

Université Mohamed Boudiaf - M'sila

FACULTÉ DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Numéro de série.....

Numéro d'inscription.....



Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT 3^{ème} cycle

Filière : Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

THEME

**Etudes Ab-initio des propriétés structurales,
élastiques et électroniques d'alliages de nitrure des
métaux de transitions $A_xB_{1-x}N$ (A, B sont des métaux
de transitions).**

Présentée Par

GUENDOZ Riadh

Soutenue le :01 /06/2025

Devant le jury composé de :

BAADJI Nadjib	Professeur	Univ. de M'sila	Président
BENHAMIDA Mohamed	Professeur	Univ. de M'sila	Rapporteur
BAAZIZ Hakim	Professeur	Univ. de M'sila	Examineur
HAMIDANI Ali	M.C.A	Univ. de Guelma	Examineur
ZANAT Kamel	Professeur	Univ. de Guelma	Invité

Année Universitaire : 2024/2025

Dédicace

Je dédie ce travail

*A mes parents, qui m'ont toujours soutenu, encouragé et cru
en moi.*

A ma femme, sans qui je ne serais jamais arrivé aussi loin.

A mon fils, qui me fait me sentir vraiment chanceux.

A mes frères et ma sœur.

A toute la famille GUENDOUC et BOUGAA.

A mes amis et à toutes les personnes qui me sont chères.

*A tous ceux qui ont contribué à ce projet sous quelque forme
que ce soit.*

GUENDOUC Riadh

Acknowledgements

*First and foremost, I would like to express my deepest gratitude to **ALLAH**, the Almighty, for granting me the strength, perseverance, and patience needed to complete this work.*

*I extend my sincere thanks to Professor **Mohamed BENHAMIDA** from Mohamed Boudiaf University of M'sila for accepting to evaluate this work as a supervisor. I am truly grateful for his rigorous analysis, insightful remarks, and invaluable advice, which significantly enhanced the quality of this manuscript.*

*My heartfelt appreciation goes to Professor **Kamel ZANAT** from 08 Mai 1945 University of Guelma for his guidance, wise counsel, and continuous support throughout this research. His expertise and encouragement were instrumental in shaping this work. My sincere thanks also extend to Professor **Levente Vitos** (KTH Royal Institute of Technology, Sweden) for welcoming me during my short-term internship and for his inspiring contributions to computational materials science, which profoundly influenced this work. His pioneering work has been a source of inspiration, and his methodologies have greatly influenced this research.*

*I would also like to acknowledge Professor **Nadjib BAADJI** from Mohamed Boudiaf University of M'sila for graciously accepting to chair the thesis jury. His dedication and availability are deeply appreciated.*

*I am deeply grateful to all members of the jury for their time and valuable input, particularly Professor **Hakim BAAZIZ** (University of M'sila), Associate Professor **Ali HAMIDANI** (08 Mai 1945 University of Guelma). Their constructive feedback and thoughtful observations greatly enriched this defense.*

Once again, thank you all for your support, guidance, and encouragement.

Abstract

In this thesis, we presented a theoretical study of the structural, electronic and elastic properties of the ternary transition metal nitride alloys $A_xB_{1-x}N$ (A and B are transition metal elements) in the NaCl structure for $(0 \leq x \leq 1)$. The calculations were carried out using the Exact Muffin-Tin Orbitals method EMTO in combination with the coherent potential approximation CPA implemented in the EMTO-CPA code which is based on the density functional theory (DFT) using two different approximations PBEsol and LAG. The obtained structural parameters of the binary alloys are consistent with other available theoretical and experimental values, In the absence of the experimental and theoretical results for the ternary alloys $A_xHf_{1-x}N$ ($A = Nb, Mo$ and Ta) our calculated values may provide a reliable prediction for future experimental research for these alloys. The predicted elastic constants indicate that the investigated alloys are mechanically stable except for $Mo_xHf_{1-x}N$ for $x > 0.7$ and the addition of (Ta, Nb and Mo) increases the ductility. On the other hand, we have calculated the total and partial density of states (TDOS and PDOS), the results of our studied alloys show metallic behaviour with a hybridization between N-p states and (Ti, Zr, Nb, Mo, Hf and Ta) d states.

Keywords: Ternary alloys, Transition metal nitride, DFT, EMTO-CPA, Elastic properties, Hardness.

Résumé

Dans cette thèse, nous avons présenté une étude théorique des propriétés structurales, électroniques et élastiques des alliages ternaires de nitrure des métaux de transition $A_xB_{1-x}N$ (A et B sont des éléments de métaux de transition) dans la structure NaCl pour ($0 \leq x \leq 1$). Les calculs ont été effectués à l'aide de la méthode EMTO (Exact Muffin-Tin Orbitals) en combinaison avec l'approximation du potentiel cohérent CPA mise en œuvre dans le code EMTO-CPA qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant deux différentes approximations PBEsol et LAG. Les paramètres structuraux obtenus pour les composés binaires sont en accord avec les autres valeurs théoriques et expérimentales disponibles, en l'absence de résultats expérimentaux et théoriques pour les alliages ternaires $A_xHf_{1-x}N$ (A = Nb, Mo et Ta), nos valeurs calculées peuvent fournir une prédiction fiable pour les futures recherches expérimentaux sur ces alliages. Les constantes élastiques prédites indiquent que les alliages étudiés sont mécaniquement stables à l'exception de $Mo_xHf_{1-x}N$ pour $x > 0.7$ et l'ajout de (Ta, Nb et Mo) augmente la ductilité. D'autre part, nous avons calculé les densités d'états totale et partielle (TDOS et PDOS), les résultats de nos alliages étudiés montrent un comportement métallique avec une hybridation entre les états N-p et les états d (Ti, Zr, Nb, Mo, Hf et Ta).

Mots-clés : Alliages ternaires, nitrure des métaux de transition, DFT, EMTO-CPA, propriétés élastiques, dureté.

ملخص

في هذه الأطروحة، قدمنا دراسة نظرية للخصائص البنيوية والإلكترونية وخصائص المرونة للسبائك الثلاثية لنيتريدات المعادن الانتقالية $A_xB_{1-x}N$ (A و B عنصران معدنيان انتقاليان) في بنية كلوريد الصوديوم (NaCl). تم إجراء العمليات الحسابية باستخدام طريقة EMTO مع تقريب الكمون المتناسق CPA ضمن برنامج EMTO-CPA الذي يعتمد على نظرية دالية الكثافة (DFT) باستخدام تقريبيين مختلفين PBEsol و LAG. تتوافق ثوابت الشبكة التي تم الحصول عليها للمركبات الثنائية مع القيم النظرية والتجريبية المتاحة، وفي غياب النتائج التجريبية والنظرية للسبائك الثلاثية $A_xHf_{1-x}N$ (Ta و Mo، Nb = A) قد توفر قيمنا المحسوبة تقديراً موثقاً به للأبحاث التجريبية المستقبلية لهذه السبائك. تشير ثوابت المرونة المحسوبة إلى أن السبائك المدروسة مستقرة ميكانيكياً باستثناء $Mo_xHf_{1-x}N$ من أجل $(x > 0.7)$ ، كما أن إضافة (Ta، Nb و Mo) تزيد من درجة الليونة. من ناحية أخرى، قمنا بحساب الكثافة الكلية والجزئية للحالات (PDOS و TDOS) تُظهر نتائج سبائكنا المدروسة سلوكاً معدنياً.

كلمات مفتاحية: السبائك الثلاثية، نيتريدات المعادن الانتقالية، DFT، EMTO-CPA، خواص المرونة، الصلادة.

Table des matières

Table des matières

<i>Introduction générale</i>	1
------------------------------------	---

Chapitre I Généralité : Nitrures des métaux de transition

I-1. Introduction :	5
I-2. Métaux de transition :	5
I-2.1. Définition :	5
I-2.2. Propriétés des métaux de transition :	5
I-3. L'azote :	6
I-4. Les nitrures des métaux de transition :	7
I-4.1. La structure des nitrures des métaux de transition :	7
I-4.2. Propriétés des nitrures des métaux de transition :	8
I-4.3. Les applications technologiques :	10
I-5. Origine électronique de la dureté des nitrures des métaux de transition :	12
I-6. Le problème de la fragilité :	12
I-7. Amélioration de la ténacité des alliages TMN :	12
<i>Références</i>	14

Chapitre II Méthodologie

II-1. Introduction :	16
II-2. Equation de Schrödinger :	16
II-3. L'approximation de Born Oppenheimer [B-O] :	18
II-4. L'approximation de Hartree-Fock [H-F] :	19
II-5. La théorie de la fonctionnelle de la densité [DFT] :	20
II-5.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn [H-K] :	21
II-5.2. L'approximation de Kohn et Sham [K-S] :	22
II-6. Différents types de fonctionnelles :	24
II-6.1. L'approximation de la densité local (LDA) :	24
II-6.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :	24

II-6.3. L'approximation du gaz d'Airy locale (LAG) :.....	25
II-7. Résolution numérique des équations de Kohn-Sham :.....	25
II-8. La méthode des orbitales Muffin-Tin exactes [EMTO] :.....	27
II-9. L'approximation du potentiel cohérent [CPA] :.....	30
II-10. Le code EMTO-CPA :.....	31
Références.....	33

Chapitre III Propriétés élastiques : théorie générale

III-1. Introduction :.....	34
III-2. Les contraintes :	34
III-3. Les déformations :.....	35
III-4. Relation contrainte-déformation :	35
III-5. Notation matricielle :.....	35
III-6. Calculs numériques des constantes élastiques :	37
III-7. Stabilité mécanique :	38
III-8. L'anisotropie des matériaux :.....	39
III-9. Méthode Voigt-Reuss-Hill pour la structure polycristalline :.....	39
III-9.1. L'hypothèse de Voigt [7] :	39
III-9.2. L'hypothèse de Reuss [8] :.....	40
III-9.3. L'hypothèse de Hill [9]	40
III-10. Le comportement ductile-fragile des matériaux :	41
III-11. La dureté :	41
Références.....	43

Chapitre IV Résultats et discussion

IV-1. Introduction :.....	44
VI-2. La structure cristalline des alliages $A_xB_{1-x}N$:.....	45
IV-3. Détails des calculs :.....	46
IV-4. Détermination des paramètres structuraux :	46

IV-5. Etude des propriétés structurales, mécaniques et électroniques des alliages $Ta_xB_{1-x}N$ (B = Ti et Zr) :	47
IV-5.1. Propriétés structurales des alliages $Ta_xB_{1-x}N$:	47
IV-5.2. Propriétés élastiques des alliages $Ta_xB_{1-x}N$:	53
IV-5.3 Propriétés électroniques des alliages $Ta_xB_{1-x}N$:	66
IV-6. Etude des propriétés structurales, mécaniques et électroniques des alliages $A_xHf_{1-x}N$ (A = Nb, Mo et Ta) :	68
IV-6.1 Propriétés structurales des alliages $A_xHf_{1-x}N$:	68
IV-6.2 Propriétés élastiques des alliages $A_xHf_{1-x}N$:	75
IV-6.3 Propriétés électroniques des alliages $A_xHf_{1-x}N$:	91
<i>Références</i>	93
<i>Conclusion Générale</i>	95

Acronymes

Abbréviations

TM : Métaux de transition (*Transition Metals*).

TMN : Nitrures des métaux de transition (*Transition Metal Nitrides*).

TMCN : Carbonitrure des métaux de transition (*Transition Metal Carbonitride*).

EES : Stockage électrochimique de l'énergie (*Electrochemical Energy Storage*).

B-O: Born-Oppenheimer.

H-F: Hartree-Fock.

DFT : La théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*).

H-K: Hohenberg-Kohn.

K-S: Kohn-Sham.

GGA : L'approximation du gradient généralisée (*Generalized gradient approximation*).

LDA : L'approximation de la densité local (*Local Density approximation*).

PBESol : Perdew-Burke-Ernzerhof révisé pour les solides (*Perdew-Burke-Ernzerhof revised for solids*).

LAG : L'approximation du gaz d'Airy locale (*Local Airy Gas approximation*).

EMTO : La méthode des orbitales muffin-tin exactes (*Exact Muffin-Tin Orbitals*).

CPA : L'approximation du potentiel cohérent (*Coherent potential approximation*).

KKR : Koringa-Kohn-Rostoker.

CFC : Cubique à faces centrées (*Face Centred Cubic*).

BCC: Cubique centré (*Body Centred Cubic*).

HCP: Hexagonal compact (*Hexagonal close packed*).

H : La Dureté (*Hardness*).

VEC : Concentration d'électrons de valence (*Valence Electron Concentration*).

DOS: Densité d'états (*Density of states*).

TDOS: Densité d'états totale (*Total Density of states*).

PDOS : Densité d'états partielle (*Partial Density of states*).

Liste des figures

Liste des figures

Figure I-1: Classification périodique des éléments de Mendeleïev.	6
Figure I-2: La structure cubique à faces centrées de type NaCl montrant les sites octaédriques.	8
Figure I-3: Caractéristiques des nitrures des métaux de transition.	9
Figure I-4: Exemples typiques d'applications des nitrures des métaux de transition.	11
Figure I-5 : La morphologie de l'indentation des couches minces à ($x = 0$) pour (a) $Ta_xHf_{1-x}N$ et (b) $Mo_xHf_{1-x}N_y$ [27,28].	12
Figure I-6: La morphologie de l'indentation des couches minces à ($x=0.58$) pour (a) $Ta_xHf_{1-x}N$ et (b) $Mo_xHf_{1-x}N_y$ [27,28].	13
Figure II-1 : Système réel à plusieurs corps en interaction (a), système auxiliaire sans interaction de même densité (b).	23
Figure II-2: Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham.	27
Figure II-3 : Illustration schématique des différentes régions de la méthode EMT0. Les cercles gris foncé représentent les sphères dures (1), les cercles gris clair les sphères potentielles qui se chevauchent (2) et les zones blanches la région interstitielle (3).	30
Figure II-4: Illustration schématique de l'approche du milieu effectif pour les alliages aléatoires, l'image est basée sur la figure 5.1 de Réf [21].	31
Figure III-1: Les composantes du tenseur contraintes.	34
Figure IV-1: La structure des alliages $A_xB_{1-x}N$. Les atomes verts/ blancs sont des atomes des métaux de transitions et les atomes gris sont les atomes de nitrogène N. la partie verte/ blancs de la sphère atomique indiquent l'élément (A ou B) d'alliage et sa concentration x.	45
Figure IV-2: La variation de l'énergie en fonction du volume pour les alliages $Ta_xB_{1-x}N$ ($B = Ti$ et Zr) calculée par les approximations PBEsol et LAG.	48
Figure IV-3: La variation de la constante du réseau a (Å) en fonction de la composition (x) des alliages $Ta_xB_{1-x}N$ ($B = Ti$ et Zr) calculée par les approximations PBEsol et LAG.	52
Figure IV-4 : La variation du module de compressibilité B_0 (GPa) en fonction de la composition (x) des alliages $Ta_xB_{1-x}N$ ($B = Ti$ et Zr) calculée par les approximations PBEsol et LAG.	52
Figure IV-5: La variation des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} en fonction de concentration (x) des alliages $Ta_xTi_{1-x}N$ et $Ta_xZr_{1-x}N$ calculée par les deux approximation PBEsol et LAG.	58

Figure IV-6: La variation du module de Young (E) et du module de cisaillement (G) en fonction de concentration (x) des alliages $Ta_xB_{1-x}N$ ($B = Ti$ et Zr) calculée par les deux approximation PBEsol et LAG.	58
Figure IV-7: La variation du rapport de Pugh G/B et le coefficient de Poisson (ν) en fonction de concentration (x) des alliages $Ta_xB_{1-x}N$ ($B = Ti$ et Zr) calculée par les deux approximation PBEsol et LAG.	59
Figure IV-8: La corrélation entre $(C_{12} - C_{44})/B$ et G/B pour les alliages $Ta_xB_{1-x}N$ ($B = Ti$ et Zr) calculée par les deux approximation PBEsol et LAG.	59
Figure IV-9: Représentation 3D du module de Young (E) de l'alliage $Ta_xTi_{1-x}N$ ($x = 0, 0.5$ et 1) avec LAG et PBEsol.	61
Figure IV-10: Les projections en 2D du module de Young (E) sur les plans ($X=Y$), (XY), (XZ) et (YZ) de l'alliage $Ta_xTi_{1-x}N$ ($x = 0, 0.5$ et 1) avec LAG et PBEsol.	62
Figure IV-11: Représentation 3D du module de Young (E) de l'alliage $Ta_xZr_{1-x}N$ ($x = 0, 0.5$ et 1) avec LAG et PBEsol.	63
Figure IV-12: Les projections en 2D du module de Young (E) sur les plans ($X=Y$), (XY), (XZ) et (YZ) de l'alliage $Ta_xZr_{1-x}N$ ($x = 0, 0.5$ et 1) avec LAG et PBEsol.	64
Figure IV-13: La variation de la dureté H en fonction de concentration (x) pour les alliages $Ta_xB_{1-x}N$ ($B = Ti$ et Zr) avec des résultats expérimentaux de Réf [36].	65
Figure IV-14: Densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage $Ta_xTi_{1-x}N$	67
Figure IV-15: Densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage $Ta_xZr_{1-x}N$	67
Figure IV-16 : La variation de l'énergie en fonction du volume pour les alliages $A_xHf_{1-x}N$ ($A = Nb, Mo$ et Ta) calculée par les approximations PBEsol et LAG.	69
Figure IV-17: La variation de la constante du réseau a (Å) en fonction de la composition (x) des alliages $A_xHf_{1-x}N$ ($A = Nb$ et Mo) calculée par les approximations PBEsol et LAG.	74
Figure IV-18: La variation de la constante du réseau a (Å) en fonction de la composition (x) de l'alliage $Ta_xHf_{1-x}N$ calculée par les approximations PBEsol et LAG.	74
Figure IV-19: La variation du module de compressibilité B_0 (GPa) en fonction de la composition (x) des alliages $A_xHf_{1-x}N$ ($A = Nb, Mo$ et Ta) calculée par les approximations PBEsol et LAG.	74
Figure IV-20: La Variation des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} en fonction de concentration (x) des alliages $A_xHf_{1-x}N$ ($A = Nb, Mo$ et Ta) calculée par les deux approximation PBEsol et LAG.	80

Figure IV-21: La variation de module de Young (E) et du module de cisaillement (G) en fonction de concentration (x) des alliages $A_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ ($A = \text{Nb}, \text{Mo}$ et Ta) calculée par les deux approximation PBEsol et LAG.	80
Figure IV-22: La variation du rapport de Pugh G/B et du coefficient de Poisson (ν) en fonction de concentration (x) des alliages $A_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ ($A = \text{Nb}, \text{Mo}$ et Ta) calculée par les deux approximation PBEsol et LAG.	81
Figure IV-23: La corrélation entre $(C_{12} - C_{44})/B$ et G/B des alliages $A_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ ($A = \text{Nb}, \text{Mo}$ et Ta) calculée par les deux approximation PBEsol et LAG.	83
Figure IV-24: Représentation 3D du module de Young (E) de l'alliage $\text{Nb}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0, 0.5$ et 1) avec LAG et PBEsol.	84
Figure IV-25: Les projections en 2D du module de Young (E) sur les plans ($X=Y$), (XY), (XZ) et (YZ) de l'alliage $\text{Nb}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0, 0.5$ et 1) avec LAG et PBEsol.	85
Figure IV-26: Représentation 3D du module de Young (E) de l'alliage $\text{Mo}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0$ et 0.5) avec LAG et PBEsol.	86
Figure IV-27: Les projections en 2D du module de Young (E) sur les plans ($X=Y$), (XY), (XZ) et (YZ) de l'alliage $\text{Mo}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0$ et 0.5) avec LAG et PBEsol.	87
Figure IV-28: Représentation 3D du module de Young (E) de l'alliage $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0, 0.5$ et 1) avec LAG et PBEsol.	88
Figure IV-29: Les projections en 2D du module de Young (E) sur les plans ($X=Y$), (XY), (XZ) et (YZ) de l'alliage $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0, 0.5$ et 1) avec LAG et PBEsol.	89
Figure IV-30: La variation de la dureté H en fonction de concentration (x) des alliages $A_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ ($A = \text{Nb}, \text{Mo}$ et Ta) avec LAG et PBEsol.	90
Figure IV-31: Densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage $\text{Nb}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$	91
Figure IV-32: Densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage $\text{Mo}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$	91
Figure IV-33: Densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$	92

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I-1: Les trois différentes séries de métaux de transition.	5
Tableau I- 2: Différentes propriétés de métaux de transition [8–12].	7
Tableau I-3: Rapport des rayons atomiques Azote/Métal de quelques nitrures [11].	8
Tableau I-4: Propriétés physiques de nitrures des métaux de transition (TMN, TM = Ti, Zr, Nb, V, Hf et Ta) [11,15].....	10
Tableau III-1: Modèle de réduction de Voigt pour les indices dans $C_{\alpha\beta}$ et C_{ijkl}	36
Tableau IV-1: La configuration électronique des éléments A, B et N.....	44
Tableau IV-2: Les valeurs calculées des constantes du réseau (a) en Å de l'alliage $Ta_xTi_{1-x}N$	49
Tableau IV-3: Les valeurs calculées du module de compressibilité (B_0) en GPa et sa dérivée B'_0 de l'alliage $Ta_xTi_{1-x}N$ par les approximations PBEsol et LAG.	49
Tableau IV-4: Les valeurs calculées des constantes du réseau (a) en Å de l'alliage $Ta_xZr_{1-x}N$	50
Tableau IV-5: Les valeurs calculées du module de compressibilité (B_0) en GPa et sa dérivée B'_0 de l'alliage $Ta_xZr_{1-x}N$ par les approximations PBEsol et LAG.	50
Tableau IV-6: Le fit quadratique des paramètres de réseau et du module de compressibilité calculée par LAG et PBEsol pour les alliages $Ta_xB_{1-x}N$ (B = Ti et Zr).	52
Tableau IV-7: Les valeurs calculées par les deux approximations PBEsol et LAG des (C_{11} , C_{12} et C_{44}), (E), (G), (ν) et (A_z) de l'alliage $Ta_xTi_{1-x}N$ pour les concentrations (0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1.0).....	54
Tableau IV-8: Les valeurs calculées par les deux approximations PBEsol et LAG des (C_{11} , C_{12} et C_{44}), (E), (G), (ν) et (A_z) de l'alliage $Ta_xZr_{1-x}N$ pour les concentrations (0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1.0).....	55
Tableau IV-9: Les valeurs calculées des constantes du réseau (a) en Å de l'alliage $Nb_xHf_{1-x}N$	70
Tableau IV- 10: Les valeurs calculées du module de compressibilité (B_0) en GPa et sa dérivée B'_0 de l'alliage $Nb_xHf_{1-x}N$	70
Tableau IV-11: Valeurs calculées des constantes du réseau (a) en Å de l'alliage $Mo_xHf_{1-x}N$	71
Tableau IV-12: Les valeurs calculées du module de compressibilité (B_0) en GPa et sa dérivée B'_0 pour l'alliage $Mo_xHf_{1-x}N$	71

Tableau IV-13: Les valeurs calculées des constantes du réseau (a) en Å de l'alliage $Ta_xHf_{1-x}N$.	72
Tableau IV-14: Valeurs calculées du module de compressibilité (B_0) en GPa et sa dérivée B'_0 de l'alliage $Ta_xHf_{1-x}N$.	72
Tableau IV-15: Le fit quadratique des paramètres de réseau et du module de compressibilité calculée par LAG et PBEsol pour les alliages $A_xHf_{1-x}N$ ($A = Nb, Mo$ et Ta).	73
Tableau IV-16: Les valeurs calculées par les deux approximations PBEsol et LAG des (C_{11} , C_{12} et C_{44}), (E), (G), (ν) et A_z de l'alliage $Nb_xHf_{1-x}N$ pour les concentrations (0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1).	76
Tableau IV-17: Les valeurs calculées par les deux approximations PBEsol et LAG des (C_{11} , C_{12} et C_{44}), (E), (G), (ν) et A_z de l'alliage $Mo_xHf_{1-x}N$ pour les concentrations (0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1).	77
Tableau IV-18: Les valeurs calculées par les deux approximations PBEsol et LAG des (C_{11} , C_{12} et C_{44}), (E), (G), (ν) et A_z de l'alliage $Ta_xHf_{1-x}N$ pour les concentrations (0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1).	78

Introduction

Générale

Introduction générale

Les nitrures des métaux de transition (TMN) constituent une famille de matériaux intéressants pour les applications technologiques avancées, en raison de leur large variété de propriétés physiques exceptionnelles. Notamment une dureté élevée, bonne conductivité électrique et thermique, la résistance à la corrosion, des températures de fusion élevées (caractère réfractaire), résistance à l'usure et bonne inertie chimique [1–6]. Ils ont été utilisés dans une variété d'applications technologiques, telles que les outils de coupe [7,8] des matériaux appropriés pour les implants orthopédiques [9,10]. Ils sont actuellement considérés comme des matériaux prometteurs pour la plasmoniques [11–15], le stockage et la conversion d'énergie [16].

