être connues au début du calcul... Une alternative est l'utilisation d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [146].

A.4.2 Formulation de l'échange-corrélation

Le principe d'exclusion de Pauli et la corrélation inter-électronique jouent le rôle d'interdiction de la présence d'électrons de spin σ ($\sigma = \pm\frac{1}{2}$) dans une même région de l'espace au moyen du trou d'échange-corrélation (XC). Cette section, qui précède le détail des fonctionnelles est destinée à expliciter davantage les propriétés de cet *espace* d'échange-corrélation.

En termes de "probabilité" d'occupation spatiale, ceci s'écrit :

$$\rho(\mathbf{r}_2^{\sigma'}, \mathbf{r}_1^{\sigma}) = \rho(\mathbf{r}_{2/1}) \tag{A.37}$$

signifiant que la probabilité de trouver l'électron désigné par l'indice "2" de spin σ' en $\mathbf{r}_2$ est affectée (*en fait diminuée*) de celle de trouver l'électron d'indice "1" de spin σ en $\mathbf{r}_1$ par rapport à un gaz d'électrons indépendants. Si l'on développe $\rho(\mathbf{r}_{2/1})$, on obtient la matrice densité à deux corps, i.e. impliquant deux centres d'intégration.

$$\rho(\mathbf{r}_{2/1}) = \rho(\mathbf{r}_1).[\rho(\mathbf{r}_2) + \rho_{xc}^{trou}] \tag{A.38}$$

$$= \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) + \rho(\mathbf{r}_1).\rho_{xc}^{trou} \tag{A.39}$$

Dans l'équation (A.39) on reconnaît dans le premier terme l'interaction coulombienne entre deux densités électroniques comme celle décrite dans l'approximation de Thomas-Fermi. La nouveauté est dans le deuxième terme qui, par sa formulation, traduit l'interaction d'une densité électronique avec celle d'un trou appelé trou d'échange-corrélation. Tout en étant moins aisé à imaginer que le premier terme, on introduit par là l'expression mathématique du trou d'échange-corrélation. La matrice densité ainsi définie est normalisée pour les paires d'électrons dont la désignation est généralisée à **r** et **r'** de spins σ et σ' :

$$\sum_{\sigma,\sigma'} \int\int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}^\sigma, \mathbf{r}'^{\sigma'}) = N(N-1) \tag{A.40}$$

En toute rigueur, il faut formuler la densité du trou d'échange-corrélation comme il suit : $\rho_{xc}^{trou}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ou bien $\rho_{xc}^{trou}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ pour généraliser, car il tient compte des deux centres. A partir de cette écriture, on peut exprimer à nouveau l'énergie interélectronique pour deux centres **r** et **r**' de la manière suivante :

$$\begin{aligned} V_{ee} &= \frac{1}{2}\int\int d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}'\frac{\rho(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} && \text{(A.41)} \\ &= \frac{1}{2}\int\int d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}'\frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{1}{2}\int\int d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}'\frac{\rho(\mathbf{r})\rho_{xc}^{trou}(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \\ &= U + E_{xc} && \text{(A.42)} \end{aligned}$$

On voit apparaître le terme attendu d'énergie électrostatique U et un nouveau terme, celui d'échange-corrélation, que l'on peut définir comme l'interaction d'une densité électronique avec celle probabiliste d'un trou d'échange-corrélation. Les propriétés d'un tel trou font encore l'objet de plusieurs travaux de recherche [158].

De plus on introduit un paramètre λ supplémentaire, susceptible de mieux aider à définir l'amplitude de la corrélation [158]. Dans la limite λ=0 la corrélation est nulle et le système ne subit que l'interaction d'échange ; en revanche pour λ=1 le système est entièrement corrélé. Ceci permet de réécrire la densité probabiliste en reprenant le premier terme de (A.37), généralisé à **r** et **r**' de spins σ et σ', et en introduisant le paramètre de corrélation λ :

$$\rho_\lambda(\mathbf{r}\sigma, \mathbf{r}'\sigma') \equiv \rho_\sigma(\mathbf{r}) n_\lambda(\mathbf{r}\sigma, \mathbf{r}'\sigma') \qquad \text{(A.43)}$$

$n_\lambda(\mathbf{r}^\sigma, \mathbf{r}'^{\sigma'})$ est la probabilité de trouver un électron de spin σ' dans le volume élémentaire $d^3\mathbf{r}'$ en **r**' pourvu qu'un électron de spin σ soit dans le volume $d^3\mathbf{r}$ en **r**.

Annexe B

La théorie de la fonctionnelle densité

Cette annexe reprend une partie de l'annexe A, afin de rappeler dans le corps du texte les deux principes de base de la DFT, sur lesquels se basent tous les développements ultérieurs autour de cette théorie.

Selon S.F. Matar, ouvrage "Propriétés de structures électroniques des matériaux magnétiques" [143].

Le développement des méthodes de calcul de structure de bande pendant les trois dernières décennies a été basé sur plusieurs approches théoriques permettant de modéliser la structure cristalline d'un solide :

- L'approximation de Born-Oppenheimer (1927) (voir annexe C), qui consiste en un découplage des degrés de liberté électronique et du réseau, ce qui permet de traiter le comportement des électrons séparement ;
- L'approximation "muffin-tin" qui divise le solide en sphères atomiques avec un potentiel de symétrie sphérique et un espace interstitiel sans structure ;
- La théorie de la fonctionnelle de densité de Hohenberg, Kohn et Sham qui fournit les moyens de transformer le problème d'interactions coulombiennes entre les électrons, c'est-à-dire les interactions multiples en un problème à un corps avec un potentiel effectif ;
- Une méthode développée par Andersen dans les années 70 [80] qui permet de lever la dépendance énergétique de la solution de Schrödinger par un développement de Taylor autour d'une énergie fixe. Cette approximation forme la base de plusieurs méthodes dites "linéarisées".

On peut considérer l'équation de Schrödinger comme une équation d'Euler-Lagrange d'un problème variationnel consistant à rechercher les fonctions d'onde qui minimisent l'énergie totale pour un potentiel donné. Afin de résoudre ce problème on développe la fonction d'onde dans un jeu de fonctions de base puis on fait varier ces fonctions et leurs coefficients de développement. Le choix de la base caractérise les méthodes différentes comme ASW (*Augmented Spherical Wave*), LMTO (*Linearized Muffin Tin Orbitals*), etc.

B.1 Avant Propos

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) développée en 1964 et 1965 par Hohenberg, Kohn et Sham [51, 150] présente la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un corps dans un champ effectif. Elle fournit une des bases théoriques pour le calcul de structure de bande. Son idée fondamentale est que les propriétés **exactes** de l'état fondamental d'un système *fermé* (c'est-à-dire qu'il ne sera pas question de réactions chimiques ...) formé de noyaux positionnés sur des sites fixes et d'électrons qui les entourent, sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. Cette idée de l'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé en *leitmotiv* depuis les premières approches de la structure électronique de la matière (approche de Thomas-Fermi [148, 149]) mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham en 1965. On notera qu'il est relativement aisé d'utiliser la densité électronique qui ne dépend que des 3 coordonnées spatiales pour décrire un système d'électrons ou, à la limite, de 6 coordonnées si l'on considère deux populations de spins ($\uparrow$ et $\downarrow$) 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, pour N électrons celle-ci dépendrait de 3N variables pour un système sans spins et de 6N variables pour un système magnétique, tâche impratiquable. Enfin, malgré sa formulation exacte dans sa nature du système électronique, la DFT ne prétend pas à *calculer la vérité*. Elle ne fournit que l'existence d'une preuve que des résultats fiables sont susceptibles d'être obtenus. C'est-à-dire, que la DFT est fiable si l'on sait établir les relations nécessaires entre la **densité et l'énergie**. Mais on verra dans la suite de cette annexe que c'est une tâche bien ardue car la fonctionnelle "énergie totale" n'est pas connue, et tout ce que la communauté scientifique tente de faire depuis une vingtaine d'années est de proposer des fonctionnelles et de les éprouver par les grandeurs observées pour des systèmes réels. Néanmoins, on signalera que la DFT donne dans une grande majorité de cas des résultats très satisfaisants tant dans la comparaison avec l'expérience que pour l'existence de son aspect prédictif qui lui confère ainsi une force supplémentaire.

B.2 L'expression de la DFT

Dans l'expression DFT, il y a le terme F de fonctionnelle. Qu'est-ce ? On peut décrire l'action d'une fonctionnelle sur une fonction comme sa transformation en un scalaire ; ainsi la surface sous une courbe est une fonctionnelle de la fonction qui définit la courbe entre deux points. On exprime, en formulation générale la fonctionnelle F par : $F[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$.

La fonction entre les crochets droits exprime ici la densité électronique en $\mathbf{r}$: $\rho(\mathbf{r})$. On écrit l'hamiltonien général (*équation* B.1) dans l'approximation de Born-Oppenheimer, i.e. en négligeant les interactions entre les coeurs d'atomes comme étant composé de trois parties relatives respectivement aux énergies cinétique (*équation* B.2), potentielle

(*équation* B.3) et celle d'interaction de Hartree (*équation* B.4).

$$\mathcal{H} = \mathcal{T} + \mathcal{U} + \mathcal{V} \qquad \text{avec} \tag{B.1}$$

$$\mathcal{T} = -\sum_{i=1}^{N} \nabla_i^2 \tag{B.2}$$

$$\mathcal{V} = \sum_{i=1}^{N} v_{ext}(\mathbf{r_i}) \tag{B.3}$$

$$\mathcal{U} = \sum_{i \neq j=1}^{N} v_{el-el}(\mathbf{r_i} - \mathbf{r_j}) \tag{B.4}$$

où

$$v_{el-el}(\mathbf{r_i} - \mathbf{r_j}) = \frac{1}{|\mathbf{r_i} - \mathbf{r_j}|} = \frac{1}{r_{ij}}$$

La DFT consiste alors à écrire cette même expression pour l'énergie du système étudié en considérant deux théorèmes centraux.

B.2.1 Théorème 1

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\mathbf{r})$ pour un potentiel externe v_{ext} donné, c'est-à-dire que si le potentiel externe change, la densité change aussi :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \tag{B.5}$$

où :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \tfrac{1}{2} \int\int \tfrac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \tag{B.6}$$

F$[\rho(\mathbf{r})]$ est une fonctionnelle universelle inconnue à cause du troisième terme de l'égalité, soit : E$_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. En fait, tel qu'on a exprimé l'énergie totale précédemment, toutes les autres quantités peuvent être calculées exactement parce qu'elles correspondent à un système d'électrons sans interaction (nous retrouvons les équations (B.2) à (B.4)) pour les parties énergie cinétique T$[\rho(\mathbf{r})]$ et celle de répulsion coulombienne (terme de Hartree) :

$$E_{ee} = \tfrac{1}{2} \int\int \tfrac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} \tag{B.7}$$

Le troisième terme de l'égalité E$_{xc}$ (l'énergie d'échange corrélation), apparaît comme la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un gaz d'électrons sans interaction d'une part et la différence entre la vraie énergie d'interaction et celle de Hartree d'autre part, comprenant ainsi toutes les contributions multicorps. On remarquera que, de ce fait, une légère complication provenant du fait que le terme E$_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ contient une portion de l'énergie cinétique et ne correspond par conséquent pas à E$_x$ + E$_c$. E$_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ représente notre ignorance du système réel et son évaluation est la base de la solution du problème à une particule des méthodes modernes de calculs *ab initio*.
Par conséquent dans sa formulation la DFT est exacte, puisque tous les effets multicorps sont sous-jacents du terme E$_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. Néanmoins nous n'avons pas encore l'outil pour résoudre le problème tant qu'on a pas le moyen d'évaluer E$_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. Un aspect essentiel du premier théorème est que l'énergie totale et les propriétés physiques qui en découlent sont indépendantes de la base de fonctions d'onde utilisée pour construire la densité.

B.2.2 Théorème 2

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental. Ceci sous-tend le principe variationnel.
L'opérateur de la densité d'électrons est défini comme :

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) \quad = \sum_{i=1}^{N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r_i}) \tag{B.8}$$

d'où on obtient la densité électronique en formant $< \Phi|\hat{\rho}(\mathbf{r})|\Phi >$; $< \Phi|$ étant un vecteur ket d'un état à plusieurs corps. On peut écrire l'équation d'onde pour des fontions monoélectroniques :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{d^3\mathbf{r_j}}{|\mathbf{r_i} - \mathbf{r_j}|}\rho(\mathbf{r_j}) + v_{xc}(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r}) \quad = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \tag{B.9}$$

Puis, en appliquant la procédure variationnelle à $E[\rho]$ on aboutit à l'équation de **Kohn - Sham** :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) - \epsilon_i\right]\psi_i(\mathbf{r}) \quad = 0 \tag{B.10}$$

C'est une équation de Schrödinger pour une particule avec le potentiel externe remplacé par le potentiel effectif :

$$v_{eff}(\mathbf{r}) \quad = v_{ext}(\mathbf{r}) + 2\int v_{el-el}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}')d^3\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \tag{B.11}$$

où

$$v_{xc}(\mathbf{r}) \quad = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \tag{B.12}$$

est le potentiel d'échange-correlation qui contient tous les effets "multi-corps". Enfin dans la mesure où le potentiel effectif dépend de la densité des particules qui, elle-même dépend de l'état ψ_i d'une particule, on arrive à un problème dit autocohérent ou *self consistent*. L'équation de Kohn-Sham **KS** est résolue d'une manière itérative selon un schéma proposé ci-dessous.

B.2.3 Le cycle autocohérent

1. Commencer par une densité d'essai pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques.
2. Faire un maillage 3D pour le calcul point par point de la densité et du potentiel d'échange-corrélation.
3. Calculer la matrice **KS**.
4. Résoudre les équations pour les coefficient d'expansion pour obtenir les orbitales **KS**.
5. Calculer la nouvelle densité.
6. Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critères de convergence), retourner à l'étape 1.
7. Si les critères de convergence sont respectés, aller à l'étape suivante.
8. Calculer les propriétés ; fin du calcul.

On peut présenter ce cycle par le schéma ci-après :

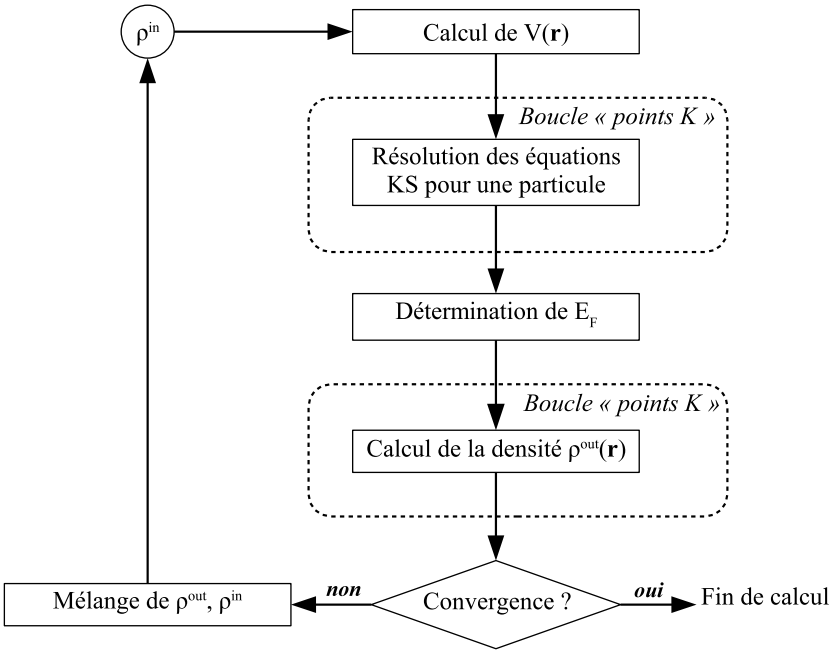


FIG. B.1 – Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique.

B.3 L'approximation locale de la densité

La première fonctionnelle propre-DFT ayant permis la solution du problème est l'approximation de la densité locale (LDA : *local density approximation*). Elle est en fait basée sur des idées de Bloch (voir par exemple [159]) considérant une statistique de Fermi d'un gaz d'électrons uniforme pour exprimer l'échange. Ces développements ont été ensuite étendus à la prise en compte de la corrélation. Dans une densité électronique variant "lentement", Kohn et Sham ont proposé un développement pour l'énergie d'échange-corrélation :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad = \int \rho\epsilon_{xc}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \int [\mid \nabla\rho \mid]^2\epsilon_{xc}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \ldots \tag{B.13}$$

où $\epsilon_{xc}(\mathbf{r})$ est la contribution à l'énergie par électron dans un gaz homogène. Notons qu'elle est fonction de $\mathbf{r}$ d'où la localité (contrairement à l'échange non local dans HF). La LDA consiste à considérer $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ comme une fonctionnelle locale de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, c'est-à-dire qu'elle dépend de la densité en $\mathbf{r}$: $\epsilon_{xc}(\mathbf{r}) = \epsilon_{hom}[\rho(\mathbf{r})]$. Le terme en gradient $\nabla(\mathbf{r})$ au premier ordre ainsi que ceux d'ordre supérieur sont alors omis, conduisant à la formulation :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \tag{B.14}$$

B.4 Introduction du spin

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise conduit naturellement à la LSDA ou S désigne le spin électronique. Nous nous attardons quelques

lignes là-dessus afin d'en expliquer les implications. Introduire le spin consiste à considérer deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice de densité et à formuler le potentiel dépendant du spin (α) pour l'échange et la corrélation : $v_{xc}^{\alpha}(\mathbf{r})$, avec $\alpha =\uparrow$ ou $\downarrow$.
Le système est décrit par deux fonctions dans un espace à 3 dimensions. ϵ_{xc} est maintenant fonction des deux spins pour laquelle existent différents schémas de paramétration comme on le verra plus loin : $\epsilon_{xc}(\rho^{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho^{\downarrow}(\mathbf{r}))$. Ainsi définit-on l'approximation de la LSDA à l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow}] = \int \epsilon_{xc}^{hom}(\rho^{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho^{\downarrow}(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \tag{B.15}$$

où $\epsilon_{xc}^{hom}(\rho\uparrow, \rho\downarrow)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. L'équation d'onde est réécrite pour les deux canaux de spins :

$$\left[-\nabla^2 + v_{eff}^{\uparrow}(\mathbf{r}) - \epsilon_i^{\uparrow}\right]\psi_i(\mathbf{r}) = 0 \tag{B.16}$$

$$\left[-\nabla^2 + v_{eff}^{\downarrow}(\mathbf{r}) - \epsilon_i^{\downarrow}\right]\psi_i(\mathbf{r}) = 0 \tag{B.17}$$

Dans A.16 et A.17, le potentiel effectif ne montre pas une dépendance en spin pour ses composantes de potentiel extérieur et d'interaction électrostatique, mais uniquement pour la contribution "échange-corrélation". On écrit alors $v(\uparrow, \downarrow)_{eff}(\mathbf{r})$:

$$v_{eff}^{\uparrow}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{E_{xc}(\uparrow,\downarrow)}{d\rho\uparrow\mathbf{r}} \tag{B.18}$$

$$v_{eff}^{\downarrow}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{E_{xc}(\uparrow,\downarrow)}{d\rho\downarrow\mathbf{r}} \tag{B.19}$$

Enfin le nombre d'électrons de valence Z_v et le moment magnétique m sont donnés par :

$$Z_v = n(\uparrow) + n(\downarrow) \tag{B.20}$$

$$m = n(\uparrow) - n(\downarrow) \tag{B.21}$$

Clairement on a un moment non nul si $n(\uparrow) \neq n(\downarrow)$.

B.4.1 Implications de la LSDA

Elles sont importantes pour la description des systèmes dans un champ magnétique externe. On ajoute alors un terme de la forme $\sum_i B(r_i).\sigma_i$ (B est le champ magnétique, couplé au spin σ) à l'hamiltonien. Ceci permet par exemple d'accéder à la susceptibilité. Même en l'absence de champ magnétique, la description du système dans la LSDA est plus complète car les électrons de spins différents ont un degré de liberté de plus dans la distribution spatiale comme dans les méthodes type 'Unrestricted Hartree-Fock'. Si une différence $n(\uparrow) - n(\downarrow) \neq 0$ en résulte, on peut décrire les phénomènes liés à l'apparition spontanée de moment magnétique comme le moment spin-only, le champ hyperfin dû au terme contact de Fermi, etc.