Malheureusement, les céramiques dures sont intrinsèquement fragiles. Ce problème limite leur utilisation potentielle dans la plupart des applications, car les conditions d'utilisation normalement difficiles provoquent la création et la propagation de microfissures dans la surface du couche mince, ce qui entraîne le détachement des revêtements et laisse les outils sans protection. Pour être efficaces, les revêtements de protection doivent être à la fois d'une grande dureté et d'une grande ductilité. La ductilité fait partie de la capacité d'un matériau à résister des contraintes élevées en absorbant l'énergie mécanique par déformation plastique. La combinaison d'une dureté et de la ductilité permet d'obtenir une ténacité élevée.

Pour surmonter ce problème de fragilité, les propriétés de ces composés pourraient être améliorées en les dopant avec un ou plusieurs éléments de métaux de transition pour former des alliages avec des propriétés mécaniques améliorées. Cette stratégie vise à améliorer la ductilité du matériau tout en conservant sa dureté élevée, ce qui le rend plus résistant aux ruptures fragiles sous de fortes charges mécaniques.

Aujourd'hui, lorsque nous parlons de matériaux, nous considérons également leur multifonctionnalité pour les applications de la prochaine génération, basée sur toutes les nouvelles technologies. Les outils modernes et les dispositifs électroniques, y compris les revêtements de surface et les composants électriques, dépendent largement des propriétés des matériaux à l'échelle nanométrique ou atomique pour fonctionner de manière efficace. C'est pourquoi les calculs de premiers principes (*ab initio*) sont fréquemment utilisés avant les expériences, qui sont beaucoup plus coûteuses et prennent beaucoup de temps. Par conséquent, les théoriciens sont encouragés à utiliser de puissantes méthodes de simulation numérique de premier principe non seulement pour étudier les matériaux numériquement mais aussi de

simuler des matériaux non encore développés, afin d'améliorer leurs performances, de prédire leurs propriétés physiques et d'expliquer de nouveaux phénomènes.

Afin de mieux comprendre l'origine de fragilité des nitrures de métaux de transition, d'évaluer l'impact du dopage sur leurs propriétés et explorer leur potentiel pour surmonter les limitations actuelles et ouvrir de nouvelles possibilités pour des applications technologiques avancées. Des calculs de premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [17,18] ont été effectués pour étudier les propriétés structurales, élastiques et électroniques des alliages ternaires de nitrure des métaux de transition $A_xB_{1-x}N$ (A et B sont des éléments de métaux de transition) dans la structure NaCl pour ($0 \leq x \leq 1$) en utilisant la méthode des orbitales muffin-tin exactes (EMTO) en combinaison avec l'approximation du potentiel cohérent (CPA) [19–22]. Ce manuscrit est composé de quatre chapitres, précédés d'une introduction générale. Le premier chapitre est consacré à la présentation des généralités sur les nitrures des métaux de transition. Dans le deuxième chapitre nous présentons la DFT, ainsi que les méthodes EMTO et la CPA utilisées dans cette étude. Le troisième chapitre est consacré à la présentation des généralités sur les propriétés élastiques. Dans le dernier chapitre les résultats obtenus de notre travail telles que les propriétés de l'état fondamental (paramètres du réseau, module de compressibilité, etc.), constantes élastiques, modules élastiques (module de Young, module de cisaillement) et la densité d'états sont présentés et comparés avec d'autres données théoriques et expérimentales disponibles. Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus.

Références

- [1] M. Zhang, K. Cheng, H. Yan, Q. Wei, and B. Zheng, *Sci. Rep.* **6**, 36911 (2016).
- [2] P. H. M. Böttger, L. Braginsky, V. Shklover, E. Lewin, J. Patscheider, D. G. Cahill, and M. Sobiech, *J. Appl. Phys.* **116**, 013507 (2014).
- [3] Y. Zou, X. Wang, T. Chen, X. Li, X. Qi, D. Welch, P. Zhu, B. Liu, T. Cui, and B. Li, *Sci. Rep.* **5**, 10811 (2015).
- [4] O. Knotek, M. Böhmer, and T. Leyendecker, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **4**, 2695 (1986).
- [5] Y. X. Xu, H. Riedl, D. Holec, L. Chen, Y. Du, and P. H. Mayrhofer, *Surf. Coat. Technol.* **324**, 48 (2017).
- [6] N. P. Breznay, M. Tendulkar, L. Zhang, S.-C. Lee, and A. Kapitulnik, *Phys. Rev. B* **96**, 134522 (2017).
- [7] A. Hörling, L. Hultman, M. Odén, J. Sjöln, and L. Karlsson, *Surf. Coat. Technol.* **191**, 384 (2005).
- [8] B. F. Coll, P. Sathrum, R. Fontana, J. P. Peyre, D. Duchateau, and M. Benmalek, *Surf. Coat. Technol.* **52**, 57 (1992).
- [9] S. Pisanec, *Acta Mater.* **52**, 1237 (2004).
- [10] A. T. V.V., V. I. Chukwuike, D. V. Shtansky, and B. Subramanian, *Surf. Coat. Technol.* **410**, 126968 (2021).
- [11] P. Patsalas, N. Kalfagiannis, and S. Kassavetis, *Materials* **8**, 3128 (2015).
- [12] C. Metaxa, S. Kassavetis, J. F. Pierson, D. Gall, and P. Patsalas, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 10825 (2017).
- [13] S. Kassavetis, D. V. Bellas, G. Abadias, E. Lidorikis, and P. Patsalas, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 263110 (2016).
- [14] P. Patsalas, N. Kalfagiannis, S. Kassavetis, G. Abadias, D. V. Bellas, Ch. Lekka, and E. Lidorikis, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **123**, 1 (2018).
- [15] U. Mahajan, M. Dhonde, K. Sahu, P. Ghosh, and P. M. Shirage, *Mater. Adv.* **5**, 846 (2024).
- [16] Y. Zhong, X. Xia, F. Shi, J. Zhan, J. Tu, and H. J. Fan, *Adv. Sci.* **3**, 1500286 (2016).
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [18] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [19] L. Vitos, *Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers: The EMTO Method and Applications* (Springer, London, 2007).

- [20] L. Vitos, H. L. Skriver, B. Johansson, and J. Koll, Comput. Mater. Sci. (2000).
- [21] L. Vitos, Phys. Rev. B **64**, 014107 (2001).
- [22] P. Soven, Phys. Rev. **156**, 809 (1967).

Chapitre I

Généralité : Nitrures des métaux de transition

I-1. Introduction :

Les nitrures des métaux de transition, généralement appelés métaux durs réfractaires, possèdent une combinaison inhabituelle de propriétés physiques et chimiques [1] ce qui les rend intéressants d'un point de vue scientifique et technologique. Ce chapitre traite l'état de l'art des métaux de transition, de leurs nitrures, des nombreuses caractéristiques exceptionnelles liées à l'insertion d'azote et à leurs multiples applications, ainsi que du problème de la fragilité et de la méthode de résolution de ce problème.

I-2. Métaux de transition :

I-2.1. Définition :

Les métaux de transition sont des éléments du bloc d (occupent la région centrale du tableau de Mendeleïev) et ont des orbitales (d) partiellement remplies. En d'autres termes, ils possèdent des électrons d-1 à d-9. Les métaux d-10, à savoir Zn, Cd et Hg, ont des orbitales d complètement remplies. Cependant, ils sont également considérés comme des métaux de transition car ils ont des propriétés similaires à celles des métaux de transition [2]. ils s'étendent sur trois séries, de Sc à Zn (série 3d), de Y à Cd (série 4d), et de La à 5d Hg (série 5d) [3]. La notation 3d, 4d ou 5d indique la configuration électronique externe des atomes neutres [4]. ils sont utilisées comme agents colorants dans l'industrie du verre depuis de nombreuses années. Leurs couleurs proviennent de transitions intra configurationnelles au sein de l'orbite d [5].

Tableau I-1: Les trois différentes séries de métaux de transition.

Série1	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Série2	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Série3	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

I-2.2. Propriétés des métaux de transition :

- Une grande densité et une température de fusion élevée, à l'exception des éléments du groupe 12, qui présente au contraire un point de fusion assez bas. Ainsi, le mercure est liquide a des températures au-dessus de -38.9 °C [6].
- Ils ont une rigidité bien supérieure à celle des métaux des groupes 1 et 2.
- Il s'agit de conducteurs thermiques et électriques performants.

- Ils présentent plusieurs états d'oxydation.
- Les métaux de transition sont malléables et ductiles (facilement courbés).

I-3. L'azote :

L'azote est le premier élément du groupe 15 du tableau périodique, il est un gaz inflammable présent dans l'air sous forme diatomique N_2 . Il constitue environ 75.5 % en masse ou 78.06 % en volume de l'atmosphère. [7]. Il se trouve dans des substances employées dans le secteur industriel :

- L'ammoniac (NH_3) est utilisé dans de nombreuses applications, telles que la production d'explosifs.
- Les nitrates jouent un rôle crucial dans la fabrication d'engrais utilisés dans l'agriculture.
- L'azote liquide offre la possibilité d'atteindre des températures extrêmement basses, ce qui permet de maintenir des cellules dans des laboratoires de recherche, par exemple.

La figure (I-1) présente le tableau périodique (tableau de Mendeleïev), où les métaux de transition (MT) et l'azote (N) sont mis en évidence.

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

Figure I-1: Classification périodique des éléments de Mendeleïev.

Tableau I- 2: Différentes propriétés de métaux de transition [8–12].

Éléments	Z	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	État d'oxydation	Couleur	Densité (g/cm ³)	Structure
Titane (Ti)	22	1660	3287	Ti ³⁺ /Ti ²⁺	Violet/marron	4.54	hcp
Vanadium (V)	23	1890	3407	V ⁴⁺ /V ⁵⁺	Vert/bleu à gris	6.11	bcc
Chrome (Cr)	25	1865	—	Cr ⁶⁺ /Cr ³⁺	Jaune/vert	7.20	bcc
Le fer (Fe)	26	1538	2862	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Vert/Jaune	7.87	bcc
Cuivre (Cu)	29	1083	—	Cu ²⁺ /Cu ⁺	Bleu/ rouge	8.9	fcc
Zircone (Zr)	40	1850	4371	—	—	6.51	hcp
Niobium (Nb)	41	2468	4744	—	—	8.56	bcc
Molybdène (Mo)	42	2620	4639	—	—	10.22	bcc
Hafnium (Hf)	72	2230	4603	—	—	13.36	hcp
Tantale (Ta)	73	2996	5458	—	—	16.6	bcc

I-4. Les nitrures des métaux de transition :

Les nitrures des métaux de transition (TMN) sont un type de matériau qui présente un mélange inhabituel de propriétés physiques exceptionnelles [1]. Les composés de cette famille sont constitués d'atomes d'azote qui occupent les sites interstitiels du métal de base (métaux de transition).

I-4.1. La structure des nitrures des métaux de transition :

Gunnar Hägg a démontré dans les années 1930 que les nitrures pouvaient être définis comme des atomes de métal empilés de manière sphérique avec des atomes N plus petits dans des interstices octaédriques ou tétraédriques [13]. En utilisant les données de diffraction des rayons x et en prenant en considération le rapport des rayons atomiques R_N/R_M entre le non-métal (N) et le métal (M), Hägg a empiriquement identifié une tendance à la complexité des structures cristallines des nitrures. D'après la règle de stabilité de Hägg établie en 1931 [13], la composition d'un composé non-métal/métal sera simple ou plus complexe en fonction du

rapport des rayons atomiques. Si le rapport R_N/R_M est entre 0.59_0.41, des structures simples peuvent être formées.

La majorité des nitrures des métaux de transition sont cristallisés dans une structure cubique à faces centrées de type NaCl (B1), qui consiste en deux sous-réseaux CFC de métal et d'azote, de sorte que chaque atome du métal est coordonné de manière octaédrique à 6 atomes de N voisins les plus proches. Selon la figure (I-2), on peut observer la structure cubique à faces centrées de type NaCl pour les nitrures des métaux de transition, ainsi que les cites octaédriques.

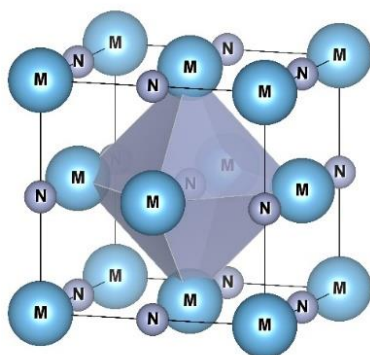


Figure I-2: La structure cubique à faces centrées de type NaCl montrant les cites octaédriques.

Tableau I-3: Rapport des rayons atomiques Azote/Métal de quelques nitrures [11].

Group IV		Groupe V		Groupe VI	
Nitrure	R_N/R_M	Nitrure	R_N/R_M	Nitrure	R_N/R_M
TiN	0.504	VN	0.553	CrN	0.584
ZrN	0.463	NbN	0.508	MoN	0.534
HfN	0.467	TaN	0.508	WN	0.531

I-4.2. Propriétés des nitrures des métaux de transition :

Les nitrures des métaux de transition présentent des caractéristiques à la fois similaires aux métaux et aux céramiques, ce qui en fait une classe de matériaux spécifique.

Céramiques réfractaires : Les températures de fusion de cette classe sont assez élevées, peuvent atteindre plus de 3000°C [14]. Notons que les nitrures des métaux de transition ont

également des températures d'ébullition toujours élevées. Les nitrures sont régulièrement classés dans la catégorie des céramiques réfractaires en raison de leur caractère réfractaire.

Dureté et supraconductivité : Cette catégorie de matériaux présente également une grande dureté et une bonne résistance à l'usure. En outre, certains composés de cette famille présentent des caractéristiques supraconductrices très intéressantes. Cela est particulièrement vrai pour les nitrures de molybdène, notamment pour la phase δ -MoN, qui a une température critique de 12 K [14,15].

Liaisons mixtes : Ils ont des systèmes de liaison électronique complexes, il s'agit d'un ensemble de liaisons covalentes et de liaisons ionique.

Haute conductivité : Comme les métaux, ils ont une conductivité thermique et électrique élevée [11].

Résistance à l'oxydation : Les nitrures des métaux de transition résistent mieux à l'oxydation et à la corrosion [16,17].

Alliages colorés : Leurs alliages sont souvent colorés par exemple le nitrure de titane (TiN_x) change de couleur en fonction de la concentration d'azote [11].

Stabilité chimique élevée : Ils présentent une grande stabilité chimique, ils ne sont pas facilement atteints par les acides dilués [18].

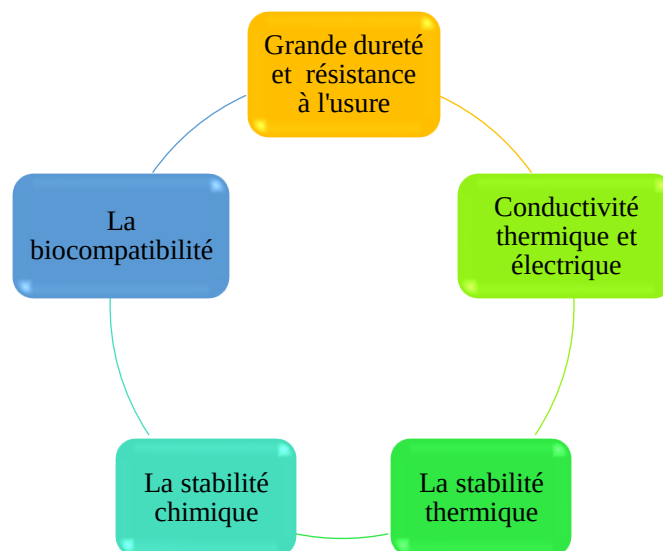


Figure I-3: Caractéristiques des nitrures des métaux de transition.

Tableau I-4: Propriétés physiques de nitrures des métaux de transition (TMN, TM = Ti, Zr, Nb, V, Hf et Ta) [11,15].

Nitrure	TiN	ZrN	NbN	VN	HfN	TaN
Densité (g/cm ³)	5.40	7.32	7.3	6.8	13.8	14.3
Point de fusion (°C)	2950	2980	Près de 2400	2177	3387	3093
Conductivité thermique à 20 °C (W/m.k)	19.2	20.5	3.76	11.3	21.7	8.79
Dureté (GPa)	18-22	15.8	13.3	14.2	16.3	11
Couleur	Jaune doré	Jaune clair	Gris foncé	Marron	Jaune foncé	Gris jaunâtre
La température de transition supra (K)	4.86	9.05	14.7	7.5	—	—

I-4.3. Les applications technologiques :

Après une brève description des principales caractéristiques des nitrures des métaux de transition, voici un bref résumé de leurs utilisations technologiques.

Matériaux pour protection industrielle : La résistance des nitrures à des températures élevées et aux environnements corrosifs permet d'éviter les ruptures et de garantir les performances d'un appareil. Ainsi, ces matériaux sont idéaux pour être employés dans le domaine du traitement de surface comme couches de protection pour des outils, notamment des outils de coupe, des éléments structurels dans les véhicules automobiles et aérospatiaux. De manière plus générale, ils constituent d'excellents revêtements de protection [19].

Excellentes électrodes pour stockage d'énergie électrochimique (EES) : les nitrures sont également d'excellents matériaux électrodes pour de nombreux dispositifs électrochimiques de stockage d'énergie, tels que les batteries rechargeables, en raison de leur structure électronique unique, leur grande conductivité et de leur grande densité d'énergie volumétrique, ainsi que de leur activité électro-catalytique élevée [20].

Électrocatalyseurs pour hydrogène : Ils ont été reconnus comme des électro catalyseurs de l'évolution de l'hydrogène de qualité supérieure, ce qui les rend prometteurs en tant que Co-catalyseurs alternatifs pour la production d'hydrogène photo catalytique [21].

Matériaux plasmoniques prometteurs : Ils sont devenus des matériaux plasmoniques alternatifs prometteurs [22].

Matériaux supraconducteurs : L'excellente stabilité thermodynamique des nitrures des métaux de transition réfractaires en fait les premiers véritables métaux et supraconducteurs épitaxiés sur lesquels on peut faire des couches épitaxiées de semi-conducteurs de qualité industrielle sans altération de leurs propriétés [23].

Matériaux biocompatibles : Leurs alliages sont devenus l'un des matériaux les plus utilisés dans la fabrication de biomatériaux pour les implants orthopédiques en raison de leur biocompatibilité élevée et de leurs excellentes propriétés mécaniques [17,24].

Revêtements décoratifs : Les revêtements de nitrure réfractaire sont largement utilisés dans les applications décoratives sur les bijoux, les lunettes et les produits similaires. Ils sont disponibles dans des teintes attrayantes tels que l'or (TiN) et le gris métallique ou le charbon de bois (CrN, TaN). Ils offrent une surface durable, résistante à la transpiration et moins coûteuse dans le cas de l'or. Ils sont généralement appliqués par pulvérisation cathodique, tandis que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est plus rarement utilisé [11].

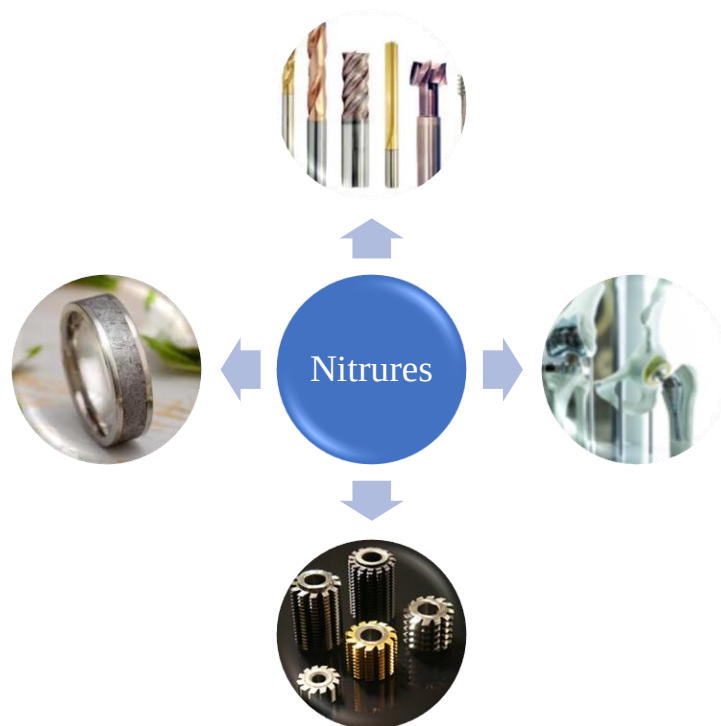


Figure I-4: Exemples typiques d'applications des nitrures des métaux de transition.

I-5. Origine électronique de la dureté des nitrures des métaux de transition :

L'augmentation inhabituelle de la dureté dans les nitrures des métaux de transition provient d'une liaison particulière d'états, de liaison σ entre les orbitales p non métalliques et les orbitales d métalliques qui peuvent fortement résister aux contraintes de cisaillement [25].