B.4.2 Schémas de paramétrisation de la LSDA

On a vu tout le long de cette section que dans son expression la DFT est exacte mais le potentiel effectif comprend le terme v_{xc} qui est loin d'être connu. Dans ce terme l'échange peut être connu exactement car il découle du principe d'exclusion de Pauli, mais la corrélation ne peut être obtenue que par la paramétration de résultats de calculs de type Monte-Carlo [67] ou dynamique moléculaire. C'est ce type de paramétration qui distingue les fonctionnelles entre elles. Il existe différents schémas de paramétrisation pour $\epsilon_{xc}[\uparrow,\downarrow]$ tels que ceux anciens de Dirac [160] et Wigner [161] ou d'autres plus récents, par exemple Von Barth et Hedin [162,163] ou de Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [164,165]. Ces schémas conduisent tous à des résultats similaires et obtenus avec une précision numérique de ϵ_{xc} telle que le calcul du terme E_{xc}^{LSDA} est suffisamment fiable. On notera que l'obtention de $\epsilon_{xc}[\uparrow,\downarrow]$ ne fait pas appel à des paramètres externes empiriques dans la procédure de paramétrisation. La LSDA est une approximation *ab initio*. Par "construction" elle est exacte pour les systèmes à distribution électronique homogène (uniforme) et une bonne approximation pour ceux où la variation de la densité électronique est suffisamment lente (systèmes électroniques itinérants). Cependant il a été montré sur plusieurs exemples d'application depuis sa mise en place dans différentes méthodes de calculs, que la LSDA donne des résultats suffisamment fiables pour des systèmes où la densité électronique ne varie pas **lentement** d'où son énorme succès.

B.4.3 Description d'un schéma de paramétrisation

Ici, on illustre ce qui précède en suivant le formalisme développé par Von Barth et Hedin [162,163], qui ont fourni un des premiers schémas pour l'énergie $\epsilon_{xc}[\uparrow,\downarrow]$. La formulation de l'énergie d'échange par particule conduit à l'expression, pour un gaz *spin- polarisé*, telle qu'exprimée dans l'équation A.18 pour un gaz d'électrons non *spin-polarisés* :

$$E_x = \ -3\left(\tfrac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}}[\rho_\uparrow^{\frac{4}{3}} + \rho_\downarrow^{\frac{4}{3}}] \tag{B.22}$$

où la densité globale est la somme des densités des deux populations de spins : $\rho = \rho_\uparrow + \rho_\downarrow$. On vient de définir implicitement deux "limites" pour le gaz d'électrons, à savoir les cas paramagnétique (où $\rho_\uparrow = \rho_\downarrow$) et ferromagnétique (pour lequel $\rho_\uparrow \neq \rho_\downarrow$). Cette équation exprimant l'échange (ϵ_x), on doit y ajouter la contribution dûe à la corrélation (ϵ_c). On peut alors écrire la formule générale suivante :

$$\epsilon_{xc}(\rho_\uparrow,\rho_\downarrow) = \epsilon_x(\rho_\uparrow,\rho_\downarrow) + \epsilon_c(\rho_\uparrow,\rho_\downarrow) \tag{B.23}$$

En pratique, l'implémentation numérique fait appel à un développement supplémentaire (voir par exemple Moruzzi et al. [54]).

A titre illustratif, nous montrons dans le tableau B.1 les énergies d'atomisation (c'est-à- dire l'énergie de dissociation jusqu'à l'état atomique) de différentes molécules, calculées par plusieurs méthodes. On montre ainsi que les valeurs calculées par les fonctionnelles LSDA et surtout GGA sont en meilleur accord avec les valeurs expérimentales que les valeurs obtenues par des méthodes non-DFT (Hartree et Unrestricted Hartree Fock), pour lesquelles les molécules semblent peu liées.

Molécule	Hartree	U-Hartree Fock	LSDA	GGA	Expérience
H_2	57	84	113	105	109
N_2	112	115	267	243	229
O_2	35	33	175	144	121
F_2	2	-37	78	53	39
NH_3	94	201	337	302	297
H_2O	76	155	267	234	232
HF	50	97	162	142	141

TAB. B.1 – Energies d'atomisation en kCal/mol de quelques molécules [157].

En réalité la LSDA sur-évalue les énergies de liaison et donne des gaps trop faibles pour les semi-conducteurs et les composés isolants, mais surtout elle viole plusieurs conditions de physique quantique dont la plus importante est celle appelée "self-interaction"[1]. La LDA représente à l'évidence une approximation *grosso modo* de la DFT. Elle conduit parfois à une description médiocre des propriétés de certains systèmes (l'état fondamental de Fe à la température ambiante est désigné comme étant la variété cfc γ , alors qu'il s'agit en fait de la variété α cc), surtout pour les actinides et les lanthanides. Cependant, le but poursuivi est la description des expériences et la reproduction des résultats obtenus. Cette théorie est un outil tant qualitatif (propriétés des liaisons chimiques) que quantitatif (moments magnétiques, champs hyperfins, ordres magnétiques ...) assez performant, dont les lacunes avérées sont autant d'ouvertures sur différents champs d'investigation.

B.5 Améliorations sur l'approximation locale

B.5.1 Introduction d'un gradient (GGA)

La manière la plus "naturelle" d'améliorer la LSDA est d'introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation (*cf. équation de l'énergie d'échange-corrélation A.11*) ; ceci introduisant une correction non-locale. Ce type d'expansion donnant ce que l'on appelle la GEA (*gradient expansion approximation*) ne permet pas d'apporter d'amélioration, au contraire : les résultats s'avèrent moins bons. Une des raisons évoquées est que le trou d'échange-corrélation associé avec cette expansion ne correspond pas à une situation physique quelconque. En revanche la GGA (*generalized gradient approximation*) [167, 168] qui introduit une combinaison entre les termes locaux et un gradient dans (A.11), donne de meilleurs résultats pour les gaps énergétiques et l'éclatement de bande dans des composés comme les oxydes ou les fluorures des métaux

1. Voir [166]. La question qui se pose est : l'électron peut-il agir sur lui-même ? La réponse est négative, mais la manière dont le potentiel effectif à une particule est construit à partir de la densité électronique totale fait intervenir cet effet. On peut dire que l'électron fait partie du potentiel qui agit sur lui. Les travaux menés sur cet aspect montrent que l'erreur sur l'énergie propre d'un état est négligeable si les fonctions d'onde correspondantes sont étalées (c'est-à-dire délocalisées) alors que l'effet est plus prononcé pour des états à fonctions d'onde localisées (états 4f, par exemple). Cet effet est à l'origine de plusieurs travaux sur cet aspect SIC (*self-interaction corrections*), qui ont rencontrés plus ou moins de succès selon les systèmes étudiés.

de transition. Par ailleurs la description correcte de l'état fondamental magnétique du fer, c'est-à-dire le Fe-α (cubique centré), n'est correctement obtenue que par la GGA (malgré la haute symétrie cubique O_h, qui ne nécessiterait pas a priori l'utilisation de gradients de densité) ; la LSDA le donnant comme Fe-γ (cubique à faces centrées). Cependant il n'y a pas d'améliorations systématiques sur la LSDA particulièrement lorsqu'il s'agit des structures électroniques d'éléments lourds (Pd, par exemple) ou lorsqu'il s'agit des propriétés magnétiques qui sont sur-évaluées.

B.5.2 L'approximation LSDA + U

Une tentative pour améliorer les résultats a été proposée par la correction dite "LSDA+U". U est un paramètre de répulsion électrostatique proposé comme une correction pour rendre compte du caractère isolant des oxydes TO et ATO_3 [169]. L'idée fondamentale consiste à rapprocher le système magnétique itinérant d'un système plus localisé (type Hubbard) en considérant les électrons "d" (3d) comme plutôt localisés donc que les corrélations électroniques sont trop importantes pour être traitées dans le cadre strict de la LSDA. Un terme supplémentaire au potentiel LSDA pour chacune des 5 orbitales d est ajouté en utilisant un paramètre ajustable, l'interaction de Coulomb U, afin d'obtenir le bon gap. Il existe deux possibilités pour ce faire [170] :

1. Traiter tous les électrons d d'une manière similaire en ce sens qu'ils sont tous localisés et influencés par l'interaction de Coulomb avec un écrantage des autres électrons non-d.
2. Traiter les électrons t_{2g} comme localisés et ceux e_g comme itinérant, c'est effectivement ce que montrent nos calculs sur les oxydes de structure perovskite comme (Ca,Sr)TO_3 (T=Mn, Fe, Co). Ainsi les électrons e_g contribuent aussi à l'écrantage. Le caractère isolant des perovskites ($LaTiO_3$, $LaVO_3$...) a pu ainsi être obtenu.

B.5.3 Autres améliorations

L'échange tel qu'il est obtenu dans le cadre de la LSDA est considéré localement, *i.e. au site où il est calculé*. Ceci peut constituer une sérieuse limitation dans la mesure où cet échange englobe en réalité tous les sites du réseau tel qu'il est décrit dans l'approximation Hartree-Fock. Pour cette raison des approches nouvelles visent à obtenir des fonctionnelles hybrides impliquant l'échange dans l'approximation HF, comme *exact exchange* [171]. Cependant leur implantation dans des méthodes de calcul est encore à un stade expérimental.

Annexe C

L'approximation de Born-Oppenheimer

Un des problèmes soulevés par le traitement quantique (et par là-même, mathématique) de la structure de la matière à l'échelle microscopique réside dans la recherche de la meilleure manière de traiter l'ensemble constitué par le noyau atomique et par son cortège électronique. En effet, cet ensemble, pour être *très exactement* décrit, impose la résolution d'une équation de Schrödinger écrite avec un hamiltonien qui contient à la fois les degrés de libertés "ioniques" et "électroniques".

C.1 L'hamiltonien global

A quoi correspondent ces termes de "ioniques" et "électroniques" ? Les ions sont constitués des nucléons eux-mêmes, porteurs d'une charge globale Ze, où e est la charge de l'électron en valeur absolue et Z le numéro atomique, des électrons de coeur (étroitement liés aux nucléons, et qui ne contribuent pas à la conduction ou aux liaisons), et les électrons de valence qui ,eux, sont responsables de la cohésion et des propriétés électriques d'un solide (voir *fig.* C.1). Cette distinction entre électrons de coeur et de valence est somme toute artificielle, et doit rester flexible, selon les circonstances (on pourra être amené à parler d'états "semi-coeur" pour des calculs de type FLAPW par exemple). Cependant, nous utiliserons ici, dans cette description de l'approximation de Born-Oppenheimer, cette notation à fin de simplification. De même, le terme "ion" sera utilisé indifféremment pour le noyau avec ou sans les électrons de coeur.

On décrit ci-après l'hamiltonien (équation C.1 pour la description générale et équations C.2 à C.4 pour les descriptions détaillées, [171]) :

$$\mathcal{H}_{complet} = \mathcal{H}_{ion.} + \mathcal{H}_{el.} + \mathcal{H}_{ion.-el.} \tag{C.1}$$

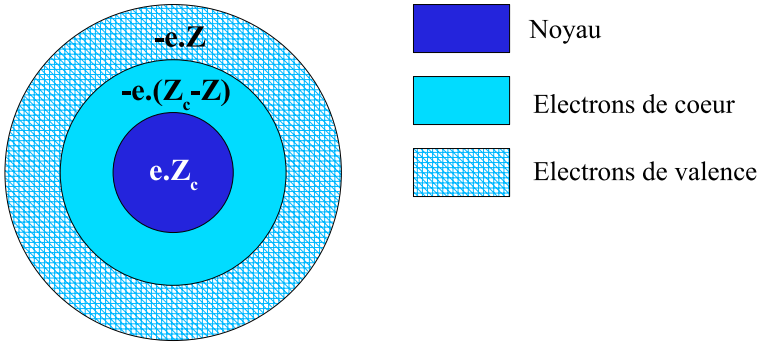


FIG. C.1 – Schéma d'un atome isolé (*la représentation n'est pas à l'échelle*). e est la charge électronique absolue, Z_a le numéro atomique et Z le nombre d'électrons de valence. Pour des atomes métalliques, les électrons de valence peuvent se déplacer loin de leur ion "parent". On parle alors d'électrons de conduction.

avec :

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{ion.} &= \mathcal{H}_{ion.cin.} + \mathcal{H}_{ion-ion} \\
&= \sum_{\mu} \left[-\frac{\hbar^2}{2M_\mu}\nabla_\mu^2 + \frac{1}{2}\sum_{\substack{\nu \\ \nu\neq\mu}} V_{ion-ion}(\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu) \right] \\
&= \sum_{\mu} \left[-\frac{\hbar^2}{2M_\mu}\nabla_\mu^2 + \frac{1}{2}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{\substack{\nu \\ \nu\neq\mu}} \frac{Z_{val,\mu}Z_{val,\nu}}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu|} \right]
\end{aligned} \tag{C.2}$$

et :

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{el.} &= \mathcal{H}_{el.cin.} + \mathcal{H}_{el.-el.} \\
&= \sum_{i} \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + \frac{1}{2}\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_{\substack{j \\ j\neq i}} \frac{e^2}{|\mathbf{r_i} - \mathbf{r_j}|} \right]
\end{aligned} \tag{C.3}$$

et enfin :

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{ion.-el.} &= \sum_{\mu}\sum_{i} V_{ion.-el.}(\mathbf{r_i} - \mathbf{R}_\mu) \\
&= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{\mu}\sum_{i} \frac{Z_{val,\mu}}{|\mathbf{r_i} - \mathbf{R}_\mu|}
\end{aligned} \tag{C.4}$$

Ces descriptions sont valables pour les sous-systèmes ionique et électronique, ainsi que pour le couplage ionique-électronique. Les notations employées sont les suivantes :

– M_μ et m désignent respectivement les masses des ions et des électrons.

- $\mathbf{R}_\mu$ et $\mathbf{r_i}$ sont les vecteurs positions respectifs des ions et des électrons.
- $Z_{val,\mu}$ est le nombre d'électrons de valence qu'apporte le μ -ième ion. Ce nombre équivaut au nombre atomique de l'ion diminué de son nombre d'électrons de coeur.
- $\mathcal{H}_{x.cin.}$ est un opérateur à un centre relatif au terme d'énergie cinétique. De même, $\mathcal{H}_{x-y}$ est un opérateur à deux centres (x et y) traduisant l'interaction entre la (ou les) particule(s) x et la (ou les) particules y.

Les premiers termes des membres de droite des équations C.2 et C.3 contiennent les énergies cinétiques respectives des ions et des électrons, et les seconds termes, les interactions paritaires. Toutes les interactions sont des interactions de Coulomb électrostatiques.
Pour une meilleure lisibilité, nous noterons l'ensemble des coordonnées ioniques comme $\{\mathbf{R}_\mu\}$, et l'ensemble des coordonnées électroniques : $\{\mathbf{r_i}\}$.
On peut alors écrire, d'après les équations C.1 à C.4 :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}\left(\{\mathbf{r_i}, \mathbf{R}_\mu\}\right) \\ &= \mathcal{H}_{ion.}(\{\mathbf{R}_\mu\}) + \mathcal{H}_{el.}(\{\mathbf{r_i}\}) + \mathcal{H}_{ion.-el.}(\{\mathbf{r_i}, \mathbf{R}_\mu\}) \end{aligned} \tag{C.5}$$

C.2 L'approximation adiabatique

Il est évident que dès que l'on envisage de calculer les états électroniques d'un système, on se trouve face au problème posé par l'hamiltonien C.1 qui contient à la fois les composantes ioniques et électroniques.
L'équation de Schrödinger qui doit être résolue s'écrit donc :

$$\mathcal{H}\Phi_\gamma(\{\mathbf{r_i}, \mathbf{R}_\mu\}) = \tilde{E}_\gamma \Phi_\gamma(\{\mathbf{r_i}, \mathbf{R}_\mu\}) \tag{C.6}$$

où l'indice γ désigne les différents états propres $\Phi_\gamma(\{\mathbf{r_i}, \mathbf{R}_\mu\})$, et $\tilde{E}_\gamma$ le spectre des énergies propres.

Cette équation C.6 pose un problème insolvable (du fait du nombre de variables), et impose de ce fait une approche menant à un découplage effectif des problèmes ioniques et électroniques. C'est dans ce cadre qu'intervient l'approximation de Born-Oppenheimer, dite aussi approximation adiabatique [156]. Elle est basée sur le fait que, physiquement, les électrons sont bien moins massifs que les noyaux (on rappelle que le proton a une masse de $1,673 \times 10^{-27} kg$, le neutron de $1,675 \times 10^{-27} kg$ et l'électron de $9,109 \times 10^{-31} kg$, c'est à dire que l'on a un rapport de masses entre le noyau et le cortège électronique qui est de l'ordre de : $\frac{noyau}{cortege} \simeq 1836$). On peut également comparer les vélocités (qui sont liées aux masses), et qui sont de l'ordre de $10^8 cm/s$ pour les électrons, et de l'ordre de $10^5 cm/s$ [172].
Ce rapport implique que, lorsque les noyaux ne sont pas loin de leurs positions d'équilibre, les électrons suivent le mouvement ionique de manière adiabatique. On peut aussi dire que, à l'échelle de temps du mouvement électronique, les ions semblent être fixes. Dans le même temps, la distribution électronique additionne un nouveau terme dans le potentiel d'interaction entre ions.

On peut justifier l'approximation de Born-Oppenheimer dans le cadre de la théorie des perturbations, dans laquelle le paramètre d'expansion réduit est le rapport de la masse

"électronique" à la masse "ionique". Le lecteur qui voudra approfondir cette notion, que l'on ne développera pas ici, pourra le faire en se référant à la littérature ([173–176]).

Puisque la dynamique électronique est plus rapide que le mouvement des ions, on considère pour la suite que les ions occupent des positions **fixes**, et on résoud ainsi l'équation de Schrödinger pour le problème électronique, c'est-à-dire :

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{el,0}\psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\}) &= (\mathcal{H}_{el}+\mathcal{H}_{ion.-el.})\psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\}) \\ &= E_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\})\psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\}) \end{aligned} \tag{C.7}$$

où $\bar{\alpha}$ désigne les différentes solutions du système électronique ; solutions qui sont des états propres de $H_{el,0}$, orthogonales et normalisées comme des fonctions réelles. Cc est une conséquence du potentiel réellement perçu par les électrons. On notera que les positions des noyaux sont toujours parties intégrantes de l'hamiltonien $\mathcal{H}_{el,0}$, des fonctions d'onde électroniques $\psi_{\bar{\alpha}}$ et des énergies $E_{\bar{\alpha}}$. Cependant, elles ont ici fonction de *paramètres.*

Comme les solutions à l'équation de Schrödinger C.7 forment une base complète, on peut développer les solutions Φ_α de l'équation de Schrödinger C.6 liée à l'hamiltonien complet (équation C.1) dans les états électroniques $\psi_{\bar{\alpha}}$, c'est -à-dire :

$$\Phi_\alpha(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\}) = \sum_{\bar{\alpha}} \varphi_{\gamma\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\})\psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\}) \tag{C.8}$$

En combinant cette équation C.8 avec l'équation C.6 et l'équation de Schödinger C.7 pour le problème électronique, on obtient :

$$\begin{aligned}&\mathcal{H}\Phi_\gamma(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\}) \\ &= (\mathcal{H}_{ion.}+\mathcal{H}_{el.})\sum_{\bar{\alpha}}\varphi_{\gamma,\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\})\psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\}) \\ &= \mathcal{H}_{ion.}\sum_{\bar{\alpha}}\varphi_{\gamma,\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\})\psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\}) \\ &\qquad + \sum_{\bar{\alpha}} E_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\})\varphi_{\gamma\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\})\psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\}) \\ &= \tilde{E}_\gamma\Phi_\gamma(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\}) \end{aligned} \tag{C.9}$$

En incluant l'identité suivante, c'est-à-dire :

$$\begin{aligned}&\mathcal{H}_{ion.}\varphi_{\gamma\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\})\psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\}) \\ &= \sum_\mu\left[-\frac{\hbar^2}{2M_\mu}\nabla_\mu^2+\frac{1}{2}\sum_{\substack{\mu\\ \mu\neq\nu}}V_{ion-ion}(\mathbf{R}_\mu-\mathbf{R}_\nu)\right]\varphi_{\gamma\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\})\psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\}) \\ &= \psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\})\mathcal{H}_{ion.}\varphi_{\gamma\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \\ &\quad -\sum_\mu\frac{\hbar^2}{2M_\mu}\Big[\big(\nabla_\nu^2\psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\})\big)\varphi_{\gamma\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \\ &\qquad +2\nabla_\nu\psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\})\cdot\nabla_\nu\varphi_{\gamma\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\})\Big] \end{aligned} \tag{C.10}$$

on peut alors écrire l'équation C.10 sous la forme ci-après :

$$\begin{aligned}
&\mathcal{H}\sum_{\bar{\alpha}}\varphi_{\gamma\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\})\psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\})\\
&= \sum_{\bar{\alpha}}\psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\})\mathcal{H}_{ion}\varphi_{\gamma\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\})\\
&\quad -\sum_{\bar{\alpha}}\sum_{\nu}\frac{\hbar^2}{2M_\nu}\Big[\big(\nabla_\nu^2\psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\})\big)\varphi_{\gamma\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\})\\
&\qquad\qquad +2\nabla_\nu\psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\})\cdot\nabla_\nu\varphi_{\gamma\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\})\Big]\\
&\quad +\sum_{\bar{\alpha}}E_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\})\varphi_{\gamma\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\})\psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\})
\end{aligned}\tag{C.11}$$