I-6. Le problème de la fragilité :

Le terme « fragilité » désigne la tendance d'un matériau à se fracturer sous l'effet d'une contrainte, mais à se déformer légèrement avant de se rompre. Les matériaux fragiles ont une forte résistance à la compression, une faible résistance à la traction, une faible déformation et une faible capacité à résister aux chocs et aux vibrations de la charge [26].

Les nitrures des métaux de transition peuvent subir des fractures sous de fortes charges mécaniques en raison de leur fragilité, par exemple les revêtements à dureté élevée peuvent se fissurer lorsqu'ils sont soumis à des conditions de travail difficiles, car une dureté élevée s'accompagne généralement d'une fragilité donc les revêtements de protection perdent leur efficacité lorsqu'ils se fissurent.

La figure I-5 montre un exemple de revêtement dur avec des fissures concernant les nitrures des métaux de transition $Ta_xHf_{1-x}N$ et $Mo_xHf_{1-x}N_y$ à ($x = 0$) [27,28].

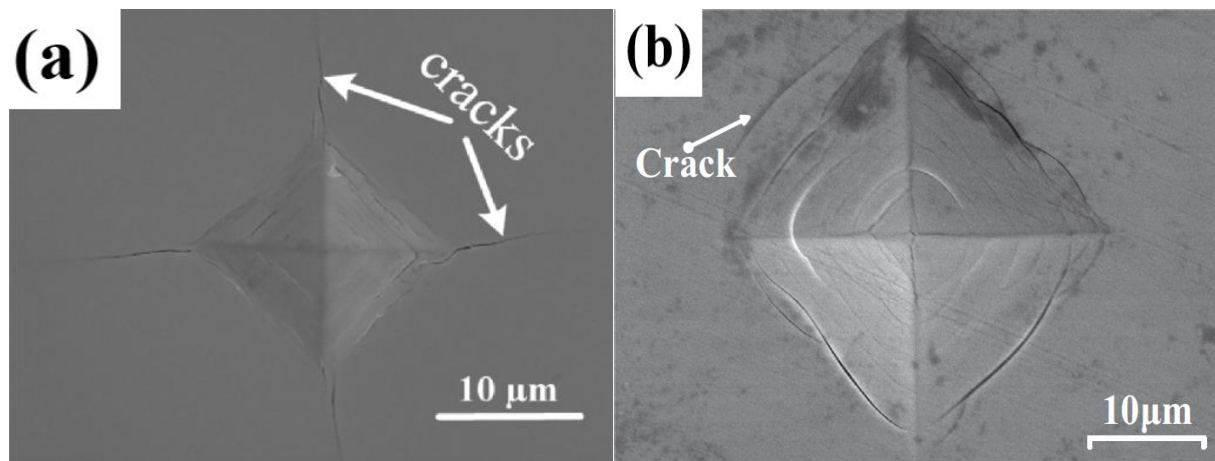


Figure I-5 : La morphologie de l'indentation des couches minces à ($x = 0$) pour (a) $Ta_xHf_{1-x}N$ et (b) $Mo_xHf_{1-x}N_y$ [27,28].

I-7. Amélioration de la ténacité des alliages TMN :

La ténacité, généralement appelée résistance aux chocs, est la capacité d'un matériau à absorber une grande quantité d'énergie et à se déformer de manière considérable sans se rompre

lorsqu'il est soumis à une contrainte ou à une sollicitation dynamique [26]. L'acier de construction est un exemple de matériau résistant qui présente une résistance élevée à la traction et à la compression ainsi qu'une déformation considérable. En d'autres termes c'est la capacité d'un matériau à se déformer plastiquement sous l'effet d'une contrainte sans se rompre.

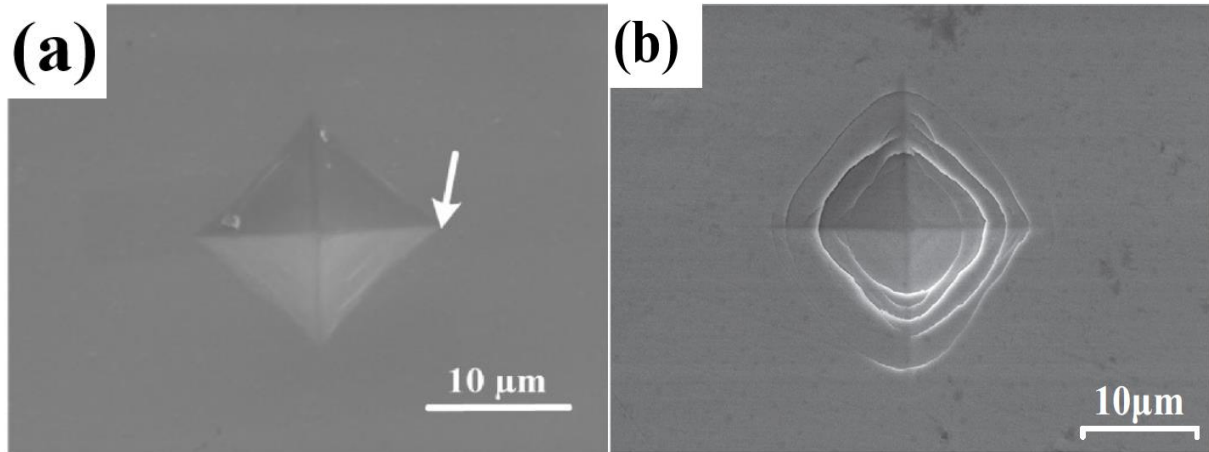


Figure I-6: La morphologie de l'indentation des couches minces à ($x=0.58$) pour (a) $Ta_xHf_{1-x}N$ et (b) $Mo_xHf_{1-x}N_y$ [27,28].

Pour résoudre le problème de fragilité des nitrures de métaux de transition, les nitrures binaires pourraient être améliorés en les dopant avec un ou plusieurs éléments de métaux de transition pour former des alliages à composantes multiples (ternaires, quaternaires, alliages à haute entropie, etc.) aux propriétés mécaniques améliorées. Cette stratégie vise à accroître la ténacité et la ductilité du matériau tout en maintenant sa dureté élevée, ce qui le rend plus résistant à la rupture fragile sous de fortes charges mécaniques, parmi les exemples figurent les revêtements de $Ta_xHf_{1-x}N$ et $Mo_xHf_{1-x}N_y$ à ($x = 0.58$) [27,28] comme montre la figure (I-6).

Références

- [1] Y. Zou, X. Wang, T. Chen, X. Li, X. Qi, D. Welch, P. Zhu, B. Liu, T. Cui, and B. Li, *Sci. Rep.* **5**, 10811 (2015).
- [2] K. Sridharan, in *Spectral Methods in Transition Metal Complexes* (Elsevier, 2016), pp. 1–12.
- [3] A. Manchon and A. Belabbes, in *Solid State Physics*, Vol. 68 (Elsevier, 2017), pp. 1–89.
- [4] J. L. Benton, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (Elsevier, 2001), pp. 9403–9409.
- [5] R. Reisfeld, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (Elsevier, 2001), pp. 6472–6477.
- [6] L. J. Norrby, *J. Chem. Educ.* **68**, 110 (1991).
- [7] W. E. Luttrell, *J. Chem. Health Saf.* **22**, 32 (2015).
- [8] K.-H. Young, S. Chang, and X. Lin, *Batteries* **3**, 27 (2017).
- [9] D. Ologunagba and S. Kattel, *Energies* **13**, 2182 (2020).
- [10] P. Söderlind, R. Ahuja, O. Eriksson, J. M. Wills, and B. Johansson, *Phys. Rev. B* **50**, 5918 (1994).
- [11] H. O. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications* (William Andrew, 1996).
- [12] R. Abd-Allah, *Mediterr. Archaeol. Archaeom.* **9**, 37 (2009).
- [13] G. Hägg, *Z Phys Chem* **12**, 33 (1931).
- [14] E. G. Gillan and R. B. Kaner, *Inorg. Chem.* **33**, 5693 (1994).
- [15] B. T. Matthias and J. K. Hulm, *Phys. Rev.* **87**, 799 (1952).
- [16] Y. X. Xu, H. Riedl, D. Holec, L. Chen, Y. Du, and P. H. Mayrhofer, *Surf. Coat. Technol.* **324**, 48 (2017).
- [17] S. Piscanec, *Acta Mater.* **52**, 1237 (2004).
- [18] W. Lengauer, in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, edited by R. A. Scott, 2nd ed. (Wiley, 2015), pp. 1–24.
- [19] F. Lévy, P. Hones, P. Schmid, R. Sanjinés, M. Diserens, and C. Wiemer, *Surf. Coat. Technol.* **120**, 284 (1999).
- [20] B. Gao, X. Li, K. Ding, C. Huang, Q. Li, P. K. Chu, and K. Huo, *J. Mater. Chem. A* **7**, 14 (2019).
- [21] W. Qi, S. Liu, F. Li, H. Jiang, Z. Cheng, S. Zhao, and M. Yang, *Catal. Sci. Technol.* **9**, 2571 (2019).

- [22] Y. Ran, H. Lu, S. Zhao, L. Jia, Y. Li, Z. Jiang, and Z. Wang, *Surf. Coat. Technol.* **359**, 258 (2019).
- [23] D. J. Meyer, D. S. Katzer, M. T. Hardy, N. Nepal, and B. P. Downey, in *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 102 (Elsevier, 2019), pp. 435–465.
- [24] R. Li, Y. Qin, G. Liu, C. Zhang, H. Liang, Y. Qing, Y. Zhang, and K. Zhang, *RSC Adv.* **7**, 55408 (2017).
- [25] S.-H. Jhi, J. Ihm, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Nature* **399**, 132 (1999).
- [26] In *Building Materials in Civil Engineering* (Elsevier, 2011), pp. 7–423.
- [27] X. Zhao, H. Li, J. Li, J. Hu, J. Huang, J. Kong, Q. Wu, Y. Shi, and D. Xiong, *Surf. Coat. Technol.* **403**, 126412 (2020).
- [28] H. Li, J. Li, Z. Liu, J. Huang, J. Kong, and D. Xiong, *Surf. Coat. Technol.* **375**, 589 (2019).

Chapitre II

Méthodologie

II-1. Introduction :

Les calculs de premier principe (ab initio) permettent de prédire le comportement d'un matériau en se basant sur des considérations de mécanique quantique sans nécessiter de connaissance expérimentale des propriétés fondamentales du matériau. Les calculs de structure électronique sont devenus un outil très utile dans le domaine de la science computationnelle des matériaux. De nombreuses propriétés physiques ou chimiques des matériaux peuvent être prédites directement à partir des solutions des équations fondamentales de la mécanique quantique pour les électrons.

Une méthode de calcul de la structure électronique de systèmes à plusieurs particules est la théorie de la fonctionnelle de la densité « *Density Functional Theory* » (DFT) [1,2], qui fait partie des méthodes ab initio. L'idée principale de cette théorie est de remplacer un problème multiélectronique par un problème à un seul électron. Par conséquent, la complexité consistant à calculer la fonction d'onde multiélectronique est remplacée par une tâche beaucoup plus simple consistant à calculer la densité électronique. Ce remplacement permet d'obtenir des procédures efficaces qui peuvent être codées et exécutées sur les ordinateurs existants. Toutes les propriétés du système à l'état fondamental sont considérées comme des fonctions de densité.

Dans ce chapitre nous allons rappeler la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et la mise en œuvre est faite par le code EMTO-CPA.

II-2. Equation de Schrödinger :

Les solides sont constitués de nombreux noyaux chargés positivement et d'électrons chargés négativement [3] et les interactions entre ces particules déterminent la plupart des propriétés des matériaux. En résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps à plusieurs particules pour les solides qui a été établie par Erwin Schrödinger en 1926 [4], nous pouvons décrire les phénomènes électroniques, magnétiques, mécaniques et optiques des matériaux solides.

L'équation de Schrödinger indépendante du temps est la suivante :

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (\text{II-01})$$

Tels que :

H : L'hamiltonien du système.

Ψ : Une fonction de toutes les coordonnées nucléaires et électroniques.

E : L'énergie du système décrit par Ψ .

L'hamiltonien du système s'écrit, dans le cas d'un système d'électrons et de noyaux, comme suit :

$$H = T_e + T_n + V_{e-n} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{II-02})$$

Les deux premiers termes ($T_n + T_e$) représentent l'énergie cinétique des noyaux de mass M_n et des électrons de mass m_e , respectivement. (V_{e-n}) est l'interaction de Coulomb entre les électrons et les noyaux, tandis que les deux autres termes représentent respectivement les interactions électron-électron et noyau-noyau. Les expressions correspondantes sont :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta_i}{m_e} \quad (\text{II-03})$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{\Delta_k}{M_n} \quad (\text{II-04})$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-05})$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k \neq l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (\text{II-06})$$

$$V_{e-n} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,k} \frac{e^2 Z_k}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{II-07})$$

Où

$(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$: La position de l'électron i et l'électron j , respectivement.

$(\vec{R}_k, \vec{R}_l)$: La position du noyau k et le noyau l , respectivement.

m_e : La masse d'électron.

M_n : La masse du noyau.

e : La charge d'électron.

Z_k, Z_l : Les nombres atomiques des noyaux k et l , respectivement.

Ainsi, l'hamiltonien peut être écrit de la manière suivante :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta_i}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{\Delta_k}{M_n} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,k} \frac{e^2 Z_k}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k \neq l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (\text{II-08})$$

L'équation de Schrödinger n'est en général résoluble analytiquement que pour un seul atome d'hydrogène, alors qu'un matériau solide d'un volume de 1cm^3 constitué de l'ordre de 10^{23} atomes, avec un ou plusieurs électrons de valence chacun, où chaque électron a donc 4 degrés de liberté (3 coordonnées spatiales et spin). Cela donne une fonction d'onde avec beaucoup trop de variables pour être résolue exactement et des approximations sont donc indispensables pour simplifier la tâche. Les trois niveaux principaux de simplification généralement utilisés sont :

- L'approximation de Born Oppenheimer (1^{er} niveau).
- L'approximation de Hartree Fock ou le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) (2^{ème} niveau).
- Les approximations inhérentes à la résolution des équations (3^{ème} niveau).

II-3. L'approximation de Born Oppenheimer [B-O] :

Pour simplifier le problème, Born et Oppenheimer ont proposé de considérer les noyaux qui composent le système considéré comme des particules immobiles "gelées" pour les électrons [5]. Comme les masses des noyaux sont beaucoup plus grandes que celles des électrons ($M_n \gg m_e$), ce qui fait que la vitesse des noyaux est faible par rapport à celle des électrons ($V_n \ll V_e$). Par conséquent, les noyaux sont considérés comme fixes cela signifie que le deuxième terme de l'équation (II-02) disparaît, le terme d'énergie d'interaction noyaux-noyaux V_{n-n} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

Seul le mouvement des électrons est pris en compte. Donc, l'hamiltonien des électrons est donné comme suit :

$$H_e = T_e + V_{e-n} + V_{e-e} \quad (\text{II-09})$$

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,k} \frac{e^2 Z_k}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-10})$$

Alors que l'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme :

$$(T_e + V_{e-n} + V_{e-e})\Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II-11})$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,k} \frac{e^2 Z_k}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II-12})$$

Une fois l'équation de Schrödinger (II-12) résolue, l'énergie d'interaction noyau-noyau est ajoutée à l'énergie électronique totale E. Bien que cette approximation simplifie quelque peu le problème, le nombre de variables dans l'équation est encore beaucoup trop grand pour qu'une solution numérique soit possible.

II-4. L'approximation de Hartree-Fock [H-F] :

Dans l'équation (II-12), la fonction d'onde électronique dépend des coordonnées spatiales des électrons. Si nous supposons que les particules du système n'interagissent pas, les fonctions d'onde individuelles des électrons peuvent être exprimées par :

$$\Psi\{\vec{r}_i\} = \Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2)\Psi_3(\vec{r}_3) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{II-13})$$

$$\Psi(\vec{r}_i) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II-14})$$

Cette approche a été proposée à l'origine par Hartree en 1928 [6]. Elle conduit au schéma de Hartree, qui est l'approximation la plus simple de la fonction d'onde complète. Cependant l'approximation de Hartree ne peut pas rendre compte de l'antisymétrie de la fonction d'onde a plusieurs fermions, du fait de leurs nature indiscernable. Cela signifie que la description de l'équation (II-13) est incomplète.

La théorie Hartree-Fock [7,8] est une approximation fréquemment utilisée de l'équation de Schrödinger. Cette théorie intègre la nature fermionique des électrons. La fonction d'onde

de Hartree-Fock, qui est construite à partir des fonctions d'un électron, peut être traitée comme un déterminant de Slater unique d'électrons indépendants qui satisfait à la règle d'antisymétrie [9].

$$\Psi(\vec{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \Psi_N(\vec{r}_1) \\ \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \Psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(\vec{r}_N) & \Psi_2(\vec{r}_N) & \cdots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-15})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: Le facteur de normalisation de cette fonction d'onde.

Le déterminant de Slater change de signe lorsque l'on intervertit les coordonnées de deux électrons arbitraires conformément au principe de Pauli. La fonction d'onde Hartree-Fock à un électron est la solution de l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta_i}{m_e} + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \right\} \Psi_i(\vec{r}) = E \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-16})$$

$V_x(\vec{r})$: Le terme "échange" décrivant les effets de l'échange entre les électrons.

$V_H(\vec{r})$: Le potentiel de Hartree exprimant le champ de Coulomb créé par la densité électronique.

L'un des facteurs limitants de l'approximation Hartree-Fock est le coût de calcul, car elle prend en compte les corrélations électron-électron d'ordre supérieur.

II-5. La théorie de la fonctionnelle de la densité [DFT] :

Pour les systèmes à plusieurs électrons, il est trop compliqué de résoudre l'équation de Schrödinger à N électrons, Eq (II-16), de manière pratique. C'est pourquoi il existe une longue histoire de méthodes qui tentent de contourner ce problème. Parmi elles, la plus importante est la méthode proposée par Thomas [10] et Fermi [11] en 1927. Bien que cette méthode ne soit pas suffisamment précise pour les calculs de structure électronique actuels, l'idée de remplacer la description complexe de la fonction d'onde à N électrons par une description beaucoup plus simple basée sur la densité, qui a eu un impact majeur sur le développement de la DFT. Thomas et Fermi ont tous deux négligé les effets d'échange et de corrélation. Cependant, leur théorie a été étendue par Dirac [12] en 1930, qui a formulé l'approximation de la densité locale pour l'énergie d'échange. Néanmoins, la théorie de Thomas-Fermi-Dirac reste assez imprécise pour la plupart des applications. La plus grande source d'erreur provenant la représentation de

l'énergie cinétique, suivie par les erreurs dans l'énergie d'échange et par la négligence totale de la corrélation des électrons.

En 1964, Inspirés par la théorie de Thomas-Fermi-Dirac, Hohenberg et Kohn ont présenté les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité [1]. Ces deux théorèmes constituent le concept fondamental de la DFT. Contrairement à la théorie de Hartree-Fock, la fonction d'onde de la DFT est reposée sur la densité de l'état fondamental $\rho(r)$. Théoriquement, l'énergie et la densité de l'état fondamental correspondant peuvent être déterminées.

II-5.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn [H-K] :

Théorème 1 : Pour un système d'électrons en interaction dans un potentiel externe, le potentiel est déterminé de manière unique par la densité électronique $\rho(r)$.

La conséquence du premier théorème est que toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système sont complètement déterminées par sa densité électronique à l'état fondamental $\rho_0(r)$. Supposons qu'il y ait deux potentiels V_1 et V_2 différant, produisant la même densité $\rho(r)$. Ceux-ci auraient deux fonctions d'onde d'état fondamental différentes, Ψ_1 et Ψ_2 . Alors, Ensuite, sauf si $V_1 - V_2 = cst$, les deux fonctions d'onde 1 et 2 sont différents puisqu'ils sont des solutions de la même équation de Schrödinger. Ainsi, si les énergies et les hamiltoniens associés à Ψ_1 et Ψ_2 sont désignés par E_1 , E_2 et H_1 , H_2 , respectivement, nous avons alors :

$$\langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle = E_1 \quad (\text{II-17})$$

Ensuite

$$E_1 < \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | H_2 + V_1 - V_2 | \Psi_2 \rangle \quad (\text{II-18})$$

$$\Rightarrow E_1 < E_2 + \int (V_1(r) - V_2(r)) \rho(r) dr \quad (\text{II-19})$$

Cela nous conduit à :

$$\Rightarrow E_2 < E_1 + \int (V_2(r) - V_1(r)) \rho(r) dr \quad (\text{II-20})$$

En additionnant les deux équations (II-19) et (II-20), on obtient :

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1 \quad (\text{II-21})$$

Ce qui est évidemment faux. Par conséquent, les énergies totales, E_1 et E_2 , doivent être égales, ce qui implique que les deux fonctions d'onde Ψ_1 et Ψ_2 sont les mêmes par le principe variationnel. Cela démontre qu'il existe une bijection entre la densité $\rho(r)$ et le potentiel V et qu'à une densité donnée, on associe un seul état, ce qui signifie que la densité d'un système dans son état fondamental est suffisante pour déterminer son énergie.

Théorème 2 : On peut définir une fonctionnelle universelle pour l'énergie $E(\rho(r))$ en fonction de la densité $\rho(r)$, valable pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$. Pour tout $V_{ext}(r)$, l'énergie exacte de l'état fondamental du système est la valeur minimale de cette fonctionnelle, La densité de l'état fondamental minimise la fonctionnelle d'énergie totale du système $E(\rho)$.

L'état fondamental du système est décrit de la manière suivante :

$$E(\rho(r)) = F(\rho(r)) + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (\text{II-22})$$

Où $F(\rho(r))$ est une fonctionnelle universelle de la densité électronique $\rho(r)$ et le second terme est l'énergie d'interaction avec le potentiel externe.

La fonctionnelle de Hohenberg-Kohn $F(\rho(r))$ est appelée fonctionnelle universelle car elle ne dépend pas de V_{ext} .

Bien que les théorèmes de Hohenberg-Kohn soient très puissants, ils ne permettent pas de calculer la densité de l'état fondamental $\rho_0(r)$ d'un système dans la pratique car nous ne connaissons pas encore la forme explicite de la fonctionnelle $F(\rho(r))$. Il faut encore trouver une bonne méthode pour effectuer des calculs DFT.

II-5.2. L'approximation de Kohn et Sham [K-S] :

Alors que les théorèmes ci-dessus sont en eux-mêmes plutôt théoriques, les équations de Kohn-Sham permettent de les utiliser pour résoudre des problèmes réels de corps multiples [2]. L'idée principale des équations de Kohn-Sham est que le système à plusieurs corps en interaction peut être remplacé par un système auxiliaire sans interaction ayant la même densité d'état fondamental. Le théorème de Hohnberg-Kohn garantit alors que nous pouvons également obtenir l'énergie de l'état fondamental.

Sur la base de l'idée de K-S, la fonctionnelle universelle est définie comme suit :

$$F(\rho(r)) = T(\rho(r)) + E_H(\rho(r)) + E_{xc}(\rho(r)) \quad (\text{II-23})$$

Où le premier terme et le deuxième terme sont respectivement l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction et l'énergie de Hartree (l'énergie de Coulomb de la densité électronique $\rho(r)$). Le dernier terme est l'énergie d'échange-corrélation.