On multiplie alors à droite par $\psi_{\bar{\alpha}'}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\})$ et en intégrant sur les coordonnées électroniques, on obtient :

$$\begin{aligned}
&\langle\psi_{\bar{\alpha}'}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\})|\mathcal{H}|\sum_{\bar{\alpha}}\varphi_{\gamma\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\})\psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\})\rangle\\
&= \sum_{\bar{\alpha}}\Big[\big(\mathcal{H}_{ion}+E_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\})\big)\delta_{\bar{\alpha}'\bar{\alpha}}+C_{\bar{\alpha}'\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\})\Big]\varphi_{\gamma\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\})\\
&= \tilde{E}_\gamma(\{\mathbf{R}_\mu\})\varphi_{\gamma\bar{\alpha}'}(\{\mathbf{R}_\mu\})
\end{aligned}\tag{C.12}$$

$\delta_{\bar{\alpha}'\bar{\alpha}}$ est le symbole de Krönecker et l'opérateur $C_{\bar{\alpha}'\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\})$ est donné par :

$$\begin{aligned}
&C_{\bar{\alpha}'\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\})\\
&= -\int d^3\{\mathbf{r_i}\}\psi^*_{\bar{\alpha}'}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\})\\
&\qquad \sum_{\nu}\frac{\hbar^2}{2M_\nu}\Big[\big(\nabla_\nu^2\psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\})\big)+2\nabla_\nu\psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\})\nabla_\nu\Big]
\end{aligned}\tag{C.13}$$

Dans les développements ultérieurs, on utilisera les méthodes de Haug [174] et Ziman [177, 178]. On distingue les termes non diagonaux des termes diagonaux et on écrit pour les seconds :

$$\begin{aligned}
&\int d^3\{\mathbf{r_i}\}\psi^*_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\})2\nabla_\nu\psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\})\\
&= \nabla_\nu\int d^3\{\mathbf{r_i}\}\psi^*_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\})\psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\}) = \nabla_\nu Q_{el} = 0
\end{aligned}\tag{C.14}$$

où Q_{el} est la charge électronique contenue dans l'état $\psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\})$. De plus, on notera que les électrons sont étroitement liés à "leurs" ions et, en conséquent, les fonctions d'onde électroniques dépendent à la fois des coordonnées électroniques et des ioniques *via* les différences vectorielles $\mathbf{r}_j$ - $\mathbf{R}_\nu$. On peut dès lors écrire pour le premier terme de l'équation

C.13 :

$$\begin{aligned}
&\int d^3\{\mathbf{r_i}\}\psi^*_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\})\frac{\hbar^2}{2M_\nu}\nabla^2_\nu\psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\}) \\
&= \int d^3\{\mathbf{r_i}\}\psi^*_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\})\frac{\hbar^2}{2M_\nu}\nabla^2_j\psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\}) \\
&= \frac{m}{M_\nu}\int d^3\{\mathbf{r_i}\}\psi^*_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\})\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_j\psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\}), \qquad \text{(C.15)}
\end{aligned}$$

qui est juste l'énergie cinétique des électrons multipliée par un facteur $\frac{m}{M_\nu}$. Tant que le rapport des masses électronique et ionique est de l'ordre de 10^{-3} ou 10^{-4}, ce terme est petit comparé aux énergies thermiques et peut être alors négligé.
A contrario, les éléments non-diagonaux de l'opérateur $C_{\bar{\alpha}'\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\})$ couplent différents états ioniques $\varphi_{\gamma\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\})$ et induisent des transitions entre différents états électroniques dès que les ions bougent. En fait, ces éléments sont des vecteurs de l'interaction électrons-phonons. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'opérateur $C_{\bar{\alpha}'\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\})$ est entièrement ignoré. On a alors seulement les termes diagonaux à prendre en compte dans l'équation C.12, et on obtient alors :

$$\big(\mathcal{H}_{ion} + E_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\})\big)\varphi_{\gamma\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) = \tilde{E}_\gamma(\{\mathbf{R}_\mu\})\varphi_{\gamma\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}), \qquad \text{(C.16)}$$

qui est l'équation de Schrödinger pour les états ioniques. L'hamiltonien exprimé dans cette équation C.16 est la résultante de la somme de l'hamiltonien "ionique" $\mathcal{H}_{ion}$, donné dans l'équation C.2 et du "potentiel" $E_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\})$, qui est l'énergie totale du système électronique exprimée comme fonction des positions ioniques. Dès que les ions sont en mouvement, cette énergie est modifiée et ajoute une contribution adiabatique à l'énergie du système (*i.e* de la maille cristalline, dans le cadre de cette thèse). Cependant, ce terme additionnel, bien que dépendant des fonctions d'onde électroniques $\psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\})$, est assez insensible aux détails de la distribution électronique tant que les réarrangements des électrons dans les conditions de conductivité normale affectent seulement les états proches de l'énergie de Fermi.
Enfin, on notera que les ions entrent dans l'équation de Schrödinger C.7 pour les états électroniques à leurs positions instantanées, alors qu'au contraire, dans l'équation C.16 qui détermine les états ioniques, on considère la distribution électronique moyenne. Ceci reflète la différence, déjà présentée, entre les échelles de temps des mouvements électroniques et ioniques. En résumé, il est possible, grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer, de s'occuper du problème électronique en considérant les ions comme restant à positions fixes.
Néanmoins, même le seul hamiltonien $\mathcal{H}_{el,0}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\})$, qui détermine les fonctions d'onde électroniques, constitue toujours un problème difficile, qui attend de plus grandes simplifications (*cf.* annexe A).
On doit cependant garder à l'esprit que l'hamiltonien *total* ne se réduit pas à $\mathcal{H}_{el,0}(\{\mathbf{r_i},\mathbf{R}_\mu\})$. Comme l'approximation de Born-Oppenheimer ne considère et n'affecte seulement que l'énergie cinétique des ions, on a toujours à tenir compte de l'interaction ion-ion. Bien que l'on puisse considérer $\mathcal{H}_{ion-ion}$ comme une "simple" constante que l'on somme aux énergies électroniques, sa forme détaillée (équation C.2) devient importante dès que l'on a à considérer des intégrations sur un réseau cristallin, par exemple, qui ne

peuvent converger que grâce à la neutralité électronique de chaque maille unitaire. *On pourra, pour plus de précisions sur ce point, se référer au traitement du gaz d'électrons homogène [121, 159, 171]*. Ces affirmations mènent par conséquent à l'hamiltonien :

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{ion-ion} + \mathcal{H}_{el.} + \mathcal{H}_{ion.-el.} \tag{C.17}$$

dans lequel les contributions "unitaires" sont données par les équations C.2, C.3 et C.4. C'est à partir de cet hamiltonien que les calculs dans l'approximation de Born-Oppenheimer sont effectués.

Annexe D

Caractéristiques de matériaux

Cette annexe se présente comme une "fiche signalétique" de présentation de matériaux références dans cette étude.

D.1 Phases solides du carbone

(a) Graphite

(b) Diamant

FIG. D.1 – Deux types de phases de carbone : à gauche, un cristal de graphite D.1(a), à droite, un cristal de diamant D.1(b).

D.1.1 Une phase bidimensionnelle : le graphite

Le graphite est une structure cristalline *anisotrope* pure du carbone se présentant en couches constituées de cycles de six atomes de carbone, hybridés sp^2, en feuillets horizontaux assez largement espacés (distance interplanaire de 3,35 Å). Ces plans sont empilés selon un mode AB, les positions des atomes d'un plan se déduisant de celle du précédent par l'application d'une translation de vecteur $\{\frac{1}{3}\ \frac{1}{3}\ 0\}$. On notera que la disposition des atomes de carbones en cycles hexagonaux accolés permet une délocalisation électronique facile et explique le caractère métallique des plans de cette variété cristalline de carbone. Selon l'axe c, la conductivité électrique est faible.

Les caractéristiques structurales de cette phase du carbone sont données ci-après (*fig.* D.2) :

- Système cristallin hexagonal.
- Groupe d'espace : $P6_3/mmc$ (n°194).
- 4 atomes de carbone par maille unitaire.
- Paramètre de maille : a = 2,45 Å, c = 6,69 Å.
- Positions atomiques du carbone : sites cristallographiques (2b) et (2c).
- Longueur de la liaison carbone-carbone : d_{C-C} = 1,41 Å.

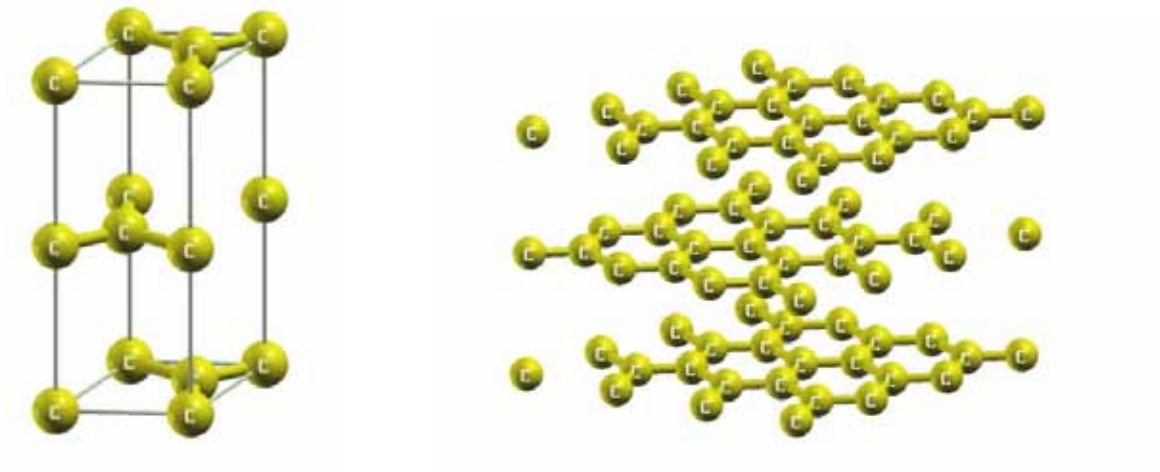


FIG. D.2 – A gauche, maille unitaire de graphite. A droite, représentation de 9 mailles (3×3) de graphite sur laquelle on peut voir les cycles hexagonaux accolés.

D.1.2 Des phases tridimensionnelles : les "diamants"

Le diamant cubique[1] (voir D.1(b)) et la lonsdaléite[2], parfois appelée diamant hexagonal, sont tous deux des formes cristallines pures du carbone, dans lesquelles tous les atomes sont en coordination tétraédrique (hybridation sp^3). Les structures cristallines de ces deux phases sont montrées dans les figures D.3 et D.4 pour, respectivement, le diamant cubique et la lonsdaléite. Ces deux structures sont reliées l'une à l'autre comme la spharélite avec la wurtzite. Les plans cristallins [1 1 1] du diamant cubique et [1 0 0] de la lonsdaléite sont identiques : ils sont constitués de cycles hexagonaux de carbone en conformation chaise. La différence entre ces structures est dans l'"empilement" de ces plans. Le diamant cubique présente une configuration alternée des liaisons entre atomes de carbone seconds voisins avec une conformation chaise des cycles hexagonaux alors que

1. Forme dite "naturelle".
2. Forme rare du diamant, découverte en 1967. On suppose qu'elle est formée à partir de graphite météorique tombé sur terre. La chaleur et les contraintes qui en résultent transformeraient alors ce graphite (2D) en diamant (3D). Le diamant cubique correspond à une organisation en forme de "chaise" des atomes de carbone, le diamant hexagonal (lonsdaléite) à une organisation en forme de "bateau" de ces atomes. La lonsdaléite est présente sur divers sites, dont le cratère Barringer en Arizona (USA) et le site d'impact de Tungunska en Sibérie (Russie).

la lonsdaléite présente une configuration éclipsée avec une conformation bateau. *Le lecteur pourra se référer à [6] pour un développement plus détaillé.* L'énergie de stabilisation légèrement plus élevée de ces atomes de carbone éclipsés dans la lonsdaléite implique que sa structure est (légèrement) moins stable que celle du diamant cubique.

Variété cubique

Les caractéristiques structurales de cette phase du carbone sont (*fig.* D.3) :
- Système cristallin cubique, dérivé de ZnS blende (substitution de Zn et S par C).
- Groupe d'espace : $Fd\bar{3}m$ (n°227).
- 8 atomes de carbone par maille unitaire.
- Paramètre de maille : a = 3,56 Å.
- Positions atomiques du carbone : site cristallographique (8a).
- Longueur de la liaison carbone-carbone : d_{C-C} = 1,54 Å.

On peut citer d'autres éléments cristallisant dans ce système : Si (où a = 5,43 Å), Ge (où a = 5,65 Å) et Sn (où a = 6,49 Å).

FIG. D.3 – Maille unitaire de diamant cubique.
Cette structure a été définie pour la première fois en 1913 par W.H. Bragg et W.L. Bragg [179]. Ce fut également la première structure déterminée par diffraction des rayons X [180].

Variété hexagonale : lonsdaléite

Les caractéristiques structurales de cette phase du carbone sont (*fig.* D.4) :
- Système cristallin hexagonal, dérivé de ZnS würtzite (Zn et S substitués par C).
- Groupe d'espace : $P6_3/mmc$ (n°194).
- 4 atomes de carbone par maille unitaire.
- Paramètres de maille : a = 2,52 Å ; c = 4,12 Å.
- Positions atomiques du carbone : sites cristallographiques (4f), avec z_1=0 et z_2=$\frac{3}{8}$.

Impuretés naturelles dans le diamant [181]

Le diamant naturel (de densité atomique $1,77 \times 10^{23}$ atomes/cm^3) peut être présenté sous 4 types distincts, en fonction du taux et de la nature des impuretés qu'il recèle (essentiellement en substitution), principalement de l'azote et du bore, et qui influent sur ses propriétés (conductivité, etc.).
Le diamant dit "de type Ia" présente une densité atomique d'azote de l'ordre de 10^{20} atomes par centimètre cube, la plus forte trouvée naturellement. Dans ce cas, les atomes d'azote

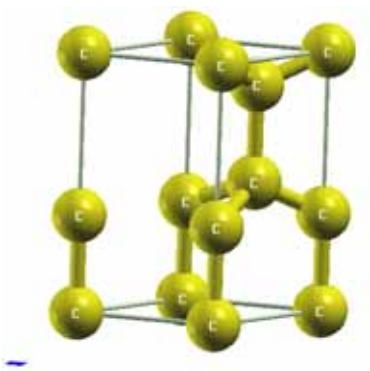


FIG. D.4 – Maille unitaire de diamant hexagonal - lonsdaléite.

peuvent non seulement être substitutionnels, mais également se présenter en agrégats, sous la forme de paires adjacentes ou de plaquettes.
Le diamant "de type Ib" présente une densité atomique d'azote de l'ordre de 5×10^{18} atomes/cm^3. Sa résistivité, similaire à celle du diamant "de type IIa" à la température ambiante, est bien moins élevée à haute température.
Le diamant "de type IIa" est le diamant naturel le plus pur, avec une concentration en azote de l'ordre de 10^{18} atomes/cm^3. Sa résistivité est de l'ordre de 10^{14} Ω.cm à température ambiante, ce qui en fait un matériau isolant (ainsi, du silicium non dopé a une résistivité environ dix milliards de fois plus faible).
Le diamant "de type IIb", très rare à l'état naturel, contient du bore avec une densité atomique de l'ordre de 10^{17} atomes/cm^3, mais très peu d'azote. Il se distingue par une couleur bleue uniforme, et par une résistivité à température ambiante pouvant descendre jusqu'à 10 Ω.cm. Ces deux caractéristiques sont dues au fait que le bore, lacunaire en électrons par rapport au carbone, "emprunte" un électron au cristal pour créer une liaison covalente : création d'un trou positif. L'énergie de liaison du trou à l'ion B^- est de 0,37 eV : le diamant de "de type IIb" est un semi-conducteur de type p. De plus, la photoionisation de la bande de valence du trou en interaction avec B^- conduit à une absorption continue dans la partie rouge du spectre visible, et donc donne la couleur bleue.

D.2 Phases solides du nitrure de bore (BN)

A l'instar du carbone, la stoechiométrie BN est connue essentiellement sous deux phases (d'intérêt industriel) : une phase bidimensionnelle (nitrure de bore graphitique, ou "graphite blanc") et une phase tridimensionnelle (nitrure de bore cubique).
Leurs structures cristallines respectives se déduisent aussi de celles du carbone. Dans le premier cas, la maille cristallin est graphitique (groupe d'espace $P6_3/mmc$ (n°194), a = 2,50 Å et c/a = 1,332) : un atome de bore possède trois liaisons covalentes avec trois atomes d'azote (et inversement) dans un même plan et l'hybridation des atomes est de type sp^2. Il est à noter que l'empilement est de type AA et non plus AB comme pour le graphite : B y occupe les sites cristallographiques (2c) et N, (2d) (dans le graphite C occupe les sites (2b) et (2c)).
Dans le second cas, la maille est de type blende (ZnS, groupe d'espace $F\bar{4}3m$) avec un paramètre de maille de 3,62 Å : le bore occupe un type de site cristallin quand l'azote

occupe l'autre et l'hybridation des atomes est de type sp^3.
On notera que les nitrures de bore (BN) peuvent également se présenter sous d'autres structures cristallines, similaires à celles du carbone (ainsi, une phase dérivée de la wurtzite, ou autres [182]) .

D.3 Phase solide du nitrure de silicium : Si_3N_4 β

De manière générale, l'usage du nitrure de silicium Si_3N_4, dont β est la phase thermodynamiquement la plus stable, a été développé à partir des années 1960 et 70 comme matériau dense et de dureté élevée. Dans un premier temps, le leitmotiv de la recherche qui lui était consacrée était de remplacer les métaux par des céramiques dans les turbines et moteurs pour pouvoir obtenir des températures de fonctionnement plus élevées. Il est également utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs comme isolant pour la technologie MOSFET, et pour des capteurs chimiques dérivés de cette technologie, en particulier pour la détection des ions H^+.

Les caractéristiques structurales de cette phase (*fig.* D.5) sont :
- Système cristallin hexagonal.
- Groupe d'espace : $P3$ (n°143).
- 6 atomes de silicium et 8 atomes d'azote par maille unitaire, soit deux unités formulaires par maille.
- Paramètres de maille : a = 7,595 Å ; c = 2,0923 Å.
- Positions atomiques du silicium : sites cristallographiques (3d) avec ($\frac{4}{23}$; 0,766 ; $\frac{1}{4}$) et ($\frac{19}{23}$; 0,234 ;$\frac{3}{4}$).
- Positions atomiques de l'azote : sites cristallographiques (1b) avec z = $\frac{1}{4}$, (1c) avec z = $\frac{3}{4}$, (3d) avec (0,321 ; 0,025 ; $\frac{1}{4}$) et (0,679 ; 0,975 ; $\frac{3}{4}$).

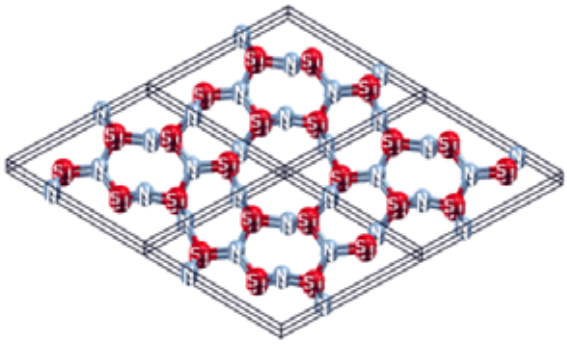


FIG. D.5 – Si_3N_4 β.
Ici, 8 mailles sont représentées ($2 \times 2 \times 2$). Une maille unitaire contient *deux* unités formulaires (Si_6N_8).

Bibliographie

[1] L. Vel, G. Demazeau, J. Etourneau, *Mater. Sci. Eng. B*, **10**, 149 (1991).

[2] B.P. Singh, *Mater. Res. Bull.*, **21**, 85 (1986).

[3] Site internet de la société Sandvik, http ://www.sandvik.com

[4] A.L. Liu et M.L. Cohen, *Science*, **245**, 841 (1989).

[5] J.C. Angus, C.C. Hayman, *Science* **241**, 913 (1988).