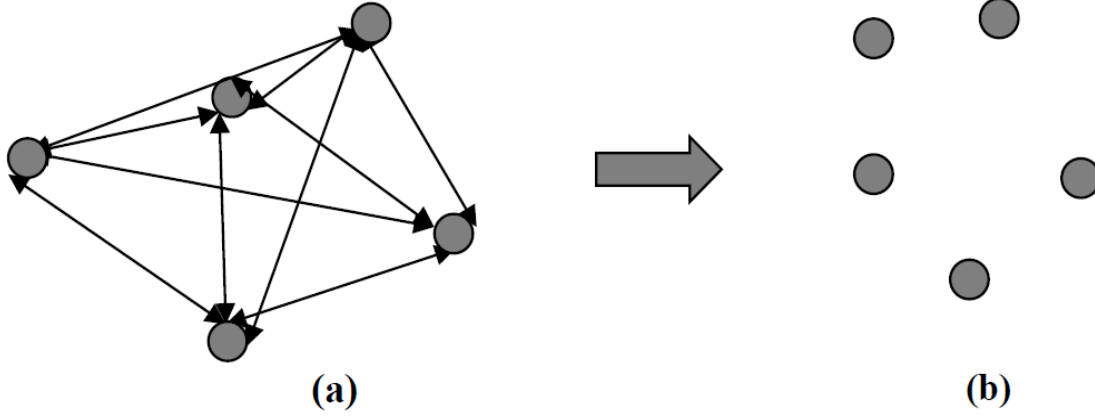


Figure II-1 : Système réel à plusieurs corps en interaction (a), système auxiliaire sans interaction de même densité (b).

La densité électronique $\rho(r)$ dans un système avec N électrons n'interagissant pas peut être calculée comme suit :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (\text{II-24})$$

L'équation de Schrödinger pour le système de particules sans interaction est la suivante :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta_i}{m_e} + V_{eff}(\rho(r)) \right\} \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{II-25})$$

Le potentiel effectif est le suivant :

$$V_{eff} = V_{ext}(r) + V_{xc}(r) + V_H(r) \quad (\text{II-26})$$

$V_{xc}(r)$ Est le potentiel d'échange et de corrélation défini par :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}(\rho(r))}{\delta(\rho(r))} \quad (\text{II-27})$$

Le terme d'échange-corrélation ne peut pas être déterminé exactement, mais il peut souvent être approximé avec une précision suffisante.

II-6. Différents types de fonctionnelles :

Les effets d'échange et de corrélation du système à plusieurs corps sont contenus dans le terme d'échange-corrélation $E_{xc}(\rho(r))$ dans l'équation (II-23). Comme mentionné précédemment, ce terme ne peut pas être déterminé exactement, mais il existe plusieurs approximations pour ce terme.

II-6.1. L'approximation de la densité local (LDA) :

La forme la plus simple de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}(\rho(r))$ est l'approximation de la densité locale « Local Density Approximation » (LDA), proposée pour la première fois par Kohn et Sham [2,13]. L'hypothèse de base est qu'en chaque point additionné dans l'intégrale, l'énergie d'échange-corrélation est la même que dans un gaz d'électrons uniforme ayant la même densité que la densité en ce point spécifique dans le système réel. Dans la (LDA), l'énergie d'échange-corrélation du système est calculée comme suit :

$$E_{xc}(\rho(r)) = E_{xc}^{LDA}(\rho(r)) = \int \rho(r) \mathcal{E}_{xc}(\rho(r)) dr \quad (\text{II-28})$$

Où $\mathcal{E}_{xc}(\rho(r))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un gaz d'électrons uniforme.

Cette approximation fonctionne bien pour le système avec des densités variant lentement dans l'espace [14], mais la LDA est connue pour produire des résultats erronés pour certains systèmes, L'échec le plus cité concerne le fer (Fe), la prédiction de la structure de l'état fondamental étant le cubique à faces centrées (CFC) non magnétique, alors qu'en fait, d'après les expériences, il s'agit du cubique centré (BCC) ferromagnétique [15]. L'une des améliorations les plus courantes de la LDA est l'approximation du gradient généralisé GGA.

II-6.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé « *Generalized Gradient Approximation* » (GGA) [16] améliore le concept de la LDA en laissant la densité d'énergie dépendre non seulement de la densité d'électrons mais aussi de son gradient. Pour ce faire, le gradient de la densité électronique est inclus dans l'équation :

$$E_{xc}(\rho(r)) = E_{xc}^{GGA}(\rho(r)) = \int \rho(r) \mathcal{E}_{xc}(\rho(r), \nabla(\rho(r))) dr \quad (\text{II-29})$$

Où $\mathcal{E}_{xc}(\rho(r))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons en interaction mutuelle avec une densité non uniforme.

II-6.3. L'approximation du gaz d'Airy locale (LAG) :

L'approximation du gaz d'Airy locale « *Local Airy Gas* » (LAG) [17], est une méthode pour décrire les systèmes électroniques inhomogènes, notamment près des surfaces métalliques ou des interfaces. Cette fonctionnelle constitue une alternative aux approches classiques (LDA et GGA). Contrairement à la (LDA), qui suppose un gaz d'électrons homogène, (LAG) utilise des fonctions d'Airy pour modéliser les électrons dans un potentiel linéaire. Des calculs tests effectués montrent que la fonctionnelle basée sur le gaz d'Airy donne de meilleurs résultats que l'approximation de densité locale dans tous les cas, et surpasse également l'approximation de gradient généralisé pour les solides et les surfaces.

II-7. Résolution numérique des équations de Kohn-Sham :

Afin de résoudre numériquement les équations de Kohn-Sham [2], l'équation (II-25) doit être transformée d'une équation différentielle en une équation linéaire-algébrique, qui est plus appropriée pour être résolue sur un ordinateur. Pour ce faire, il faut d'abord développer les fonctions d'onde à un électron dans un ensemble de base :

$$\psi_i = \sum_j c_j \varphi_j \quad (\text{II-30})$$

Où c_j sont les coefficients développement.

Il est nécessaire de trouver les coefficients c_j pour les orbitales occupées afin de minimiser l'énergie totale en résolvant les équations de Kohn et Sham. Les calculs peuvent être simplifiés en résolvant les équations de KS. Il s'agit d'une résolution itérative qui utilise une méthode itérative auto-cohérent, comme le montre l'organigramme de la (Figure II-2). On effectue cela en introduisant la densité de charge initiale $\rho_0(r)$ afin de diagonaliser l'équation séculaire que l'on obtient en insérant l'expansion (II-30) dans l'équation de Schrödinger à une particule (II-25) et en multipliant à partir de la gauche avec le bra-vecteur $\langle \varphi_j |$.

$$\sum_j c_j (H_{kj} - \varepsilon_i O_{kj}) = 0 \quad (\text{II-31})$$

Avec

H_{kj} : Les éléments de la matrice de l'hamiltonien.

O_{kj} : La matrice de recouvrement.

ε_i : La valeur propre d'une particule pour la $i^{\text{ème}}$ orbitale.

Où (par la notation bra-ket) :

$$H_{kj} = \langle \varphi_k | \hat{H} | \varphi_j \rangle \text{ et } O_{kj} = \langle \varphi_k | \varphi_j \rangle \quad (\text{II-32})$$

L'équation n'aura de solutions (non triviales) que si :

$$\det(H_{kj} - \varepsilon_i O_{kj}) = 0 \quad (\text{II-33})$$

Les équations de Kohn-Sham doivent être résolues de manière auto-cohérente comme le montre l'organigramme de la (Figure II-2). Le processus de résolution des équations de Kohn-Sham peut être brièvement décrit comme suit :

1. Faire une première estimation de la densité de charge $\rho_0(r)$.
2. Le potentiel effectif est calculé à partir de la densité $\rho_i(r)$ par l'équation (II-26).
3. Une nouvelle densité de charge $\rho_{i+1}(r)$ est construite à travers l'équation (II-24) à partir des solutions de l'équation (II-25), en utilisant le potentiel effectif de l'étape 2.

À la fin de chaque itération, la densité de charge obtenue est comparée à celle de l'itération précédente, si la différence est suffisamment faible (selon un critère de convergence), les itérations ont convergé et la solution auto-cohérente est trouvée, sinon, une nouvelle itération débutera à partir de l'étape 2. La précision requise dans les calculs détermine bien sûr ce qui est "suffisamment petit". Cela peut toutefois se faire de différentes manières. En employant un mélange linéaire des densités de charge précédentes à l'étape 2, le risque d'oscillations pour les densités près du l'équilibre peut être réduit, tandis que des algorithmes plus complexes peuvent permettre une convergence plus rapide.

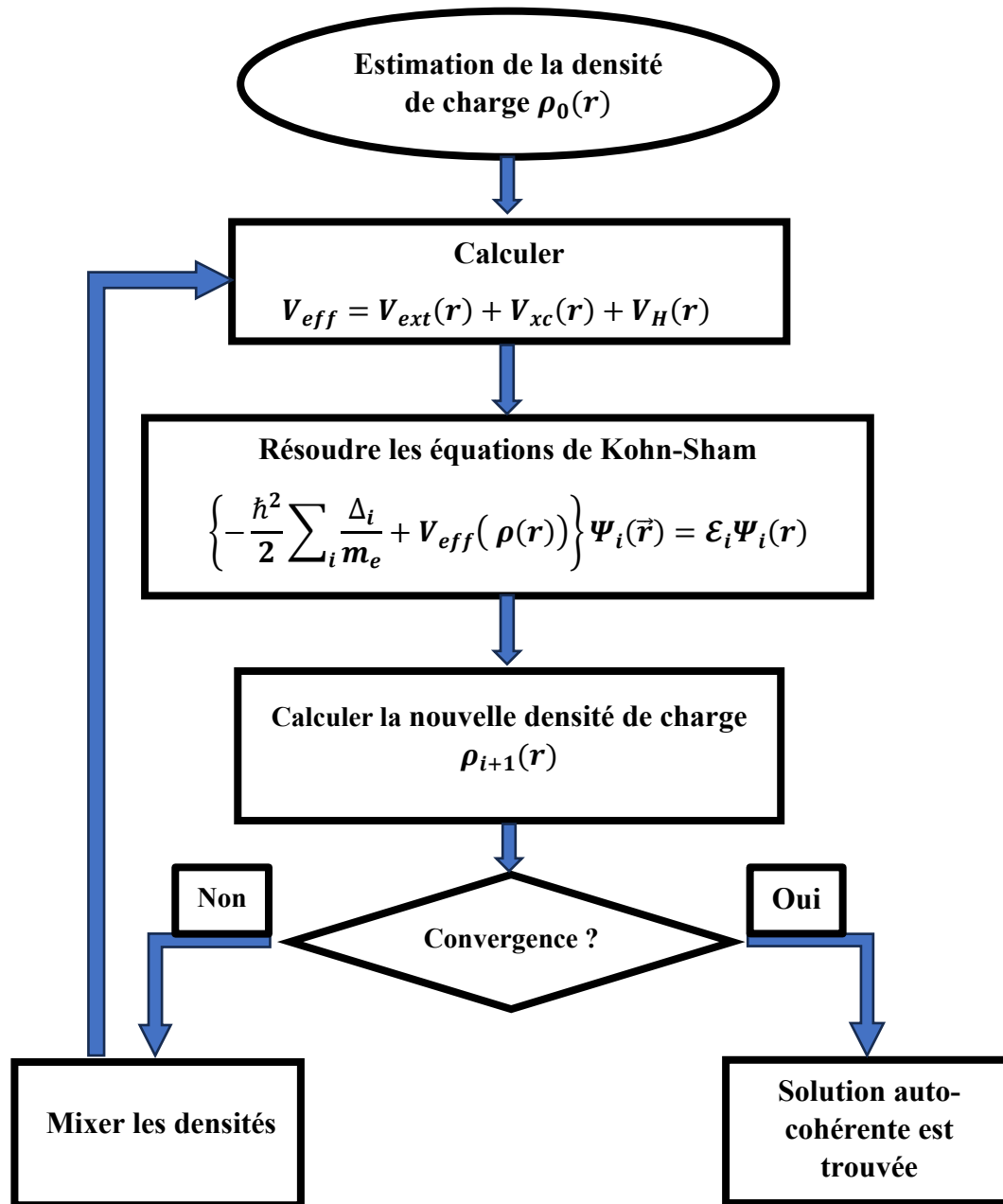


Figure II-2: Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham.

II-8. La méthode des orbitales Muffin-Tin exactes [EMTO] :

Le développement d'approches numériques précises et efficaces pour résoudre les équations de Kohn-Sham (KS) [2] est un problème pour la communauté de la science des matériaux computationnelle. Plusieurs techniques ont été introduites :

- **Les méthodes à potentiel complet** : dans lesquelles la fonction d'onde est prise en compte avec une grande précision, mais au prix d'un effort de calcul très coûteux.

- **Les méthodes à pseudo potentiel** : dans lesquelles une description à potentiel complet est conservée dans la région interstitielle et le véritable potentiel de type Coulomb est remplacé par un pseudo potentiel faible dans la région proche des noyaux.
- **Les méthodes à potentiel muffin-tin** : dans lesquelles le potentiel effectif est représenté par des sphères de potentiel à symétrie sphérique non chevauchées autour des noyaux et par un potentiel constant dans la région interstitielle. Le champ de potentiel dans le cadre de cette approche n'est pas en très bon accord avec la réalité.

La méthode des orbitales Muffin-Tin exactes « *Exact Muffin-Tin Orbitals* » (EMTO) qui appartient à la famille des approximations muffin-tin [18–20] est une méthode améliorée de Koringa-Kohn-Rostoker (KKR) [21] qui offre un schéma très efficace pour résoudre les équations de Kohn-Sham. L'idée principale de La méthode EMTO est d'utiliser des sphères de potentiel de Muffin-Tin à chevauchement au lieu de sphères sans chevauchement, ce qui améliore considérablement la représentation du potentiel complet. Plus de détails et d'informations utiles sur la méthode EMTO peuvent être trouvés dans le livre du professeur Levente Vitos [22]. Cette section présente brièvement quelques points clés.

Le potentiel effectif d'un seul électron est approximé par des puits de potentiel sphériques $(V_R(r_R) - V_0)$ centrés sur les sites du réseau R plus un potentiel constant V_0 .

$$V_{MT} = V_{eff} = V_0 + \sum_R \{V_R(r_R) - V_0\} \quad (\text{II-34})$$

Où r_R est le module de la différence vectorielle $|R - r|$. Lorsque r_R est plus grand que le rayon de la sphère de potentiel S_R , le potentiel $V_R(r_R) = V_0$.

L'orbitale de Kohn-Sham $\Psi_i(r)$ peut être développée par des orbitales Muffin-Tin exactes $\bar{\psi}_{RL}^a(\mathcal{E}_i, r_R)$.

$$\Psi_i(r) = \sum_{RL} \bar{\psi}_{RL}^a(\mathcal{E}_i, r_R) v_{RL,i}^a \quad (\text{II-35})$$

Où $v_{RL,i}^a$ est le coefficient de développement, $L = l, m$ désigne un ensemble de nombres quantiques orbitaux l et de nombres quantiques magnétiques m . La fonction d'onde d'un seul électron et ensuite la densité électronique peuvent être trouvées en résolvant l'équation de Kohn-Sham correspondante de manière itérative. En employant un potentiel de Muffin-Tin

chevauchant optimisé, la méthode EMTO peut fournir des résultats d'une précision proche de celle des méthodes à potentiel complet, mais avec une plus grande efficacité de calcul.

Le $\bar{\psi}_{RL}^a$ contient différentes fonctions de base dans différentes régions.

1. Au centre des noyaux se trouvent les sphères dures de rayon a_R qui ne se chevauchent pas.
 2. Les sphères de potentiel qui se chevauchent (muffin-tin) sont également centrées sur les noyaux.
 3. L'espace restant est appelé région interstitielle.
- À l'intérieur de la sphère de potentiel s_R , le potentiel est à symétrie sphérique. Par conséquent, l'ensemble de base de choix est ce que l'on appelle les ondes partielles ϕ_{RL}^a , Qui sont définies pour toute énergie réelle ou complexe et à l'intérieur de la sphère de potentiel $r_R \leq s_R$.
 - Dans la région interstitielle, c'est-à-dire en dehors de la sphère non chevauchante ($r_R > s_R$), le potentiel est au contraire constant, ce qui donne des solutions sous la forme de ce que l'on appelle des ondes sphériques écrantées ψ_{RL}^a .
 - Les ondes partielles et les ondes sphériques écrantées sont reliées par l'introduction d'un troisième type de fonction de base, les fonctions d'onde à électrons libres φ_{RL}^a . Elles sont adaptées de façon continue et différentiable aux ondes partielles à s_R et de façon continue aux ondes sphériques écrantées à a_R .

Enfin, les orbitales muffin-tin exactes sont construites comme la superposition des ondes sphériques écrantées, des ondes partielles et de la solution de l'électron libre, comme suit :

$$\bar{\psi}_{RL}^a(\mathcal{E}_i, r_R) = \phi_{RL}^a(\mathcal{E}_i, r_R) + \psi_{RL}^a(\mathcal{E}_i - V_0, r_R) - \varphi_{RL}^a(\mathcal{E}_i, r_R)Y_L(r_R) \quad (\text{II-36})$$

La condition selon laquelle la fonction d'onde doit être à la fois continue et différentiable dans tout l'espace conduit à l'équation dite kink-cancelation, En résolvant cette équation liée à la condition limite dans la région $a_R \leq r_R \leq s_R$, nous pouvons trouver la solution de l'équation de Kohn-Sham.

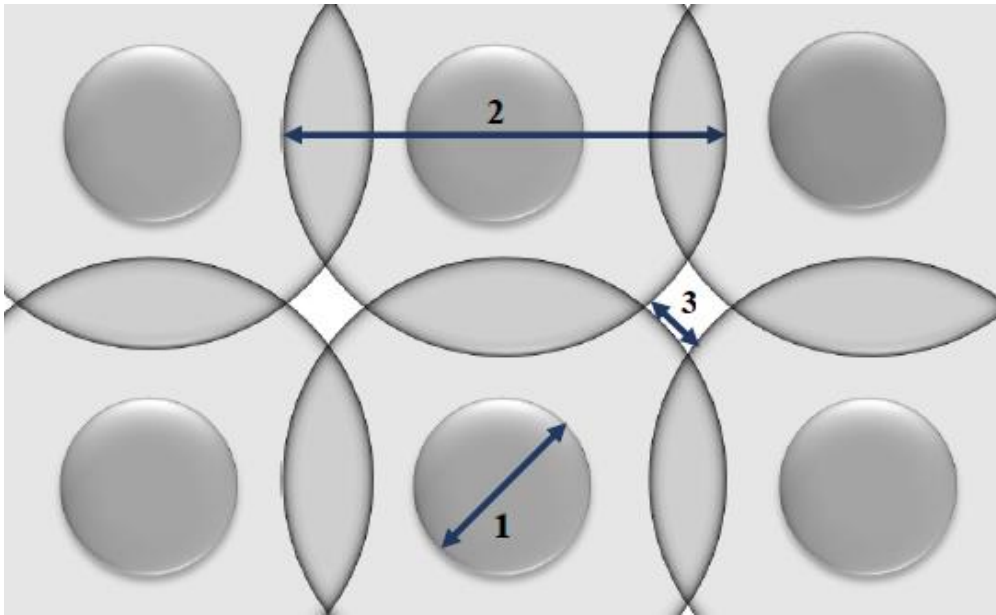


Figure II-3 : Illustration schématique des différentes régions de la méthode EMTO. Les cercles gris foncé représentent les sphères dures (1), les cercles gris clair les sphères potentielles qui se chevauchent (2) et les zones blanches la région interstitielle (3).

II-9. L'approximation du potentiel cohérent [CPA] :

L'un des principaux obstacles à surmonter lors des calculs *ab initio* sur les alliages est la manière de représenter les alliages aléatoires. Dans un alliage parfaitement aléatoire d'éléments A et B, la probabilité de trouver un atome A sur un site est (x) et la probabilité de trouver un atome B est ($1 - x$). Pour décrire cet alliage avec une précision totale, il faut effectuer des calculs sur un réseau infini, dans le cas idéal, avec des atomes placés de manière aléatoire. Comme cela n'est pas possible, il est nécessaire d'utiliser une sorte d'approximation.

L'approximation du potentiel cohérent « *Coherent potential approximation* » (CPA), proposée à l'origine en 1966 par Paul Soven [23] est une méthode couramment utilisée pour modéliser les alliages aléatoires. Cette approximation est une approche dite de milieu effectif. Cela signifie que le milieu réel est remplacé par un milieu effectif, dans lequel chaque atome de l'alliage est inséré un à la fois. Le milieu effectif doit représenter l'environnement réel aussi précisément que possible. Pour ce faire, les potentiels réels distribués de manière aléatoire à chaque site sont remplacés par un potentiel "moyen". La figure (II-4) donne une représentation schématique. Puisque chaque potentiel réel est inséré dans le milieu effectif un à la fois, les approches du milieu effectif sont des approximations à un seul site.

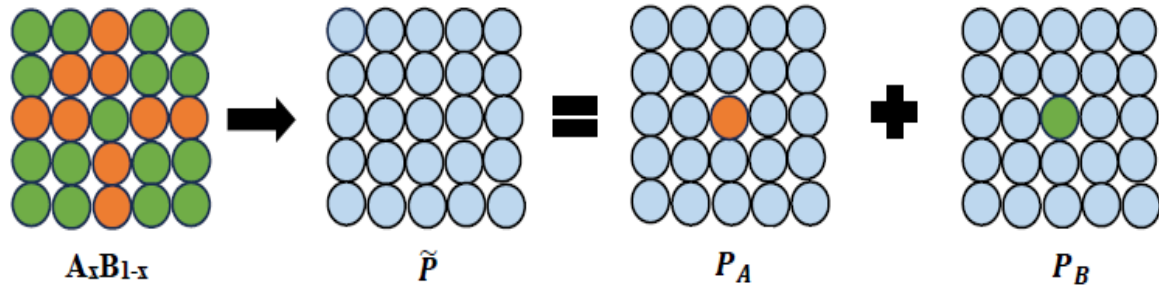


Figure II-4: Illustration schématique de l'approche du milieu effectif pour les alliages aléatoires, l'image est basée sur la figure 5.1 de Réf [21].

II-10. Le code EMTO-CPA :

Le code EMTO-CPA a été développé par le professeur Levente Vitos et ses collaborateurs depuis 2000 à l'institut royal de technologie KTH (Stockholm, Suède), Université d'Uppsala (Uppsala, Suède) et Université de Turku (Turku, Finlande). Des versions du code EMTO-CPA original ont été développées (nEMTO, nEMTO2, nEMTO3, nEMTO4, EMTO5, EMTO5.3, EMTO5.4, EMTO5.5, EMTO5.6, EMTO5.7 et EMTO5.8) [24].