[6] K.E. Spear, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 171 (1989).

[7] W.A. Yarbrough et R. Messier, *Science*, **247**, 688 (1990).

[8] P.K. Bachmann, *Adv. Mater.*, 2, 195 (1990).

[9] I. Alves, G. Demazeau, B. Tanguy et F. Weill, *Solid State Comm.*, **109**, 697-701 (1999).

[10] H. Montigaud, S. Courjault, B. Tanguy, G. Demazeau, J. Peyronneau, D. Andrault, M. Jaouen et G. Hug, *High Pressure Research*, **18**, 213-219 (2000).

[11] Chuan-Bao Cao, Qiang Lv, He-Sun Zhu, *Diamond Relat. Mater.*, **12**, 1070 (2003).

[12] M. Mattesini, *Proposition et modélisation ab initio de nouveaux matériaux ultra-durs dans le ternaire BCN*, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I (2001).

[13] A. Snis, S.F. Matar, *Phys. Rev. B*, **60**, 10855-10863 (1999).

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

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

[16] V. L. Solozhenko, D. Andrault, G. Fiquet, M. Mezouar, et D. Rubie, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1385 (2001).

[17] J. Kouvetakis, T. Sasaki, C. Shen, R. Hagiwara, M. Lerner, K.M. Krishnan et N. Bartlett, *Synth. Met.*, **34**, 1 (1990).

[18] R.B. Kaner, J. Kouvetakis, C.E. Warble, M.L. Sattler et N. Bartlett, *Mater. Res. Bull.*, **22**, 399 (1987).

[19] C.M. Sung et M. Sung, *Mater. Chem. Phys.*, **43**, 1 (1996).

[20] M.L. Cohen, *Mater. Sci. Eng. A*, **105/106**, 11 (1988).

[21] M.L. Cohen, *Phys. Rev. B*, **32**, 7988 (1985).

[22] M.L. Cohen, *J. Hard Mat.*, **2**, 13 (1991).

[23] D.M. Teter et R.J. Hemley, *Science*, **271**, 53 (1996).

[24] A.P. Gerk, *J. Mater. Sci.*, **12**, 735 (1977).

[25] D.M. Teter, *MRS Bulletin*, **23**, 22 (1998).

[26] R. Riedel, *Adv. Mater.*, **6** (7/8), 549 (1994).

[27] F. Birch, *J. Geophys. Res.*, **83**, 1257 (1978).

[28] G.R. Barsch et Z.P. Chang, *J. Appl. Phys.*, **39**, 3276 (1968).

[29] F. Birch, *J. Geophys. Res.*, **457**, 227 (1952).

[30] F.D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **30**, 244 (1944).

[31] R.W. Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, troisième édition, édité par Wiley (New York, 1989).

[32] A. Kelly et N.H. Macmillan, *Strong Solids*, troisième édition, édité par Clarendon Press (Oxford, 1986).

[33] R. Riedel, *Handbook of Ceramic Hard Materials*, R. Riedel (Ed.), Vol. 1 p. L, édité par Wiley-VCH (2000).

[34] E. Knittle, R.M. Wentzcovitch, R. Jeanloz et M.L. Cohen, *Nature*, **337**, 349 (1989).

[35] H.B. Huntington, *Solid State Physics : Advance in Research and Applications*, F. Seitz et D. Turnbull (Eds.), Vol. 7, édité par Academic Press (New York, 1958).

[36] O.L. Anderson, *Physical Acoustics : Principles and Methods*, W.P. Mason (Ed.), Vol. III, Part. B, édité par Academic Press (New York, 1965).

[37] T.H.K. Barron et M.L. Klein, *Proc. Phys. Soc.*, **85**, 523 (1965).

[38] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals : Their Representation by tensors*, édité par Oxford University Press, New York (1985).

[39] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, édité par Taubner, Leipzig (1929).

[40] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.*, **9**, 49 (1929).

[41] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London*, **65**, 350 (1952).

[42] M. Dacorogna, J. Ashkenazi et M. Peter, *Phys. Rev. B*, **26**, 1527 (1982).

[43] P. Ravindran, L. Farst, P.A. korzhavyi, B. Johansson, J. Wills et O. Eriksson, *J. Appl. Phys.*, **84**, 4891 (1998).

[44] M. Born, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **36**, 160 (1940).

[45] M. Born et K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, édité par Clarendon, Oxford (1956).

[46] J.C. Philips, *Bonds and Bands in Semiconductors*, édité par Academic (New York, 1973).

[47] Y. Zhao, D.W. He, L.L. Daemen, T.D. Shen, R.B. Schwarz, Y. Zhu, D.L. Bish, J. Huang, J. Zhang, G. Shen, J. Quian et T.W. Zerda, *J. Mater. Res.*, **Vol. 17, n° 12**, 3139 (2002).

[48] A. Derré, L. Filipozzi, F. Bouyer et A. Marchand, *J. Mater. Sci.*, **29**, 1589 (1994).

[49] T. Komatsu, *J. Mater. Chem.*, **14**, 221 (2004).

[50] P.A.M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. (Londres)*, **123**, 714 (1929).

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

[52] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, **81**, 385 (1951).

[53] J.C. Slater, *The Self-Consistent field for Molecules and Solids*, édité par McGraw-Hill (New York, 1974).

[54] V.L. Moruzzi, J.F. Janak et A.R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, édité par Pergamon Press (New York, 1978).

[55] A. Zunger et A.J. Freeman, *Phys. Rev. B*, **15**, 5049 (1977).

[56] A. Zunger et A.J. Freeman, *Phys. Rev. B*, **16**, 906 (1977).

[57] A. Zunger et A.J. Freeman, *Phys. Rev. B*, **16**, 2901 (1977).

[58] D.C. Langreth et M.J. Mehl, *Phys. Rev. B*, **28**, 1809 (1983).

[59] A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988).

[60] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh et C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, **46**, 6671 (1992).

[61] O. Gunnarsson, M. Jonson et B.I. Lundqvist, *Solid State Commun.*, *24*, 765 (1977).

[62] O. Gunnarsson, M. Jonson et B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. B*, **20**, 3136 (1979).

[63] O. Gunnarsson et R.O. Jones, *Phys. Scr.*, **21**, 394 (1980).

[64] P. Bendt et A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **26**, 3114 (1982).

[65] R. Car et M. Parrinello, *Phys. Rev. Letter*, **55**, 2471 (1985).

[66] C.G. Broyden, *Math. Comp.*, **19**, 577 (1965).

[67] D. Ceperley et B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 4264 (1980).

[68] VASP : **V**ienna **A***b-initio* **S**imulation **P**ackage, développé par l'Institut de Physique Théorique de l'Université de Technologie de Vienne (Autriche).
G. Kresse et J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **49**, 14251 (1994).
G. Kresse et J. Furthmüller, *Comput. Mat. Sci.*, **6**, 15 (1996).
G. Kresse et J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, **55**, 11 (1996).
G. Kresse et J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, **55**, 169 (1996).

[69] J.P. Perdew et A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **23**, 5048 (1981).

[70] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **41**, 7892 (1990).

[71] P.E. Blöchl, O. Jepsen et O.K. Anderson, *Phys. Rev. B*, **49**, 16223 (1994).

[72] H.J. Monkhorst et J.D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13**, 5188 (1976).

[73] W.C. Toop et J.J. Hopfield, *Phys. Rev. B*, **7**, 1295 (1974).

[74] T. Starkloff et D.J. Joannopoulos, *Phys. Rev. B*, **16**, 5212 (1977).

[75] J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids - Vol. 2*, publié par McGraw-Hill (New York, 1965).

[76] W. Kohn et N. Rostoker, *Phys. Rev. A*, **94**, 1111 (1954).

[77] A.R. Williams, J. Kübler et C.D. Gelatt Jr.,*Phys. Rev. B*, **191**, 6094 (1979).

[78] V. Eyert, *Int. J. Quantum Chemistry*, **77**, 1007 (2000).

[79] V. Eyert, travaux non publiés (2002).

[80] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B*, **12**, 3060 (1975).

[81] WIEN 2K, développé par l'Institut de Chimie Physique et Théorique de l'Université de Technologie de Vienne (Autriche).
P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, *Wien 2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, édité par KarlHeinz Schwarz, Techn. Universität (Autriche), ISBN 3-9501031-1-2 (2001).

[82] E.P. Wigner et F. Seitz, *Solid State Physics - Vol. I*, publié par Seitz et Turnbull (1955).

[83] S.Y. Savrasov, D.Y. Savrasov, O.K. Andersen, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 372-375 (1994).

[84] P.M. Morse et H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics - Vol. II*, édité par McGraww-Hill (New York, 1953).

[85] R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **26**, 846 (1987).

[86] R. Dronskowski et P. E. Blöchl, *J. Phys. Chem.*, **97**, 8617 (1993).

[87] N. Börnsen, G. Bester, B. Meyer et M. Fähnle, *J. Alloys Comp.*, **1**, 308 (2000).

[88] G. Bester, M. Fähnle, J. Phys. Condens. Matter, **13**, 11541 et 11551 (2001).

[89] V. Eyert et S.F. Matar, travaux non publiés (2003).

[90] A. D. Becke et K. E. Edgecombe,*J. Chem. Phys.*, **92**, 5397-5403 (1990) et *Nature*, **371**, 683-686 (1994).

[91] A. Savin et B. Silvi, *Nature*, **371**, 683 (1994).

[92] B.F.W. Bader, *Atoms in Molecules : A Quantum Theory*, édité par Oxford University Press (Oxford, 1990).

[93] N. Hellgren, *Sputtered Carbon Nitride Thin Films*, Linköping Studies in Science and Technology Dissertation n°604, Linköping (1999).

[94] N. Hellgren, M.P. Johansson, E. Broitman, L. Hultman et J.-E. Sundgren, *Phys. Rev. B*, **59**, 5162-5169 (1999).

[95] G. Demazeau, *communications personnelles.*

[96] R. Weihrich, S.F. Matar, E. Betranhandy et V. Eyert, *Solid State Sciences*, **5**, 701-703 (2003).

[97] M. Mattesini, S.F. Matar, A. Snis, J. Etourneau et A.G. Mavromaras, *J. Mater. Chem.*, **10**, 709 (2000).

[98] M. Mattesini, S.F. Matar, A. Snis, J. Etourneau et A.G. Mavromaras, *J. Mater. Chem.*, **9**, 3151 (1999).

[99] T.K. Chattopadhyay et H.G. v.Schnering, *Z. Kristallogr.*, **167**, 1 (1984).