Le code EMTO-CPA est constitué de cinq programmes principaux (BMDL, KSTR, SHAPE, KGRN et KFCD)

- Le premier package BMDL est responsable du calcul du potentiel de Madelung. Un électron subit le potentiel d'attraction des noyaux et le potentiel de répulsion des autres électrons. Les deux potentiels ont un effet à longue portée et affectent donc également les particules situées en dehors de la cellule unitaire. Cet effet externe est appelé potentiel de Madelung [24,25].
- Le second module KSTR permet de calculer la matrice dit slope matrix dépendant de l'énergie dans l'espace réel. Dans le cadre de la méthode EMTO, les orbitales sont construites en utilisant différentes fonctions d'onde à l'intérieur des sphères de potentiel muffin-tin et dans les régions interstitielles. Les fonctions d'onde à l'intérieur des régions interstitielles sont appelées ondes sphériques écrantées et dépendent des éléments de la matrice de pente, calculée par KSTR [24,25].
- Le package SHAPE calcul de la fonction SHAPE, qui transforme toute intégrale sur la cellule de Wigner-Seitz en une intégrale sur une sphère entourant la cellule unitaire [22,25].

- Le KGRN résout les équations de Kohn-Sham de manière auto-cohérente en utilisant le formalisme EMTO-CPA [24,25].
- Le KFCD prend la densité électronique totale convergente créée par le KGRN et évalue la fonctionnelle d'énergie totale DFT afin de produire l'énergie totale de l'état fondamental du système [24,25]. Cette énergie totale est obtenue en appliquant la technique de la densité de charge totale (FCD) [22].

Références

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [3] E. Rutherford, Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci. **21**, 669 (1911).
- [4] E. Schrödinger, Phys. Rev. **28**, 1049 (1926).
- [5] M. Born and R. Oppenheimer, Ann. Phys. **389**, 457 (1927).
- [6] D. R. Hartree, Math. Proc. Camb. Philos. Soc. **24**, 89 (1928).
- [7] V. Fock, Z. Für Phys. **61**, 126 (1930).
- [8] J. C. Slater, Phys. Rev. **35**, 210 (1930).
- [9] J. C. Slater, Phys. Rev. **34**, 1293 (1929).
- [10] L. H. Thomas, Math. Proc. Camb. Philos. Soc. **23**, 542 (1927).
- [11] E. Fermi, (Elsevier, 1975), pp. 205–213.
- [12] P. A. M. Dirac, Math. Proc. Camb. Philos. Soc. **26**, 376 (1930).
- [13] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [14] K. Burke, J. P. Perdew, and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. **109**, 3760 (1998).
- [15] C. S. Wang, B. M. Klein, and H. Krakauer, Phys. Rev. Lett. **54**, 1852 (1985).
- [16] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [17] L. Vitos, B. Johansson, J. Kollár, and H. L. Skriver, Phys. Rev. B **62**, 10046 (2000).
- [18] L. Vitos, H. L. Skriver, B. Johansson, and J. Koll, Comput. Mater. Sci. (2000).
- [19] L. Vitos, I. A. Abrikosov, and B. Johansson, Phys. Rev. Lett. **87**, 156401 (2001).
- [20] L. Vitos, Phys. Rev. B **64**, 014107 (2001).
- [21] O. K. Andersen, O. Jepsen, and G. Krier, in *Lectures on Methods of Electronic Structure Calculations* (WORLD SCIENTIFIC, ICTP, Trieste, Italy, 1995), pp. 63–124.
- [22] L. Vitos, *Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers: The EMT0 Method and Applications* (Springer, London, 2007).
- [23] P. Soven, Phys. Rev. **156**, 809 (1967).
- [24] <https://emto.gitlab.io/>.
- [25] J. Jozef, Ab Initio Calculations of Doping in Ni₂MnGa Alloy, BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, 2018.

Chapitre III

*Propriétés élastiques :
théorie générale*

III-1. Introduction :

La théorie de l'élasticité étudie la relation entre la déformation réversible d'un corps et les contraintes qu'il subit. La théorie de l'élasticité linéaire est valide dans le domaine des faibles contraintes et des faibles déformations. Cette théorie utilise la loi de Hooke pour représenter la relation entre les contraintes et les déformations.

III-2. Les contraintes :

Un solide est soumis à des contraintes lorsqu'il est soumis à des forces extérieures. Une contrainte est le rapport de la force appliquée sur la surface. Le tenseur des contraintes est un tenseur (3×3) de rang 2, qui comporte 9 composantes.

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{III-01})$$

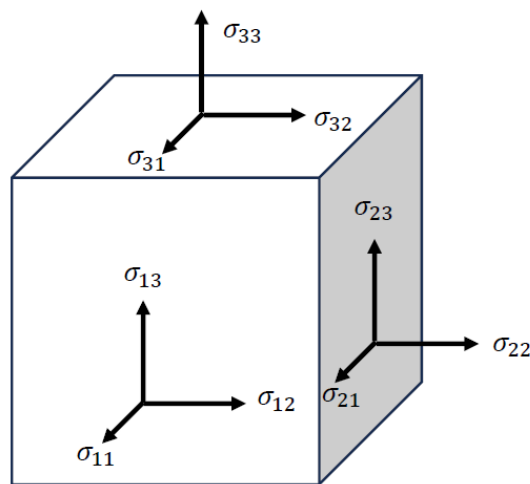


Figure III-1: Les composantes du tenseur contraintes.

- L'indice (i) correspond à la direction de force appliquée.
- L'indice (j) désigne la direction perpendiculaire à la face où s'applique la force.
- Les composantes σ_{ii} sont des contraintes normales ou diagonales (traction, compression).
- Les composantes non-diagonales σ_{ij} ($i \neq j$) sont des contraintes tangentielles ou de cisaillement.

III-3. Les déformations :

Les déformations sont causées par une contrainte exercée, ou un ensemble de distorsions et de variations dimensionnelles affectant un solide. Lorsque les forces du régime élastique sont retirées, le solide reprend sa forme d'origine. Le tenseur des déformations est un tenseur (3×3) de rang 2, comportant en principe 9 composantes.

$$\varepsilon_{kl} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{III-02})$$

Les composantes diagonales représentent les déformations par allongement ou compression et les autres composantes représentent les déformations par cisaillement.

III-4. Relation contrainte-déformation :

Le comportement mécanique des solides est généralement défini par des relations constitutives contrainte-déformation. Une déformation est appelée déformation élastique si la contrainte est une fonction linéaire de la déformation. En d'autres termes, le stress et la tension suivent la loi de Hooke. Au-delà de la région linéaire, les contraintes et déformations présentent un comportement non linéaire. Ce comportement inélastique est appelé déformation plastique.

Dans le domaine élastique, selon la loi de Hooke, la relation entre la contrainte σ_{ij} et la déformation ε_{kl} peut être exprimée par :

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{III-03})$$

Où i, j, k et l sont des indices allant de 1 à 3. Les C_{ijkl} sont appelés constantes élastiques et sont un tenseur d'élasticité du quatrième ordre, qui, en général, a ($3 \times 3 \times 3 \times 3 = 81$) composantes. En raison de la symétrie $C_{ijkl} = C_{ijlk} = C_{jikl} = C_{klij}$, le nombre de constantes élastiques indépendantes se réduit à 21 [1].

III-5. Notation matricielle :

Les tenseurs déformations, contraintes et constantes élastiques sont des tenseurs symétriques. Parfois, il est pratique d'utiliser la notation matricielle (notation Voigt) [1].

Tableau III-1: Modèle de réduction de Voigt pour les indices dans $C_{\alpha\beta}$ et C_{ijkl} .

Tenseur (i, j ou k, l)	11	22	33	32 ou 23	31 ou 13	21 ou 12
Matrice (α ou β)	1	2	3	4	5	6

Dans cette notation les tenseurs symétriques de rang 2 (3×3), sont remplacé par un vecteur à 6 lignes, comme indiqué dans les équations suivantes :

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ sym & & \sigma_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ & \sigma_2 & \sigma_4 \\ sym & & \sigma_3 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \quad (\text{III-04})$$

Et

$$\varepsilon_{kl} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ sym & & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_6 & \varepsilon_5 \\ & \varepsilon_2 & \varepsilon_4 \\ sym & & \varepsilon_3 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (\text{III-05})$$

Ainsi dans la notation de Voigt, pour que les 21 constantes élastiques puissent être disposées dans une matrice symétrique 6×6 . Nous pouvons écrire La loi de Hooke comme :

$$\sigma_\alpha = \sum_{\beta=1}^6 C_{\alpha\beta} \varepsilon_\beta \quad (\text{III-06})$$

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ & & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ & & & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ & & & & C_{55} & C_{56} \\ sym & & & & & C_{66} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (\text{III-07})$$

III-6. Calculs numériques des constantes élastiques :

Les constantes élastiques pour les systèmes cubiques ont été calculées selon la relation énergie-déformation suivante [2] :

$$E(\varepsilon_\beta) = E(0) + \frac{1}{2} V_0 \sum_{\alpha, \beta=1}^6 C_{\alpha\beta} \varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta + \mathcal{O}e^3 \quad (\text{III-08})$$

Où V_0 est le volume à l'état d'équilibre et $E(0)$ est l'énergie totale du système au repos (sans contrainte). Un vecteur $\vec{r} = (\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ sous la contrainte se transforme en $\vec{r}' = (\vec{a}'_1, \vec{a}'_2, \vec{a}'_3)$ selon la formule suivante :

$$\begin{pmatrix} \vec{a}'_1 \\ \vec{a}'_2 \\ \vec{a}'_3 \end{pmatrix} = (\mathbb{1} + D(\varepsilon)) \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \\ \vec{a}_3 \end{pmatrix} \quad (\text{III-09})$$

Alors $\mathbb{1}$ est une matrice unitaire (3×3) et $D(\varepsilon)$ est un tenseur de déformation symétrique (3×3) (en notation de Voigt), avec les éléments de déformation $\varepsilon \equiv (\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4, \varepsilon_5, \varepsilon_6)$.

En pratique, les éléments de déformation sont exprimés avec un seul paramètre δ . Ainsi, au lieu de l'équation (III-08), nous utilisons :

$$\Delta E(\delta) = V_0 C \delta^2 + \mathcal{O}(\delta^3) \quad (\text{III-10})$$

Où C est une simple ou une combinaison de constantes élastiques $C_{\alpha\beta}$. La valeur de C est obtenue par simple ajustement de l'équation (III-10) à l'équation du second ordre en δ .

On sait que trois constants élastiques indépendants sont présents dans un cristal cubique (C_{11} , C_{12} et C_{44}). Donc La forme matricielle de l'équation (III-07) dans le cas des cristaux cubiques est :

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (\text{III-11})$$

Il est donc essentiel d'avoir un ensemble de deux équations pour déterminer toutes les constantes, ce qui implique que deux types de déformation doivent être appliqués au cristal

initial. C_{11} et C_{12} ont été obtenus à partir du module de compressibilité (B) et la constante de cisaillement tétragonale (C') comme suit :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{III-12})$$

$$C' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (\text{III-13})$$

Pour le calcul de (C') on applique un tenseur de contrainte orthorhombique D_o à volume conservé donnée par l'expression suivante :

$$D_o + \mathbb{1} = \begin{pmatrix} 1 + \delta_o & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \delta_o & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1 - \delta_o^2} \end{pmatrix} \quad (\text{III-14})$$

Dans le cas du coefficient C_{44} , un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé est utilisé, comme indiqué dans l'expression suivante :

$$D_m + \mathbb{1} = \begin{pmatrix} 1 & \delta_m & 0 \\ \delta_m & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1 - \delta_m^2} \end{pmatrix} \quad (\text{III-15})$$

L'application de ces contraintes change l'énergie totale par rapport à sa valeur de repos (sans déformation), ces énergies totales ont été calculées pour six (contraintes) distorsions ($\delta = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$). Ensuite, (C') et C_{44} ont été déterminés à partir des changements d'énergie dépendant de la déformation comme suit :

$$\Delta E(\delta_o) = 2VC'\delta_o^2 + O(\delta_o^4) \quad (\text{III-16})$$

Et

$$\Delta E(\delta_m) = 2VC_{44}\delta_m^2 + O(\delta_m^4) \quad (\text{III-17})$$

III-7. Stabilité mécanique :

La stabilité mécanique d'un système cubique est sa stabilité vis-à-vis des petites distorsions. Elle est déterminée à partir du critère généralisé de Born et Huang [3,4] :

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (\text{III-18})$$

$$C_{11} - C_{12} > 0 \quad (\text{III-19})$$

$$C_{44} > 0 \quad (\text{III-20})$$

III-8. L'anisotropie des matériaux :

Le facteur d'anisotropie Zener A_z [5] (représente le rapport des deux coefficients de cisaillement élastiques extrêmes dans un cristal cubique) pour les cristaux cubiques est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$A_z = \frac{C_{44}}{C'} = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{III-21})$$

- C_{44} est la résistance à la déformation par cisaillement à travers le plan (100) dans la direction $\langle 010 \rangle$.
- $((C_{11} - C_{12}) / 2)$ représente la résistance au cisaillement sur (110) dans la direction $\langle 110 \rangle$.

Pour les cristaux isotropes (uniformément déformables dans toutes les directions du corps) $A_z = 1$ et les écarts par rapport à l'unité indiquent le degré d'anisotropie. Si $A_z > 1$, le cristal est le plus rigide le long des $\langle 111 \rangle$ diagonales du corps et lorsque $A_z < 1$, il est le plus rigide le long des $\langle 100 \rangle$ axes du cube [6]

III-9. Méthode Voigt-Reuss-Hill pour la structure polycristalline :

Les matériaux généralement utilisés dans les applications sont des polycristaux, c'est-à-dire des agrégats de monocristaux (grains). Sous l'hypothèse d'orientations aléatoires des grains, les propriétés macroscopiques peuvent être traitées comme isotropes. Pour décrire leurs modules d'élasticité, on utilise les approches de Voigt, Reuss et Hill :

III-9.1. L'hypothèse de Voigt [7] : (donne une borne supérieure des modules d'élasticité) suppose que les déformations sont uniformes dans un polycristal, la contrainte à l'échelle des grains est égale à la contrainte macroscopique.

III-9.2. L'hypothèse de Reuss [8] : (donne une borne inférieure des modules d'élasticité) suppose que les contraintes sont uniformes dans un polycristal, la déformation à l'échelle du grain est égale à la déformation macroscopique.

III-9.3. L'hypothèse de Hill [9] : correspond à la moyenne des deux limites supérieure et inférieure (Ces limites peuvent être assez larges dans le cas d'une grande anisotropie des propriétés élastiques du polycristal).

Pour les cristaux cubiques, les module de compressibilité B_R et B_V dans les approximations de Reuss et Voigt, respectivement, sont égaux :

$$B_V = B_R = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{III-22})$$

Dans l'approximation de Hill B_H est déterminé à partir de la relation :

$$B_H = B = \frac{(B_V + B_R)}{2} \quad (\text{III-23})$$

Où, comme ci-dessus, G_R est le module de cisaillement dans l'approximation de Reuss et G_V est le module de cisaillement dans l'approximation de Voigt, qui peut s'écrire pour les cristaux cubiques sous la forme :

$$G_V = \frac{(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})}{5} \quad (\text{III-24})$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{III-25})$$

Le module de cisaillement G_H dans l'approximation de Hill est calculé par analogie à partir de la relation :

$$G_H = G = \frac{(G_V + G_R)}{2} \quad (\text{III-26})$$

Connaissant B et G, on calcule le module d'Young E et le coefficient de Poisson à partir des relations suivantes :

$$E = \frac{9BG}{(3B + G)} \quad (\text{III-27})$$

$$\nu = \frac{(3B - 2G)}{(6B + 2G)} \quad (\text{III-28})$$

III-10. Le comportement ductile-fragile des matériaux :

Les critères phénoménologiques permettant de déterminer si un matériau est fragile ou ductile à l'aide de la pression de Cauchy C'' [10] et du rapport de Pugh K [11] sont très souvent utilisés dans la pratique. Ils sont calculés comme suit :

$$C'' = C_{12} - C_{44} \quad (\text{III-29})$$

$$K = \frac{G}{B} \quad (\text{III-30})$$

Pettifor a proposé que les variations de C'' soient liées à la nature de la liaison atomique. Si la liaison est métallique ($C'' > 0$) et les matériaux sont ductiles, tandis que pour les matériaux fragiles une liaison directionnelle ($C'' < 0$). le rapport de Pugh (G/B) a été originalement introduit pour distinguer entre un comportement ductile et un comportement fragile d'un matériau polycristallin [11]. Une valeur élevée de (G/B) du matériau indique la fragilité du matériau. Tandis qu'une faible valeur est associée à la nature ductile du matériau. La transition du fragile au ductile est observée pour une valeur critique $(G/B)_{\text{crit}} \sim 0.57$. Ainsi que les matériaux fragiles ont habituellement un rapport de Poisson inférieure à la valeur critique ($\nu < 0.26$)

III-11. La dureté :

La dureté est une mesure qui permet de déterminer la résistance des matériaux aux déformations permanentes. Les matériaux à haute dureté sont technologiquement importants pour les outils de coupe, de nombreux types de revêtements résistants à l'usure, etc. La recherche de matériaux plus durs à une longue histoire et reste l'un des domaines les plus actifs de la science des matériaux. La dureté d'un matériau pourrait être calculer à partir de la relation suivante [12,13]:

$$H_M = \frac{C}{\Omega/N} S_M e^{(-\sigma f_M)} \quad (\text{III-31})$$

Avec

$$S_M = \left(\prod_{i,j=0}^m S_{i,j}^{N_{i,j}} \right)^{1/N} \quad \text{et} \quad f_M = \left(\prod_{i,j=0}^m f_{i,j}^{N_{i,j}} \right)^{1/N} \quad (\text{III-32})$$

La force de liaison est définie comme

$$S_{ij} = \sqrt{\frac{(e_i/n_i)(e_j/n_i)}{d_{ij}}} \quad (\text{III-33})$$

Où

$$e_i = \frac{Z_i}{R_i} \quad (\text{III-34})$$

$$f_{ij} = \left[\frac{e_i - e_j}{e_i + e_j} \right]^2 \quad (\text{III-35})$$

Ω : Volume de la maille.

n_i, n_j : Nombre de coordinance (liaisons) de l'atome i et j .

d_{ij} : Distance interatomique entre les atomes i et j .

Z_i : Nombre des électrons de valence.

R_i : Le rayon de l'atome i dans lequel l'atome est électriquement neutre.

Dans notre travail, nous utilisons les constantes $C=1550$ et $\sigma=4$ paramétré par Šimůnek et Vackář [13]. Puisque $C=1550$ et $\sigma=4$ fonctionnent bien avec une variété de matériaux.

Références

- [1] G. Grimvall, *Thermophysical Properties of Materials*, Enl. and rev. ed (Elsevier, Amsterdam, Netherlands ; New York, 1999).
- [2] L. Vitos, *Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers: The EMT Method and Applications* (Springer, London, 2007).
- [3] M. Born, Math. Proc. Camb. Philos. Soc. **36**, 160 (1940).
- [4] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Clarendon Press, 1985).
- [5] D. H. Chung and W. R. Buessem, J. Appl. Phys. **38**, 2010 (1967).
- [6] R. E. Newnham, *Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure* (Oxford University Press, Oxford ; New York, 2005).
- [7] W. Voigt, Ann. Phys. **272**, 743 (1889).
- [8] A. Reuss, ZAMM - J. Appl. Math. Mech. Z. Für Angew. Math. Mech. **9**, 49 (1929).
- [9] R. Hill, Proc. Phys. Soc. Sect. A **65**, 349 (1952).
- [10] D. G. Pettifor, **8**, (1992).
- [11] S. F. Pugh, Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci. **45**, 823 (1954).
- [12] Q.-M. Hu, K. Kádas, S. Hogmark, R. Yang, B. Johansson, and L. Vitos, J. Appl. Phys. **103**, 083505 (2008).
- [13] A. Šimůnek and J. Vackář, Phys. Rev. Lett. **96**, 085501 (2006).

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV-1. Introduction :

Les calculs ab initio sont devenus un outil très utile dans le domaine science des matériaux. De nombreuses propriétés physiques (structurales, électroniques, mécaniques, optiques, etc.) peuvent être prédites directement à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans notre travail qui vise à étudier les propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée, etc.), élastiques telles que (constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}), le module de Young (E), le module de cisaillement (G) le coefficient de Poisson (ν), etc.) et électroniques (la densité d'états total et partielles) des composés binaires TaN, HfN et leurs alliages ternaires $Ta_xB_{1-x}N$ et $A_xHf_{1-x}N$ (A , B sont des métaux de transitions) pour les différents concentrations ($0 \leq x \leq 1$) nous avons utilisé la DFT dans la méthode EMTO présentée dans le Chapitre II. En utilisant les deux approximations (PBEsol et LAG).

Ainsi cette section sera consacrée à l'interprétation de nos résultats obtenus des propriétés structurales, électroniques et élastiques et à la comparaison de ces résultats avec certains travaux expérimentaux et théoriques qui sont disponibles dans la littérature.

La configuration électronique est illustrée dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV-1: La configuration électronique des éléments A , B et N .

L'élément	La configuration électronique
N	$1s^2 2s^2 2p^3$
Ti	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$
Zr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$
Nb	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^4 5s^1$
Mo	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$
Hf	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^2 6s^2$
Ta	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^3 6s^2$

VI-2. La structure cristalline des alliages $A_xB_{1-x}N$:

Les alliages nitrures des métaux de transitions cristallisent dans le système cubique à faces centrées (CFC), de type NaCl et appartiennent au groupe d'espace $(225) Fm\bar{3}m$. Ils sont formés par l'insertion d'azote dans les sites interstitiels des métaux parents.

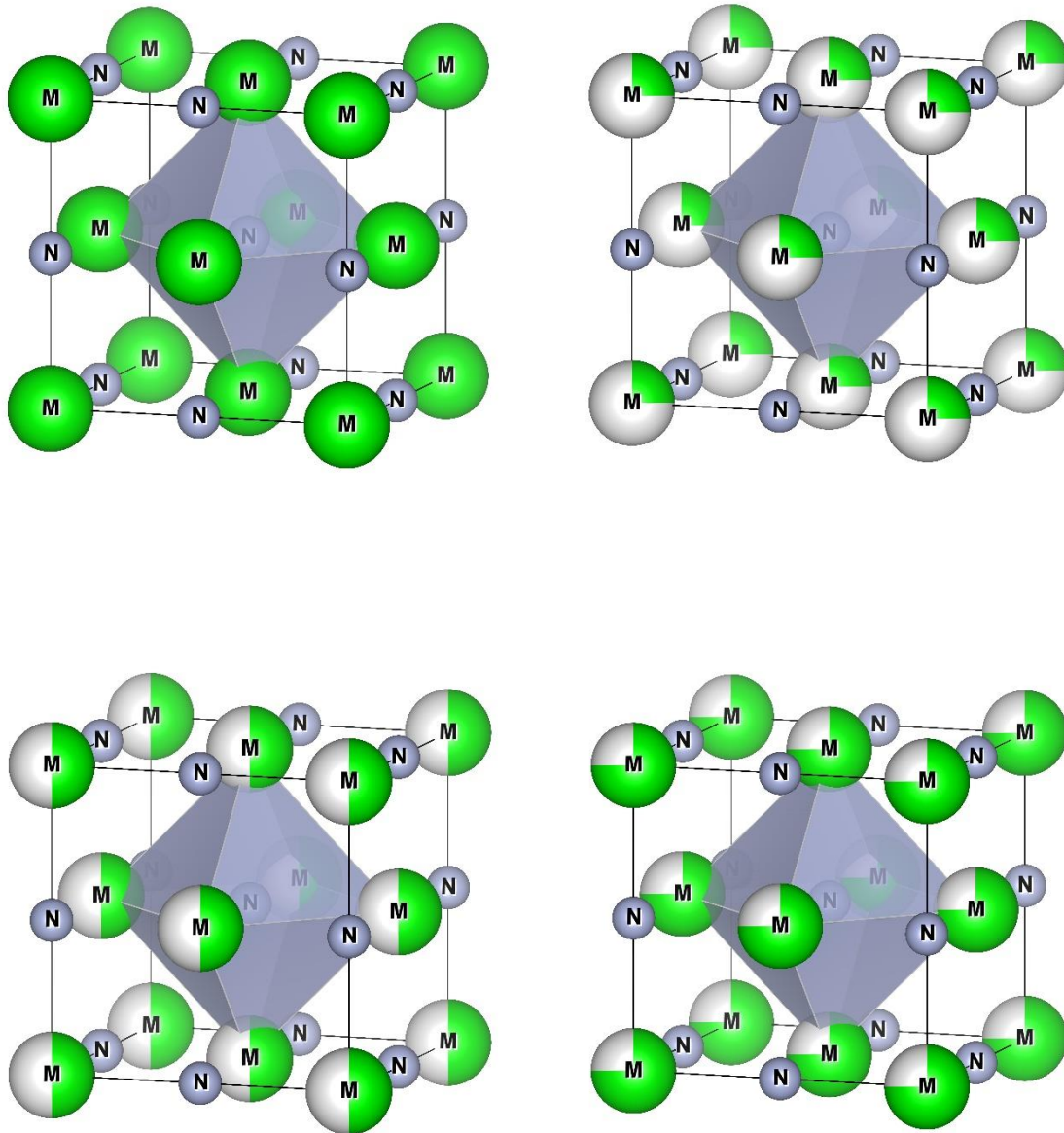


Figure IV-1: La structure des alliages $A_xB_{1-x}N$. Les atomes verts/ blancs sont des atomes des métaux de transitions et les atomes gris sont les atomes de nitrogène N. la partie vertes/ blancs de la sphère atomique indiquent l'élément (A ou B) d'alliage et sa concentration x.

IV-3. Détails des calculs :

Nous avons effectué nos calculs en utilisant la méthode EMTO [1–3] en combinaison avec l'approximation du potentiel cohérent [4,5] dans le cadre de la DFT [6,7] implémentée dans le code EMTO-CPA. Le potentiel d'échange-corrélation est traité dans le cadre des approximations suivantes :

- L'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof révisé pour les solides (GGA-PBEsol) [8].
- L'approximation du gaz d'Airy locale (Local Airy Gas LAG) [9].

Les états Ti ($3p^6$, $3d^2$ et $4s^3$), Zr ($4p^6$, $4d^2$ et $5s^2$), Nb ($4p^6$, $4d^3$ et $5s^2$), Mo ($4p^6$, $4d^4$ et $5s^2$), Hf ($4f^{14}$, $5p^6$, $5d^3$ et $6s^2$) et Ta ($4f^{14}$, $5p^6$, $5d^3$ et $6s^2$) ont été traités comme des états de valence, tandis que les électrons ($2s^2$ et $2p^3$) sont considérés comme des états de valence dans le cas de N. Le rapport des rayons de sphère potentiels de (A et B/N) a été fixé pour toutes les alliages à (0.97/0.8), ce qui minimise la discontinuité. La zone de Brillouin a été échantillonnée en $25 \times 25 \times 25$ k points. La convergence de l'énergie par rapport aux paramètres de calcul a été fixée à 10^{-7} Ry.

IV-4. Détermination des paramètres structuraux :

Avant de calculer les propriétés élastiques et électroniques, il faut passer par une étape importante qui est la détermination du paramètre de maille (a), le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 , l'énergie totale a été calculée en fonction du volume pour 11 constantes de réseau cubiques différentes, la courbe obtenue a été ensuite interpolée par l'équation d'état de Birch-Murnaghan [10] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{9}{16} B_0 V_0 \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 - \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 6 \right] \right\} \quad (\text{IV-01})$$

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

Le module de compressibilité est donné par :

$$B(V) = V \frac{\partial^2 E(V)}{\partial V^2} \quad (\text{IV-02})$$

La dérivée du module de compressibilité est donnée par :

$$B'_0 = \left. \frac{\partial B}{\partial P} \right|_{V=V_0} \quad (\text{IV-03})$$

IV-5. Etude des propriétés structurales, mécaniques et électroniques des alliages $\text{Ta}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ (B = Ti et Zr) :

IV-5.1. Propriétés structurales des alliages $\text{Ta}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$:

Nous avons calculé les propriétés structurales des composés binaires TiN, ZrN et TaN ainsi que de leurs alliages ternaires $\text{Ta}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ (B = Ti et Zr) par la méthode EMTO pour les différentes concentrations ($0 \leq x \leq 1$) dans la structure CFC. Les approximations PBEsol et LAG ont été utilisées pour représenter la variation de l'énergie totale (E) avec le volume (V), comme illustré dans la figure (IV-2) on représente l'état fondamental de la maille par l'énergie minimale E_0 , qui correspond au volume d'équilibre V_0 , d'où on déduit la constante du réseau (a).

Les propriétés structurales d'équilibre (constantes de réseau (a), module de compressibilité B_0 en GPa et sa dérivée B'_0 calculées pour les alliages $\text{Ta}_x\text{Ti}_{1-x}\text{N}$ et $\text{Ta}_x\text{Zr}_{1-x}\text{N}$ sont présentées dans les tableaux (IV-2, IV-3, IV-4 et IV-5) avec les résultats théorique et expérimentaux déjà disponibles dans la littérature.

Nous pouvons conclure à partir de ces tableaux numériques que :

- Pour les binaires TiN, ZrN et TaN on peut voir clairement que nos résultats calculés en utilisant les deux approximations PBEsol et LAG sont en bon accord avec l'expérimental [11–13,17] et d'autres données théoriques [14,15,18].
- Pour l'étude des alliages ternaires $\text{Ta}_x\text{Ti}_{1-x}\text{N}$ et $\text{Ta}_x\text{Zr}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75), nos résultats sont en bon accord avec les mesures théoriques [15,18].
- Les paramètres de réseau obtenus avec LAG et PBEsol dans le présent travail pour TaN sont en bon accord avec la valeur expérimentale $4.40\text{\AA}$ de Réf [17] et s'éloignent de la valeur expérimentale $4.33\text{\AA}$ de Réf [16] de 1.77% et 1.57% respectivement pour LAG et PBEsol. Selon (Matenoglou et al.), le paramètre du réseau TaN ne peut pas être déterminé avec précision à partir de mesures XRD conventionnelles en raison de la présence des contraintes résiduelles intrinsèques [16].

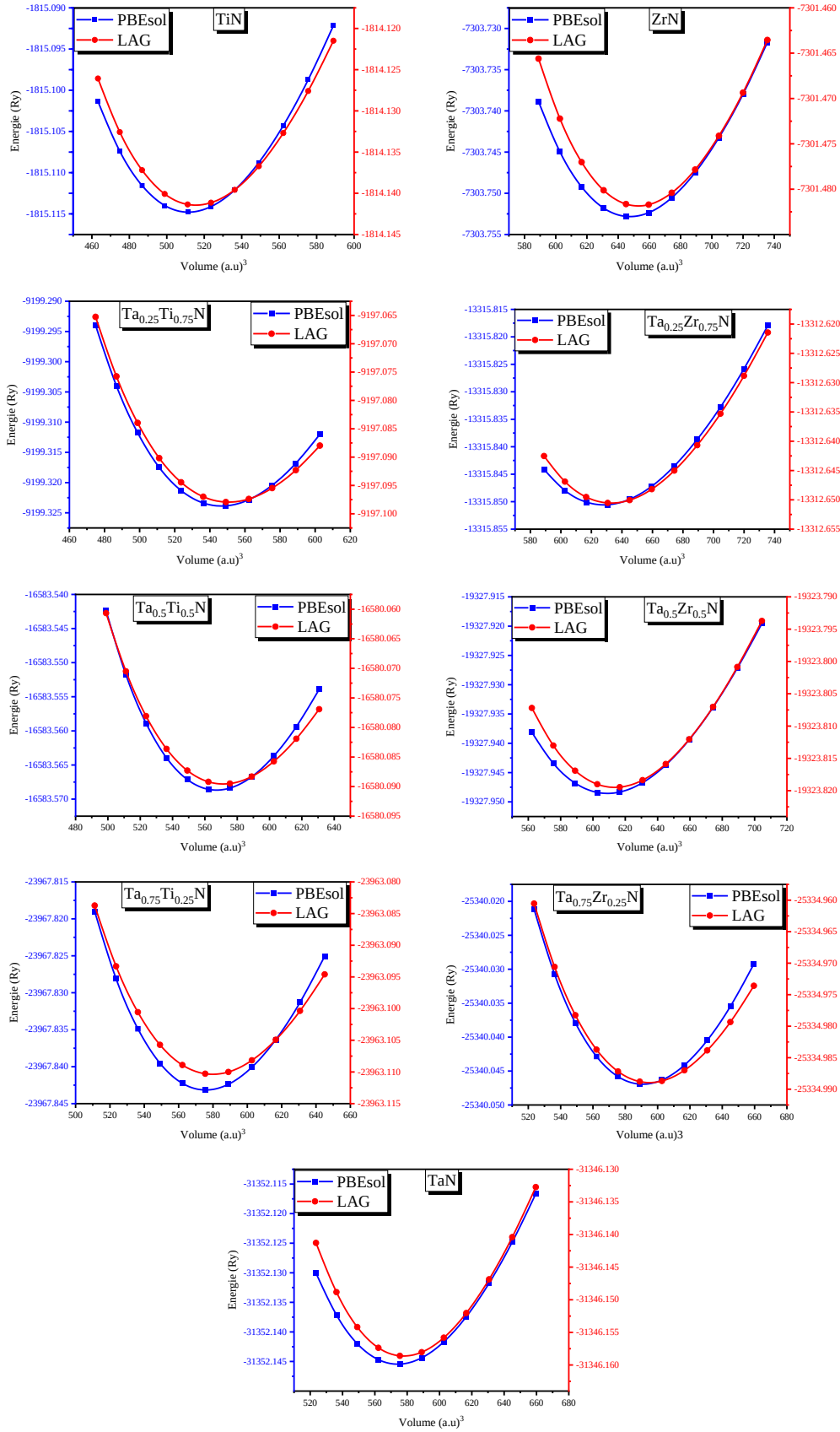


Figure IV-2: La variation de l'énergie en fonction du volume pour les alliages $Ta_xB_{1-x}N$ ($B = \text{Ti}$ et Zr) calculée par les approximations PBEsol et LAG.

Tableau IV-2: Les valeurs calculées des constantes du réseau (a) en Å de l'alliage $Ta_xTi_{1-x}N$.

L'alliage	x	Constante du réseau a (Å)			
		Nos calculs (EMTO)		Expérimentale	DFT
		PBEsol	LAG		
$Ta_xTi_{1-x}N$	0	4.232	4.243	4.24 [11] 4.23 [12,13]	4.249 [14] 4.242 [15]
	0.25	4.326	4.337	—	4.304 [15]
	0.5	4.380	4.391	—	4.348 [15]
	0.75	4.402	4.412	—	4.387 [15]
	1	4.398	4.407	4.33 [16] 4.40 [17]	4.413 [14] 4.424 [15] 4.443 [18]

Tableau IV-3: Les valeurs calculées du module de compressibilité (B_0) en GPa et sa dérivée B'_0 de l'alliage $Ta_xTi_{1-x}N$ par les approximations PBEsol et LAG.

L'alliage	x	Module de compressibilité B_0 (GPa)			B'_0		
		Nos calculs		DFT	Nos calculs		DFT
		PBEsol	LAG		PBEsol	LAG	
$Ta_xTi_{1-x}N$	0	291	283	271 [14] 280 [15]	4.24	4.25	—
	0.25	290	282	290 [15]	4.47	4.49	—
	0.5	297	289	304 [15]	4.47	4.48	—
	0.75	315	307	317 [15]	4.46	4.47	—
	1	344	335	328 [14] 329 [15] 334.6 [18]	4.46	4.47	4.112 [18]

Tableau IV-4: Les valeurs calculées des constantes du réseau (a) en Å de l'alliage $Ta_xZr_{1-x}N$.

L'alliage	x	Constante du réseau a (Å)			
		Nos calculs (EMTO)		Expérimentale	DFT
		PBEsol	LAG		
$Ta_xZr_{1-x}N$	0	4.578	4.590	4.57 [13]	4.596 [14] 4.618 [15] 4.607 [18]
	0.25	4.532	4.544	—	4.554 [18] 4.565* [18]
	0.50	4.485	4.496	—	4.514 [18] 4.521* [18]
	0.75	4.440	4.450	—	4.473 [18] 4.480* [18]
	1	4.398	4.407	4.33 [16] 4.40 [17]	4.413 [14] 4.424 [15] 4.443 [18]

* SQS

Tableau IV-5: Les valeurs calculées du module de compressibilité (B_0) en GPa et sa dérivée B'_0 de l'alliage $Ta_xZr_{1-x}N$ par les approximations PBEsol et LAG.

L'alliage	x	Module de compressibilité B_0 (GPa)			B'_0		
		Nos calculs		DFT	Nos calculs		DFT
		PBEsol	LAG		PBEsol	LAG	
$Ta_xZr_{1-x}N$	0	261	254	248 [14] 246 [15] 253 [18]	4.40	4.40	4.072 [18]
	0.25	277	270	270 [18] 269* [18]	4.39	4.40	4.531 [18] 4.387* [18]
	0.50	296	288	289 [18] 279* [18]	4.43	4.43	4.623 [18] 4.523* [18]
	0.75	318	310	310 [18] 307* [18]	4.50	4.49	4.717 [18] 4.431* [18]
	1	344	335	328 [14] 329 [15] 334.6 [18]	4.46	4.47	4.112 [18]

* SQS

En ce qui concerne la dépendance du paramètre de réseau à la composition atomique, la loi de Végard [19] indique que pour des solutions solides de substitution, le paramètre de réseau varie linéairement avec la composition atomique (x). Cette loi n'est qu'une loi approchée et l'on peut observer soit des déviations négatives soit des déviations positives par rapport à la linéarité.

En effet pour un alliage $A_xB_{1-x}C$ le paramètre s'écrit :

$$a_{A_xB_{1-x}C} = xa_{AC} + (1 - x)a_{BC} \quad (IV-04)$$

Où a_{AC} et a_{BC} sont les paramètres de réseau des compositions binaires AC et BC respectivement.

La variation de la constante du réseau (a) comparées aux valeurs fournies par la loi de Végard et La variation du module de compressibilité (B_0) en GPa à l'équilibre pour les deux alliages $Ta_xTi_{1-x}N$ et $Ta_xZr_{1-x}N$ en fonction de la concentration (x) ($0 \leq x \leq 1$) calculée par les deux approximations PBEsol et LAG sont présentées dans les figures (IV-3 et IV-4) respectivement.

- Pour le $Ta_xTi_{1-x}N$ la variation de la constante du réseau (a) est non linéaire et de forme quadratique par l'approximation PBEsol .
- Pour les alliages $Ta_xZr_{1-x}N$ la constante du réseau varie presque linéairement avec la composition (x) et donc obéit à la loi de Végard.
- On note que la constante du réseau pour le cas des alliages $Ta_xZr_{1-x}N$ diminue avec la croissance de la concentration (x) de Tantale (Ta) et elle augmente dans le cas de l'alliage $Ta_xTi_{1-x}N$ avec les deux approximation PBEsol et LAG. La raison est attribuée au rayon atomique du Tantale qui est supérieur à celui de Titane et inférieur à celui de Zircon.
- La figure (IV-4) montre que les valeurs du module de compressibilité des alliages $Ta_xZr_{1-x}N$ augmentent en fonction de la concentration (x) par contre il est presque constant pour l'alliage $Ta_xTi_{1-x}N$ quand $x \leq 0.3$ puis il augmente quand $x \geq 0.3$ avec PBEsol et LAG. Cela donne une idée que lorsque la concentration (x) augmente de $x = 0$ à $x = 1$ ces alliages devient moins compressible.

La variation du paramètre de réseau et du module de compressibilité par rapport à la concentration (x) est suivie par les relations du tableau IV-6.

Tableau IV-6: Le fit quadratique des paramètres de réseau et du module de compressibilité calculée par LAG et PBEsol pour les alliages $Ta_xB_{1-x}N$ ($B = Ti$ et Zr).

$a_{Ta_xTi_{1-x}N}^{LAG} = 4.2413 + 0.2433x - 0.0755x^2$	$B_{0Ta_xTi_{1-x}N}^{LAG} = 283.8042 - 30.392x + 81.119x^2$
$a_{Ta_xZr_{1-x}N}^{LAG} = 4.5908 - 0.1937x + 0.0094x^2$	$B_{0Ta_xZr_{1-x}N}^{LAG} = 254.3636 + 56.121x + 24.242x^2$
$a_{Ta_xTi_{1-x}N}^{PBEsol} = 4.2351 + 0.4211x - 0.2604x^2$	$B_{0Ta_xTi_{1-x}N}^{PBEsol} = 291.8671 - 31.296x + 82.750x^2$
$a_{Ta_xZr_{1-x}N}^{PBEsol} = 4.5783 - 0.1917x + 0.0119x^2$	$B_{0Ta_xZr_{1-x}N}^{PBEsol} = 261.5594 + 57.058x + 24.942x^2$

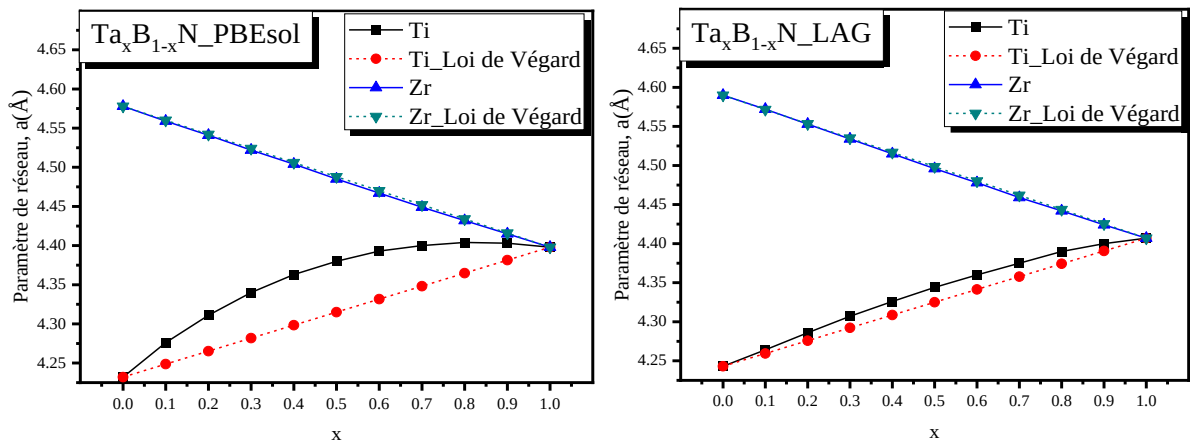


Figure IV-3: La variation de la constante du réseau a (Å) en fonction de la composition (x) des alliages $Ta_xB_{1-x}N$ ($B = Ti$ et Zr) calculée par les approximations PBEsol et LAG.

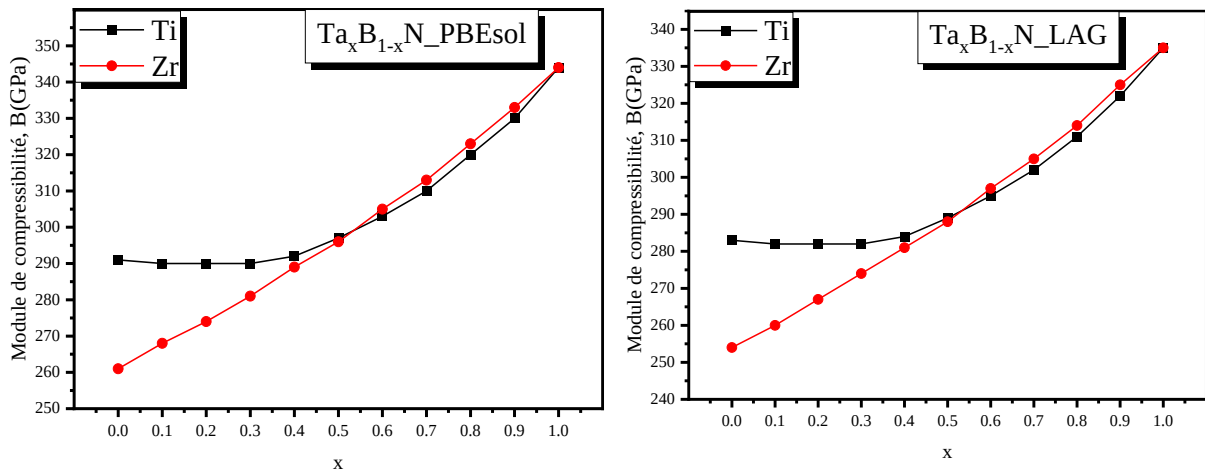


Figure IV-4 : La variation du module de compressibilité B_0 (GPa) en fonction de la composition (x) des alliages $Ta_xB_{1-x}N$ ($B = Ti$ et Zr) calculée par les approximations PBEsol et LAG.

IV-5.2. Propriétés élastiques des alliages $Ta_xB_{1-x}N$:

Pour les structures cristallines cubique et en tenant compte de toutes les symétries, le nombre des constantes élastiques indépendantes est réduit à trois (C_{11} , C_{12} et C_{44}).

Les valeurs calculées des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}), le module de Young (E), le module de cisaillement (G), le coefficient de Poisson (ν) et le facteur d'anisotropie de Zener (A_z) avec EMTO-CPA en utilisant la fonctionnelle d'échange-corrélation PBEsol et LAG pour les binaires (TiN, ZrN et TaN) et leurs alliages ternaires $Ta_xTi_{1-x}N$ et $Ta_xZr_{1-x}N$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) sont présentées dans les tableaux (IV-7 et IV-8) avec les résultats expérimentaux et théorique disponibles dans la littérature.