[100] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures - Second edition, Vol.I*, publié J. Wiley & Sons (New York-Londres, 1963).

[101] Le logiciel CRYSTAL 95 a été développé conjointement par le groupe de chimie théorique de l'Université de Turin et le groupe de calcul en science des matériaux du CLRC (distributeur). On pourra se référer au site web du CLRC et en particulier sur la page consacrée à Crystal : http ://www.cse.clrc.ac.uk/cmg/CRYSTAL/

[102] J.C. Grecu, B.P. Winnewisser, M. Winnewisser, *Journal of Molecular Spectroscopy*, **218**, 246-255 (2003).

[103] R. Weihrich, D. Kurowski, A.C. Stückl, S.F. Matar, F. Rau et T. Bernert, *Journal of Solid State Chemistry*, **177**, 2591 (2004).

[104] R. Weihrich, V. Eyert, S. Matar, *Chem. Phys. Lett.*, **373**, 636 (2003).

[105] M. Mattesini, S.F. Matar, *International Journal of Inorganic Materials*, **3**, 943-957 (2001).

[106] M. Mattesini, S.F. Matar, *Comput. Mat. Sci.*, **20**, 107-119 (2001).

[107] D. Williams, B. Pleune, J. Kouvetakis, M. D. Williams et R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7735-7741 (2000).

[108] L.C. Brousseau, D. Williams, J. Kouvetakis, M. O'Keeffe, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6292-6296 (1997).

[109] E. Kroke, M. Schwarz, *Coordination Chemistry Reviews*, **248**, 493-532 (2004).

[110] R. Weihrich, S.F. Matar et E. Betranhandy, *J. Phys. Chem. Solids*, **64**, 1539 (2003).

[111] E. Betranhandy, S.F. Matar, R. Weihrich et G. Demazeau, *C. R. Chimie*, **7**, 529 (2004).

[112] E. Betranhandy, S.F. Matar, Ch. El-Kfoury, R. Weihrich et J. Etourneau, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **630**, 2587 (2004).

[113] S.F. Matar et M. Mattesini, *C. R. Acad. Sci. Paris Chimie/Chemistry*, **4**, 255-272 (2001).

[114] A.Y. Liu, R.M. Wentzcovich, *Phys. Rev. B*, **50**, 10362 (1994).

[115] A. Oberlin, *Carbon*, **40**, 7 (2002).

[116] P. Mohn, K. Schwarz, S. Matar, G. Demazeau,*Phys. Rev. B*, **45**, 4000-4007 (1992).

[117] J.E. Lowther, *Phys. Rev. B*, **59**, 11683 (1999).

[118] Y. Miyamoto, M.L. Cohen et S.G. Louie, *Phys. Rev. B*, **52**, 14971 (1995).

[119] H. Nozaki et S. Itoh, *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 41 (1995).

[120] R.S. Pease, *Acta Crystallogr.*, **5**, 536 (1952).

[121] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, édité par Dunod (Paris, 1998).

[122] D.C. Patton, D.V. Porezag, M.R. Pederson, *Phys. Rev. B*, **55**, 7454 (1997).

[123] P. Granger, Panorama des liaisons chimiques, Masson, p. 48-49 (1997).
Egalement : Site Science en ligne, classification périodique interactive, http ://www.sciences-en-ligne.com/lic/chimie/chi_gen/cpem/cpem_js.htm

[124] E. Betranhandy, L. Capou, S.F. Matar et Ch. El-Kfoury, *Solid State Sciences*, **6**, 315 (2004).

[125] Site internet du Massachussetts Institute of Technology, http ://web.mit.edu/3.091/www/pt/pert1.html

[126] R.A. Nicklow, T.R. Wagner et C.C. Raymond,*J. Solid State Chem.*, **160**, 134 (2001).

[127] S. Andersson, *J. Solid State Chem.*, **1**, 306 (1970).

[128] L. Zhu, X. Chen, S. Yamanaka, *Solid State Comm.*, **130**, 227 (2004).

[129] H. Seibel et T.L. Wagner, *J. Solid State Chem.*, **177**, 2772-2776 (2004).

[130] J.C. Phillips, Bonds and bands in semi-conductors, Academic Press, chapter 2 (1973).

[131] A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, cinquième édition, p. 1004-1005, édité par Clarendon Press (Oxford, 1995).

[132] E. Knittle, *Mineral Physics and Crystallography : a Handbook of Physical Constants*, 98-142, édité par T.J. Arhens (Am. Geophys. Union, Washington D.C., 1995).

[133] Y. Joly, *Phys. Rev. B*, **63**, 125120 (2001).

[134] Joe Wong, Z.U. Rek, M. Rowen, T. Tanaka, F. Schäfers, B. Müller, G.N. George, I.J. Pickering, G. Via, B. DeVries, G.E. Brown Jr., M. Fröba, *Physica B*, **208-209**, 220 (1995).

[135] N. Nakamura, K. Hirao, Y. Yamauchi, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, **217**, 51 (2004).

[136] J. Tsukajima, K. Arai, S. Takatoh, T. Enokijima, T. Hayashi, T. Yikegaki, A. Kashiwagi, K. Tokunaga, T. Suzuki, T. Fujikawa, S. Usami, *Thin Solid Films*, **281-282**, 318 (1996).

[137] D. Criado, M.I. Alayo, I. Pereyra, M.C.A. Fantini, *Materials Science and Engineering B*, **112**, 123 (2004).

[138] G. Demazeau, F. Lafon, J. Curtet, A. Largeteau, *High Pressure Research*, **12**, 329 (1994).

[139] G. Demazeau, *J. Mater. Chem.*, **9**, 15 (1999).

[140] A. Tressaud, *communications personnelles*.

[141] C. Plitzko, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622** 1646-1650 (1996).

[142] M. Radwan, T. Kashiwagi, Y. Miyamoto, *Journal of the European Ceramic Society*, **23**, 2337-2341 (2003).

[143] S.F. Matar, *Propriétés des structures électroniques des matériaux magnétiques*, ouvrage en cours de publication (prévu en 2006).

[144] V. Vallet, *L'actualité chimique*, mensuel n°1 (n°260), 3-11 (2003).

[145] J. Barrett, *Introduction to Atomic and Molecular Structure* (Ed. John Wiley & Sons LTD - 1983).

[146] A. Szabo et N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Theory* (Ed. McGraw-Hill, New York - 1989)

[147] R.Q. Hood, M.Y. Chou, A.J. Williamson, G. Rajagopal, R.J. Needs et W.M.C. Foulkes, *Phys. Rev. Letters*, **78**, 17 (1997).

[148] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc. 23*, 542 (1927).

[149] E. Fermi, *Z. Phys.*, **48**, 73 (1928).

[150] W. Kohn et L.J. Sham, *Phys. Rev.*, 140, A1133 (1965).

[151] K. Schwarz *Phys. Rev. B*, **5**, 2466-2468 (1972).

[152] J.M. Seminario et P. Politzer, *Theoretical and computational chemistry vol.2 : Modern Density functional Theory, a tool for chemistry*, édité par le Département de chimie de l'Université de la Nouvelle-Orléans (1995).

[153] W. Kohn et P. Vashista, *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, p. 79-147, (Ed. S. Lundqvist et N.H. March, New York) (1983).

[154] R. Gáspár, *Acta Phys. Hung.*, **3** 263-85 (1954).

[155] V.A. Gubanov, A.I. Liechtenstein et A.V. Postnikov, *Magnetism and electronic structure of Crystals*, édité par Springer-Verlag (1992).

[156] M. Born et R. Oppenheimer *Ann. Phys. (Leipzig)*, **84**, 457 (1927).

[157] J. Kurth et J. Perdew, *Int. J. Quantum Chemistry*, **77**, 814 (2000).

[158] A. Zupan, Thèse de Doctorat, Université de Ljubljana (1996).

[159] N.W. Ashcroft et N.D. Mermin, *Solid State Physics*, éditions internationales Holt-Saunders (Japon, 1981).

[160] P.A.M. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **26**, 376 (1930).

[161] E. Wigner, *Phys. Rev.*, **46**, 1002 (1934).

[162] U. Von Barth et L. Hedin, *J. Phys. C*, **5**, 1629 (1972).

[163] L. Hedin et B.I. Lundqvist, *J. Phys. C*, **4**, 2064 (1971).

[164] S.H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58**, 1200 (1980).

[165] S.H. Vosko et L. Wilk, *Phys. Rev. B*, **22** 3812 (1980).

[166] J.P. Perdew, *Density Functional Theory (N187)*, p.122, édité par J. Keller et J.L. Gasquez, Springer-Verlag (Berlin, 1983).

[167] K. Burke, J.P. Perdew et M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.*, **109**, 3760 (1998).

[168] J.P. Perdew, K. Burke et Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **54**, 16533 (1996).

[169] N. Solovyev, N.Hamada et K.Terakura, *Phys. Rev. B*, **53**, 7158 (1996).

[170] N. Solovyev, P.H. Dederichs et I. Mertig, *Phys. Rev. B*, **52**, 13419 (1995).

[171] V. Eyert, *Electronic Structure of Crystalline Materials*, travaux non publiés (2002).

[172] G.A. Alers *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids*, **13**, 40 (1960).

[173] A.R. Williams et J. Van W. Morgan, *J. Phys. C*,**7**, 37 (1974).

[174] A. Haug, *Theoretical Solid State Physics*, édité par Pergamon Press (New York, 1972).

[175] J. Callaway, *Quantum Theory of the Solid State*, édité par Academic Press (New York, 1974).

[176] W. Jones et N.H. March, *Theoretical Solid State Physics*, édité par Wiley (Londres, 1973).

[177] J.M. Ziman, *Electrons and Phonons*, édité par Clarence Press (Oxford, 1960).

[178] J.M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*, édité par Cambridge University Press (Cambridge, 1972).

[179] W.H. Bragg et W.L. Bragg, *Nature*, **91**, 557 (1913).

[180] J. Donohue, *The Structures of the Elements*, édité par Wiley (New York, 1974).

[181] D. Saada, *Ion implantation into diamond and the subsequent graphitization*, Thèse de Doctorat, Israel Institute of Technology (2000).
B. Pajot, *Quelques propriétés remarquables du diamant*, texte en ligne : http ://www.gps.jussieu.fr/gps/TA/Propr_phys_diam.pdf et ses références internes.

[182] Jianyu Huang et Yuntian T. Zhu, *Defect and Diffusion Forum*, **186-187**, 1-32 (2000).