À partir de ces tableaux, on a pu constater que la stabilité mécanique pour le cas d'un système cubique, via trois constantes élastiques C_{11} (la résistance à la contrainte appliquée sur les plans (100) suivant la direction [100]), C_{12} et C_{44} (la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan (100) suivant [010]), donnée par les conditions de stabilité de Born et Huang [20,21] (voir paragraphe III-7) sont satisfaites :

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (IV-05)$$

Les valeurs calculées de la PBEsol et LAG (rapportés dans les tableaux (IV-7 et IV-8)) sont comparées avec les données expérimentales disponibles en littérature. Ils sont en bon accord [12,23–27,29,30].

Les valeurs obtenues des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} sont en bon accord avec les valeurs théoriques [14,15,18,28], on peut remarquer que les valeurs calculées de C_{11} en utilisant la PBEsol sont supérieures à celles calculées en utilisant LAG par contre les valeurs calculées de C_{12} par PBEsol sont inférieures à celles calculées par LAG, Cela peut être expliqué par le fait que le module de compressibilité de PBEsol est légèrement supérieur à celui de LAG.

Le facteur d'anisotropie de Zener (A_z) mesure le degré d'anisotropie des solides [22] (voir paragraphe III-8). Pour les cristaux isotropes (est uniformément déformable le long de toutes les directions) $A = 1$ et les écarts par rapport à l'unité indiquent le degré d'anisotropie. Pour l'alliage $Ta_xTi_{1-x}N$, les valeurs calculées du facteur sont inférieures à 1 et diminue de (0.69-0.6) à (0.27-23) pour le (LAG-PBEsol) respectivement. De même, pour l'alliage $Ta_xZr_{1-x}N$ le facteur diminue et varie de (0.61-0.52) à (0.27-23) avec (LAG-PBEsol) ce qui indique clairement que ces alliages sont de nature anisotrope et que le degré de rigidité variera le long des axes cubiques $\langle 100 \rangle$.

Tableau IV-7: Les valeurs calculées par les deux approximations PBEsol et LAG des (C_{11} , C_{12} et C_{44}), (E), (G), (ν) et (A_z) de l'alliage $Ta_xTi_{1-x}N$ pour les concentrations (0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1.0).

Ta_xTi_{1-x}N								
x	C₁₁(GPa)	C₁₂(GPa)	C₄₄(GPa)	G(GPa)	E(GPa)	ν	A_z	Réf
0	638.27	117.37	157.30	192.73	473.63	0.23	0.6	PBEsol
	593.87	127.57	160.37	186.37	458.46	0.23	0.69	LAG
	—	—	—	—	471.85	—	—	[12]Exp
	625	165	163	—	—	—	—	[23]Exp
	507	96	163	—	427.2	—	0.79	[24]Exp
	498	106	168	190	—	—	0.86	[25]Exp
	—	—	—	—	465	—	—	[26]Exp
	—	—	—	—	458.4±79	—	—	[27]Exp
0.25	565	126	165	185	453	0.22		[14]DFT
	586	126	162	186	458	0.227	0.7	[15]DFT
0.5	640.47	114.77	131.31	174.05	435.10	0.25	0.50	PBEsol
	590.35	127.82	134.42	167.31	419.06	0.25	0.58	LAG
	623	129	133	171	429	0.256	0.538	[15]DFT
0.75	665.54	112.73	111.26	161.76	410.72	0.27	0.40	PBEsol
	610.93	128.04	114.55	155.17	394.85	0.27	0.47	LAG
	660	126	108	157	401	0.28	0.404	[15]DFT
1	709.46	117.77	91.56	149.89	388.11	0.29	0.31	PBEsol
	652.39	134.30	95.26	144.14	373.91	0.30	0.37	LAG
	684	134	89	143	372	0.304	0.324	[15]DFT
1	769.21	131.40	73.01	138.47	366.27	0.32	0.23	PBEsol
	711.12	146.94	76.38	133.25	352.95	0.32	0.27	LAG
	699	149	62	119	318	0.34	—	[14]DFT
	724	132	61	122	326	0.335	0.206	[15]DFT
	726	133	66	127	337	0.33	—	[18]DFT
	817	112	71	144	380	0.32	—	[28]DFT

Tableau IV-8: Les valeurs calculées par les deux approximations PBEsol et LAG des (C_{11} , C_{12} et C_{44}), (E), (G), (ν) et (A_z) de l'alliage $Ta_xZr_{1-x}N$ pour les concentrations (0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1.0).

Ta_xZr_{1-x}N								
x	C₁₁(GPa)	C₁₂(GPa)	C₄₄(GPa)	G(GPa)	E(GPa)	ν	A_z	Réf
0	597.35	92.83	130.53	170.49	420.01	0.23	0.52	PBEsol
	548.14	106.93	134.67	164.29	405.45	0.23	0.61	LAG
	611 471 —	117 88 —	129 138 —	— 160 —	— — 428±10	— — —	0.52 — —	[25]Exp [29]Exp [30]Exp
	531 520 524	110 107 108	121 116 119	151 146 149	378 366 372	0.25 0.251 0.248	— 0.562 —	[14]DFT [15]DFT [18]DFT
0.25	643.22	93.89	121.38	169.48	422.3	0.25	0.44	PBEsol
	590.88	109.56	125.18	163.14	407.38	0.25	0.52	LAG
	556 433*	106 181*	108 172*	146 144*	368 366*	0.261 0.27*	— —	[18]DFT [18]DFT
0.5	695.40	96.30	109.82	166.40	420.41	0.26	0.37	PBEsol
	639.76	112.12	113.26	160.12	405.26	0.27	0.43	LAG
	645 443*	127 197*	94 159*	143 137*	370 353*	0.294 0.288*	— —	[18]DFT [18]DFT
0.75	739.95	107.03	94.84	157.62	405.81	0.29	0.30	PBEsol
	682.22	123.89	97.89	151.32	390.43	0.29	0.35	LAG
	668 447*	124 217*	82 154*	136 127*	355 333*	0.307 0.310*	— —	[18]DFT [18]DFT
1	769.21	131.40	73.01	138.47	366.27	0.32	0.23	PBEsol
	711.12	146.94	76.38	133.25	352.95	0.32	0.27	LAG
	699 724 726 817	149 132 133 112	62 61 66 71	119 122 127 144	318 326 337 380	0.34 0.335 0.33 0.32	— 0.206 — —	[14]DFT [15]DFT [18]DFT [28]DFT

* SQS

Les variations des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}), le module de cisaillement G , le module de Young E , le rapport de Pugh G/B et le coefficient de Poisson (ν) en fonction de (x) pour les alliages ($Ta_xTi_{1-x}N$ et $Ta_xZr_{1-x}N$) sont illustrées sur les figures (IV-5, IV-6 et IV-7) respectivement.

À partir de ces figures, On peut constater que lorsque la concentration de Tantale (Ta) augmente la constante élastiques C_{11} augmente aussi d'environ 20% (29%). C_{12} presque constant pour $x \leq 0.8$ (0.5) puis il augmente, tandis que les valeurs des constante élastiques C_{44} diminuée d'environ 53% (44%) pour les deux alliages $Ta_xTi_{1-x}N$ ($Ta_xZr_{1-x}N$) respectivement. On constate aussi que la constante élastique C_{11} est plus élevée que C_{44} , ce qui suggère que la déformation par cisaillement est plus facile à effectuer que la compression dans les directions cristallographiques principales.

Le module de cisaillement diminue avec l'augmentation de la concentration de Tantale (Ta) ceci peut résulter de la diminution de C_{44} . Ce qui signifie que ces alliages ternaires deviennent moins résistants à l'action des contraintes du cisaillement.

Nous pouvons voir aussi que le module de Young a un comportement similaire avec le module de cisaillement pour les alliages $Ta_xTi_{1-x}N$ dont les quantités sont diminuées par contre pour l'alliage $Ta_xZr_{1-x}N$ le module de Young augmente de (420.01 GPa/405.45 GPa) à (423 GPa/409 GPa) puis diminue à (366.27 GPa/352.95 GPa) pour (PBESol/LAG) respectivement.

La ductilité d'un matériau est déterminée par le rapport de Pugh K , coefficient de Poisson ν [31] et la pression de Cauchy C'' (voir paragraphe III-10). La figure (IV-7) montre que les valeurs G/B de l'alliage $Ta_xTi_{1-x}N$ sont supérieures à la valeur critique 0.57 pour ($x < 0.38$ -0.40), ce qui suggère qu'il est fragile, tandis que les valeurs G/B sont inférieures à 0.57 pour ($x > 0.38$ -0.40) pour les deux fonctionnelles (LAG-PBESol), ce qui indique qu'ils sont ductiles. On peut voir aussi que l'alliage $Ta_xZr_{1-x}N$ est fragile pour ($x < 0.44$ -0.46) et ductile lorsque ($x > 0.44$ -0.46) avec (LAG-PBESol). Le coefficient de Poisson confirme les mêmes conclusions que le rapport de Pugh pour une valeur critique de $\nu = 0.26$.

Pettifor établit un critère de ductilité basé sur la pression de Cauchy $C'' = (C_{12} - C_{44})$ [32]. Alors que les matériaux avec $C'' < 0$ ($C_{12} < C_{44}$) sont fragiles (avec des liaisons covalentes plus directionnelles), ceux avec $C'' > 0$ ($C_{12} > C_{44}$) sont ductiles (avec des liaisons métalliques non directionnelles). D'après le critère de Pettifor, la transition du comportement fragile au comportement ductile avec l'ajout de (Ta) se produit à $x = 0.37$ ($x = 0.48$) pour le

$Ta_xTi_{1-x}N$ et $x = 0.51$ ($x = 0.62$) pour $Ta_xZr_{1-x}N$ avec LAG(PBEsol), voir l'encadré de la figure (IV-5).

Récemment, un critère révisé basé sur le rapport de Pugh G/B , la pression de Cauchy de Pettifor C'' et l'anisotropie élastique a été proposée par Senkov et al [33]. Ils ont indiqué que l'écart de la valeur critique de Pugh (G/B) par rapport au critère de Pettifor ($C_{12} - C_{44}$) peut être expliqué par le paramètre de Zener de l'anisotropie élastique A_z . Le principal résultat des critères révisés, donné dans [33], est que pour les matériaux élastiquement isotropes, c'est-à-dire ($A_z = 1$), la valeur critique de Pugh de la transition fragile-ductile BDT (Brittle-Ductile Transition) atteint sa valeur limite ($G/B = 0.6$). En augmentant l'anisotropie (A_z s'éloigne de l'unité) la valeur critique (G/B) diminue à ($G/B = 0.42$).

À cet égard, nous avons essayé d'appliquer les critères révisés aux résultats des alliages $Ta_xTi_{1-x}N$ et $Ta_xZr_{1-x}N$ en traçant $(C_{12} - C_{44})/B$ en fonction de G/B . La figure (IV-8) montre la corrélation entre la pression de Cauchy normalisée par B et le rapport de Pugh calculé pour les deux alliages en fonction de la concentration (x) de Tantale pour les deux fonctionnelles LAG et PBEsol.

Comme la montre clairement la figure (IV-8), la corrélation entre $(C_{12} - C_{44})/B$ et G/B présente une bonne relation linéaire en fonction de (x). En outre, la valeur critique adoptée précédemment de $G/B = 0.57$ (marquée par une ligne verticale en pointillés sur la figure IV-8) ne coïncide pas avec le critère de Pettifor ($(C_{12} - C_{44})/B = 0$) sauf que pour le $Ta_xTi_{1-x}N$ avec la fonctionnelle LAG, La valeur de G/B est déplacée vers le bas à 0.55 avec la PBEsol.

Dans le cas de l'alliage $Ta_xZr_{1-x}N$ La valeur de G/B est déplacée vers le bas à 0.53(0.55) calculée avec PBEsol (LAG).

En appliquant les critères unifiés, nous constatons que la transition de fragile à ductile se produit à la valeur critique du rapport de Pugh $[G/B = 0.55(0.57)] / [G/B = 0.53(0.55)]$ pour $[Ta_xTi_{1-x}N/Ta_xZr_{1-x}N]$ calculée par PBEsol (LAG), ce qui n'est pas très sensible à la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée dans les calculs. De plus, la transition se produit à la concentration autour de la valeur de $x = 0.48(0.37)$ pour $Ta_xTi_{1-x}N$ et $x = 0.62(0.51)$ dans le cas de $Ta_xZr_{1-x}N$ avec PBEsol (LAG).

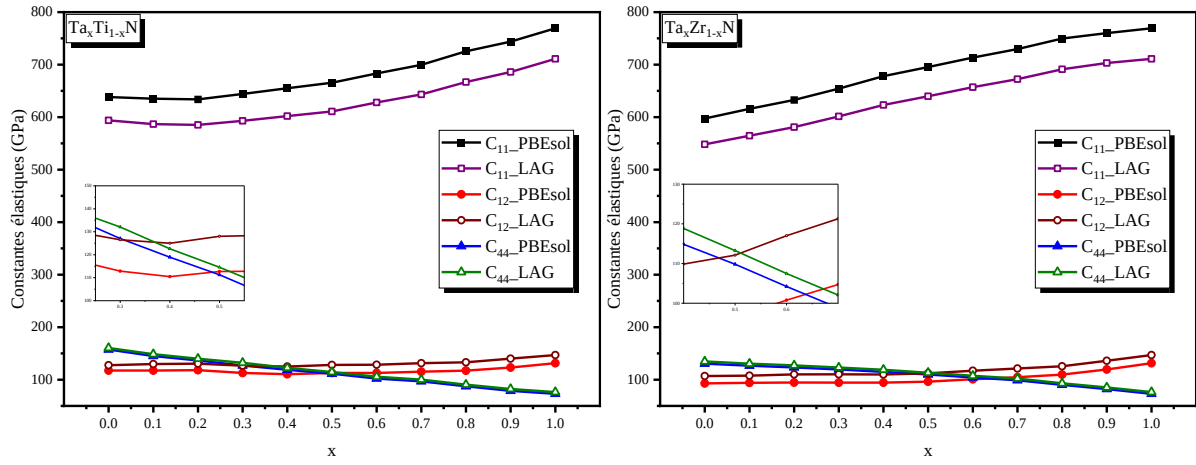


Figure IV-5: La variation des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} en fonction de concentration (x) des alliages $Ta_xTi_{1-x}N$ et $Ta_xZr_{1-x}N$ calculée par les deux approximation PBEsol et LAG.

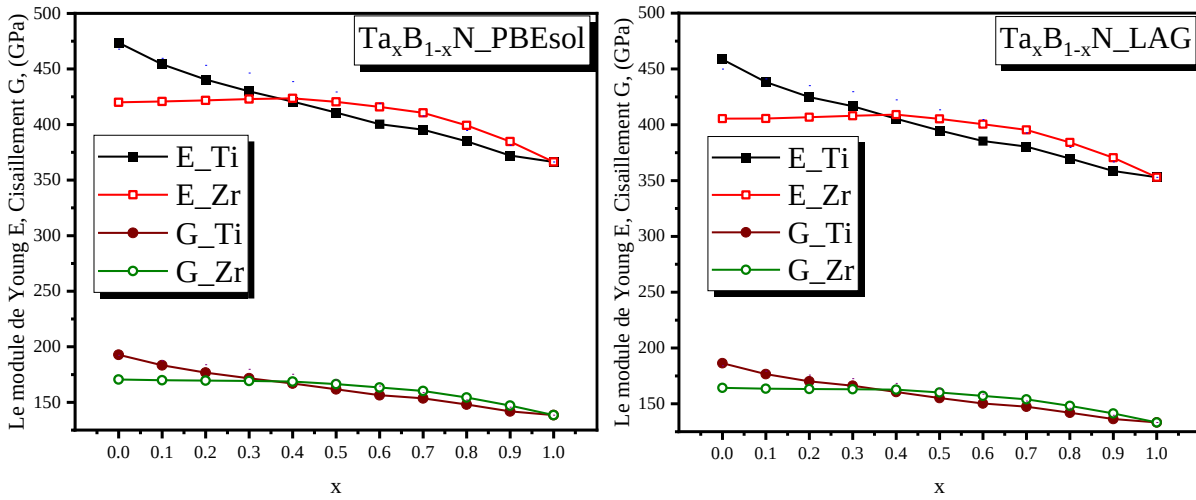


Figure IV-6: La variation du module de Young (E) et du module de cisaillement (G) en fonction de concentration (x) des alliages $Ta_xB_{1-x}N$ ($B = Ti$ et Zr) calculée par les deux approximation PBEsol et LAG.

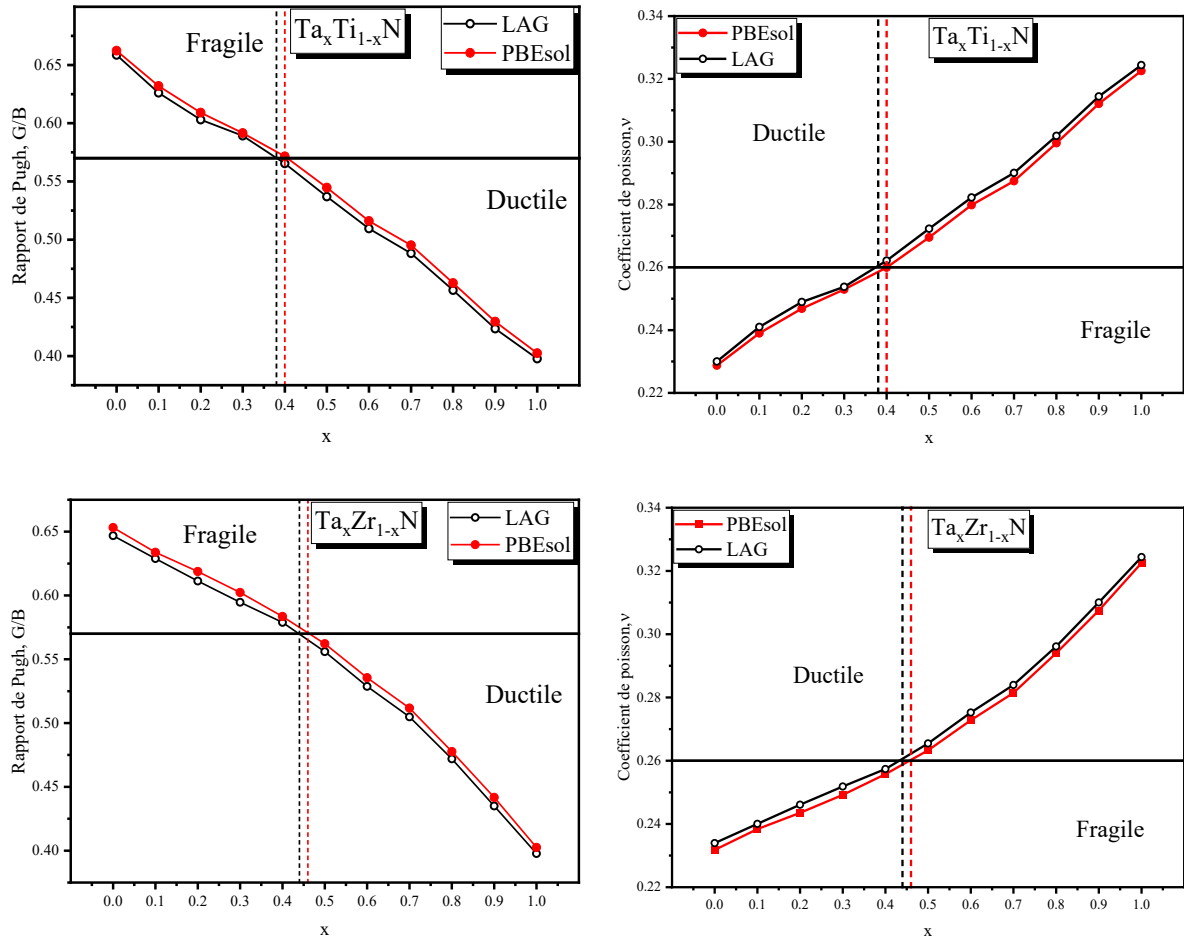


Figure IV-7: La variation du rapport de Pugh G/B et le coefficient de Poisson (ν) en fonction de concentration (x) des alliages $Ta_xB_{1-x}N$ ($B = Ti$ et Zr) calculée par les deux approximation $PBEsol$ et LAG .

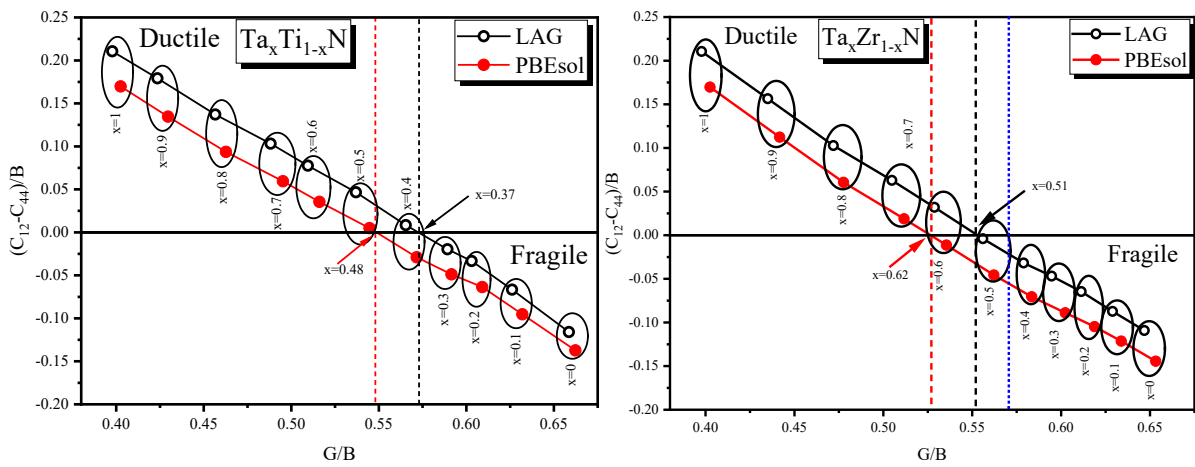


Figure IV-8: La corrélation entre $(C_{12} - C_{44})/B$ et G/B pour les alliages $Ta_xB_{1-x}N$ ($B = Ti$ et Zr) calculée par les deux approximation $PBEsol$ et LAG .

Afin d'analyser la dépendance directionnelle du module de Young, nous avons réalisé une surface tridimensionnelle (3D) qui illustre la relation entre le module de Young et les directions cristallographiques. Cette méthode permet de visualiser de manière efficace l'anisotropie élastique d'un matériau. Les surfaces fermées en trois dimensions qui illustrent la relation entre le module de Young et les directions cristallographiques d'un cristal cubique sont définies de la manière suivante [34]:

$$\frac{1}{E} = S_{11} - 2 \left(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2} S_{44} \right) (l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2) \quad (\text{IV-06})$$

S_{ij} : les compliances élastiques.

l_i : les cosinus directionnels par rapport aux axes x, y et z.

Nous avons également représenté les coupes transversales de ces surfaces dans différents plans. Les surfaces fermées 3D et les projections planes en 2D du module de Young réalisés à l'aide d'ELAtools [35] pour les alliages $\text{Ta}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ ($B = \text{Ti}$ et Zr) avec LAG et PBEsol sont représentées dans les figures (IV-9, IV-10, IV-11 et IV-12) respectivement.

La déviation de la forme sphérique est un indicateur du degré d'anisotropie élastique. D'après les figures (IV-9 et IV-11) on constate que les formes de ces surfaces sont clairement différentes de la forme sphérique, ce qui indique la présence d'une forte anisotropie élastique dans nos alliages ternaires et le degré d'anisotropie augmente avec l'augmentation de concentration (x) de (Ta), ainsi que le module de Young atteint son maximum dans les directions $\langle 100 \rangle$.

Les projections planes en 2D montrent que le module de Young dans différents plans présente un caractère anisotrope important, l'anisotropie élastique dans les trois plans (XY), (XZ) et (YZ) est inférieure à celle dans le plan (X=Y).

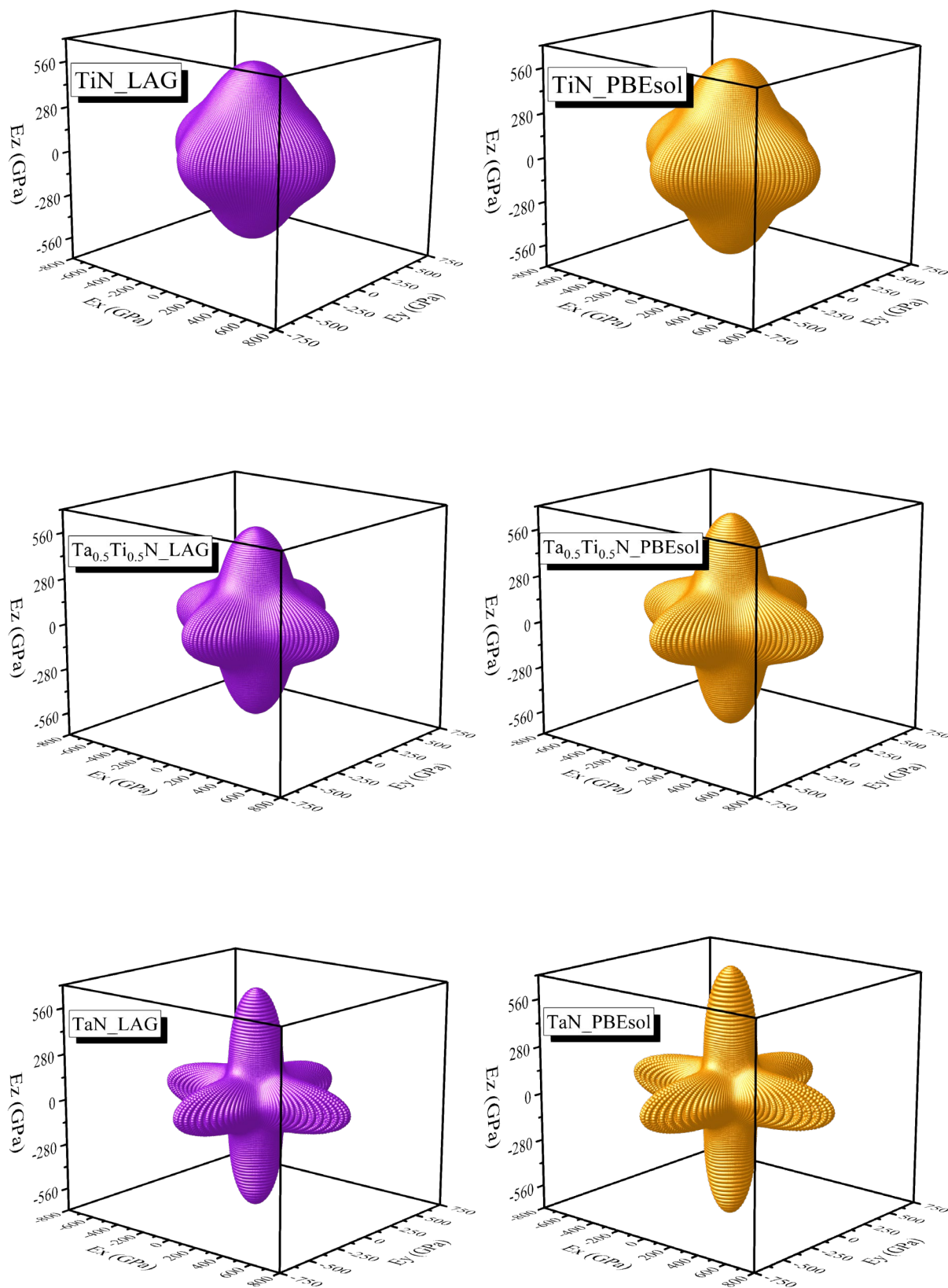


Figure IV-9: Représentation 3D du module de Young (E) de l'alliage $Ta_xTi_{1-x}N$ ($x = 0, 0.5$ et 1) avec LAG et PBEsol.

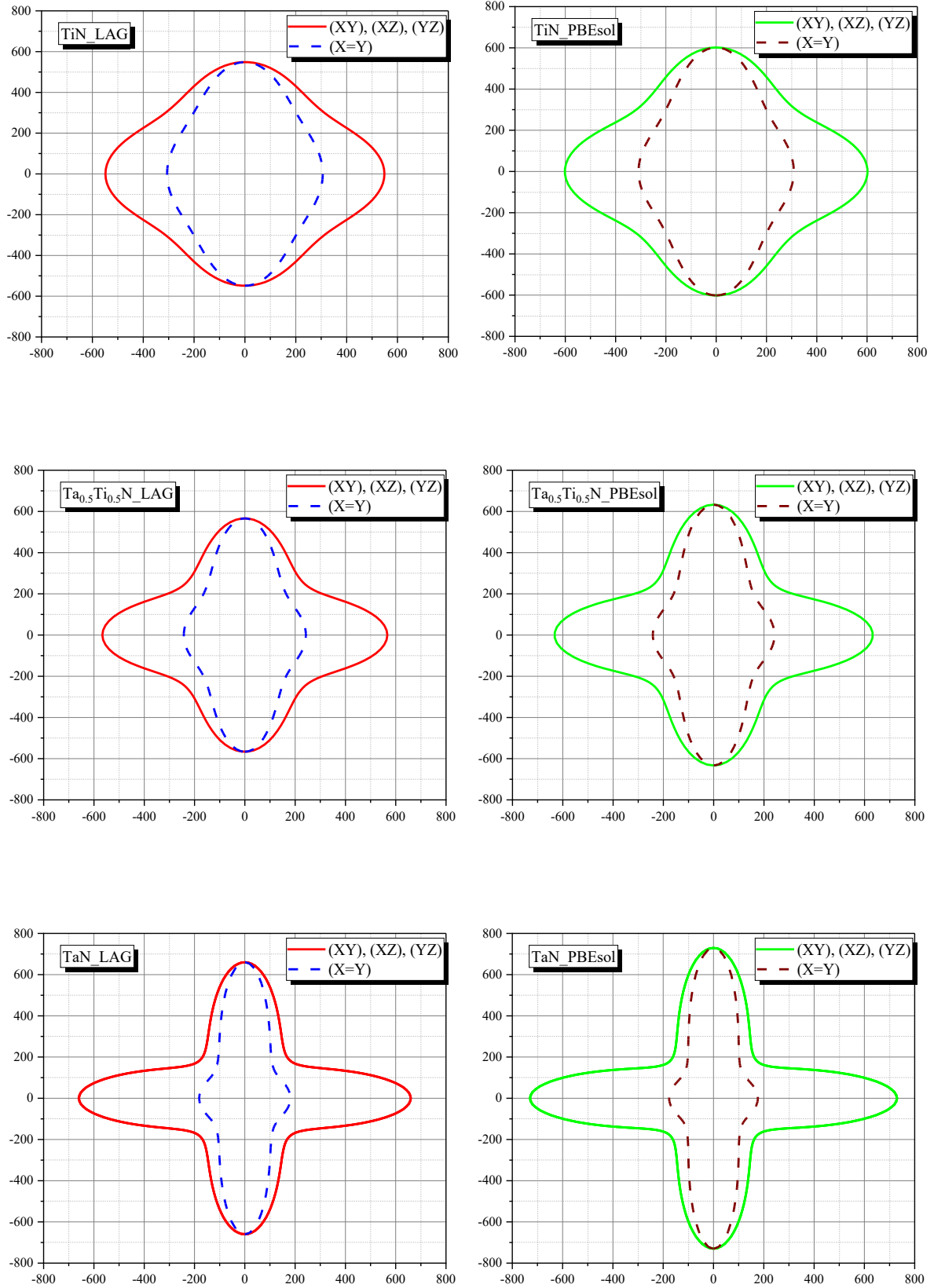


Figure IV-10: Les projections en 2D du module de Young (E) sur les plans $(X=Y)$, (XY) , (XZ) et (YZ) de l'alliage $Ta_xTi_{1-x}N$ ($x = 0, 0.5$ et 1) avec LAG et PBEsol.

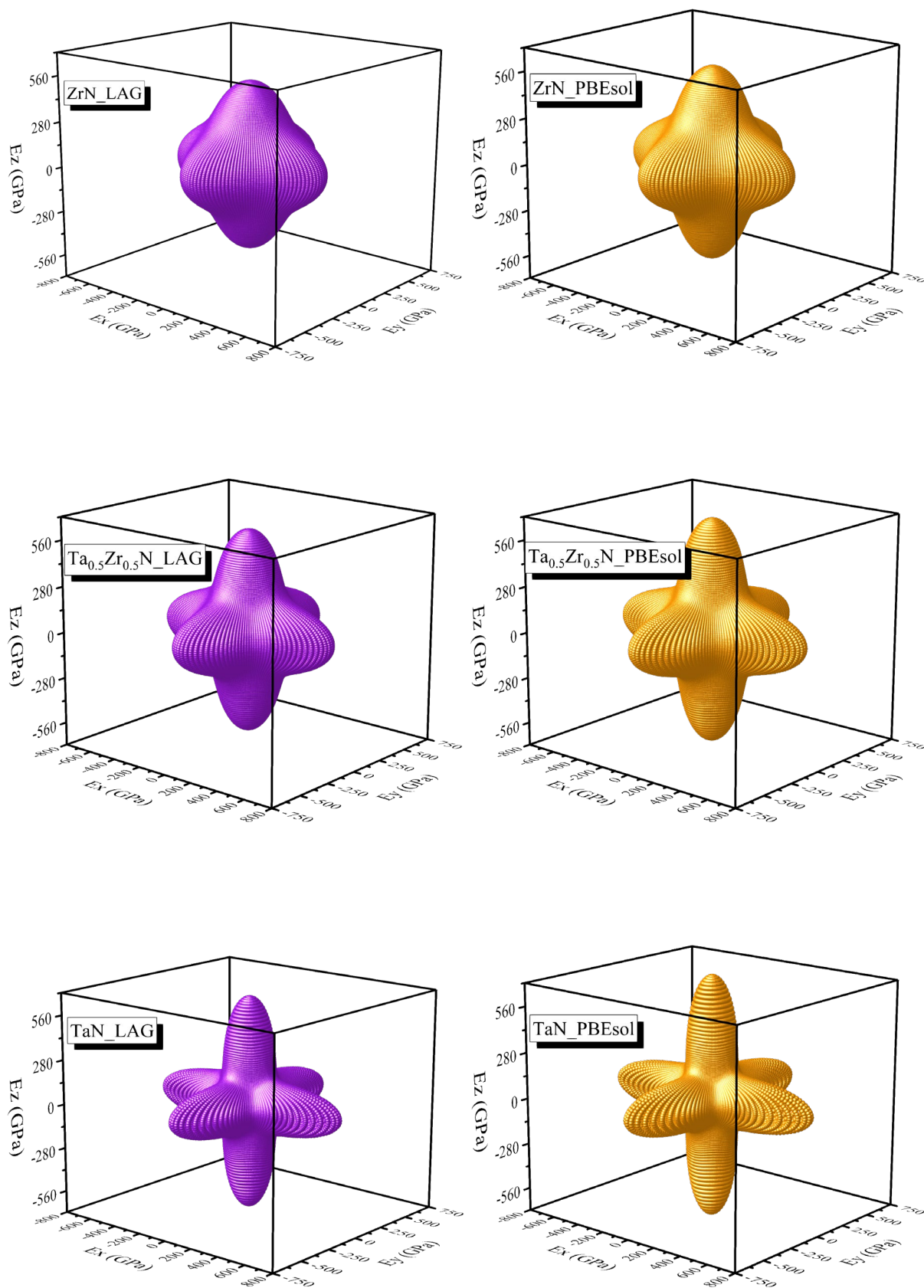


Figure IV-11: Représentation 3D du module de Young (E) de l'alliage $Ta_xZr_{1-x}N$ ($x = 0, 0.5$ et 1) avec LAG et PBEsol.

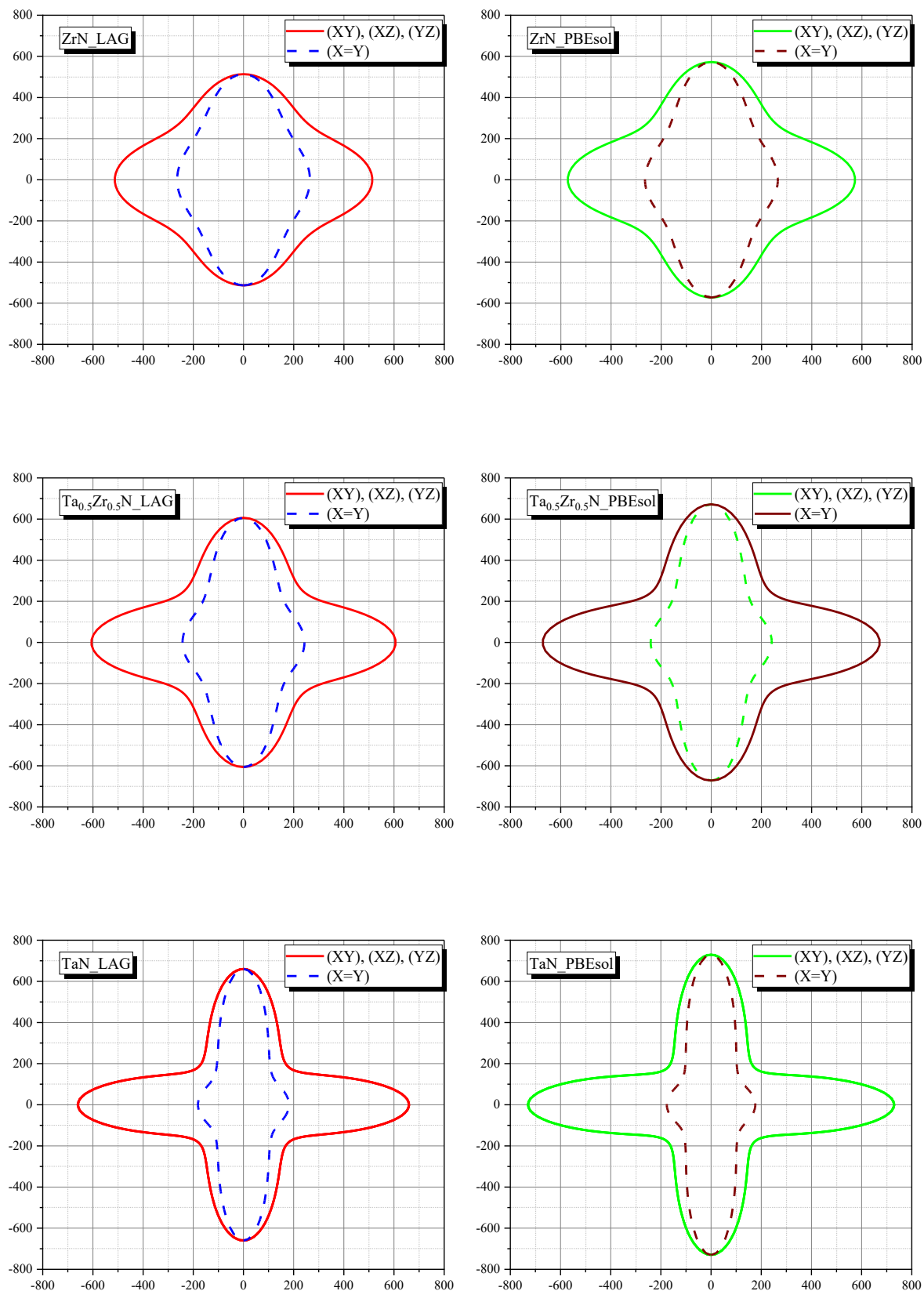


Figure IV-12: Les projections en 2D du module de Young (E) sur les plans $(X=Y)$, (XY) , (XZ) et (YZ) de l'alliage $Ta_xZr_{1-x}N$ ($x = 0, 0.5$ et 1) avec LAG et PBEsol.

Nous utilisons l'équation mentionnée dans le chapitre III pour calculer la dureté pour nos alliages. La variation de la dureté en fonction de concentration (x) pour les alliages $Ta_xB_{1-x}N$ ($B = Ti$ et Zr) est illustrée sur la figure (IV-13). La figure contient également les résultats expérimentaux de Réf [36] pour le $Ta_xTi_{1-x}N$.

On remarque bien que les évolutions des deux résultats sont sensiblement les mêmes. Les résultats théoriques sont plus représentatifs des valeurs calculées intenses. Les valeurs de dureté ne sont pas sensibles à la fonctionnelle d'échange-corrélation. La dureté maximale calculée est obtenue pour $x = 0.5(0.7)$ de Ta pour $Ta_xTi_{1-x}N(Ta_xZr_{1-x}N)$, tandis que la valeur expérimentale obtenue par Liu et al. [36] est de $x = 0.57$ dans le cas de $Ta_xTi_{1-x}N$.

La tendance à former des liaisons dans les nitrures ou carbonitrures ternaires des métaux de transition est principalement entre les orbitales p non métalliques et les orbitales d métalliques ($p(N)-d(TM)$) avec un caractère plus covalent et entre les métaux de transition $d(TM)-d(TM)$ de second voisinage avec un caractère métallique et la nature de la liaison est le principal facteur de la dureté de ce type de matériaux [37]. En outre, pour les systèmes TMCN (Transition Metal Carbonitride), comme HfC_xN_{1-x} ou TiC_xN_{1-x} , la dureté atteint son maximum pour une concentration d'électrons de valence (VEC) (Valence Electron Concentration) d'environ 8.4/cellule, la (VEC) dans ces systèmes se situant entre 8 électrons/cellule pour $x = 0$ et 9 électrons/cellule pour $x = 1$. Pour les alliages $Ta_xTi_{1-x}N$ et $Ta_xZr_{1-x}N$, la (VEC) varie entre 9/cellule pour $x = 0$ et 10 électrons/cellule pour $x = 1$. Cette concentration de Ta correspond à une (VEC) de 9.5-9.7/cellule, Des travaux similaires ont prédit des valeurs de (VEC) similaires pour les nitrures et carbures de métaux de transition, autour de 9.3-9.7/cellule [11,38,39].

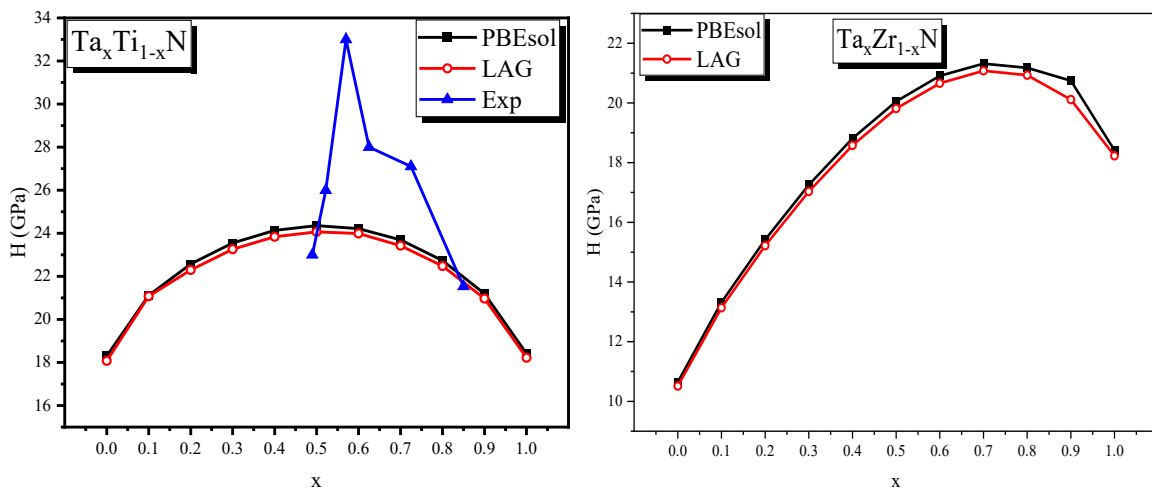


Figure IV-13: La variation de la dureté H en fonction de concentration (x) pour les alliages $Ta_xB_{1-x}N$ ($B = Ti$ et Zr) avec des résultats expérimentaux de Réf [36].

IV-5.3 Propriétés électroniques des alliages $Ta_xB_{1-x}N$:

La densité d'états totale (TDOS) et la densité d'états partielle (PDOS) des deux alliages $Ta_xB_{1-x}N$ ($B = Ti$ et Zr) ($0 \leq x \leq 1$) ont été calculées en utilisant EMTO-CPA. Les résultats sont présentés dans les figures (IV-14 et IV-15), où le niveau de Fermi est fixé à 0 eV.

Dans ces figures, nous pouvons voir que la densité d'états au niveau de Fermi (E_F) est non nulle, ce qui indique que les alliages présentent des caractéristiques métalliques. Cette observation est cohérente avec la présence d'états électroniques partiellement occupés, permettant une conduction électrique similaire à celle des métaux purs.

La densité totale d'états a presque la même forme, deux DOS importants sont observés, l'un (DOS supérieur) aux énergies les plus élevées et l'autre (DOS inférieur) aux énergies les plus basses. Les états inférieurs sont principalement composés d'orbitales N-p non métalliques hybridées avec les orbitales d de Ta et Ti ou Zr. Le DOS supérieur est dominé par l'orbital d des éléments de métaux de transition. On observe aussi un déplacement progressif des pics de densité d'états totale vers des énergies plus basses en passant de TiN/ZrN à TaN, ce déplacement est lié au déplacement des états d des métaux de transition et des états p de N.

Pour les binaires TiN et ZrN pur, la partie entre -9 eV et -2 eV est principalement composée d'états N-p et d'états Ti/Zr-d hybridés. Les états d de Ti et Zr se déplacent vers la bande de conduction en traversant le niveau de Fermi. Avec l'ajout d'atomes de Ta, la densité d'états (DOS) présente un changement minime, le pic des états d des atomes de Ta apparaît et augmente tandis que le pic des états Ti/Zr-d diminue avec l'augmentation de la concentration de Ta. On observe une hybridation entre les états N-p non métallique et les états d métalliques (Ti, Zr et Ta) qui est à l'origine de la forte liaison covalente, responsable de leur grande dureté.

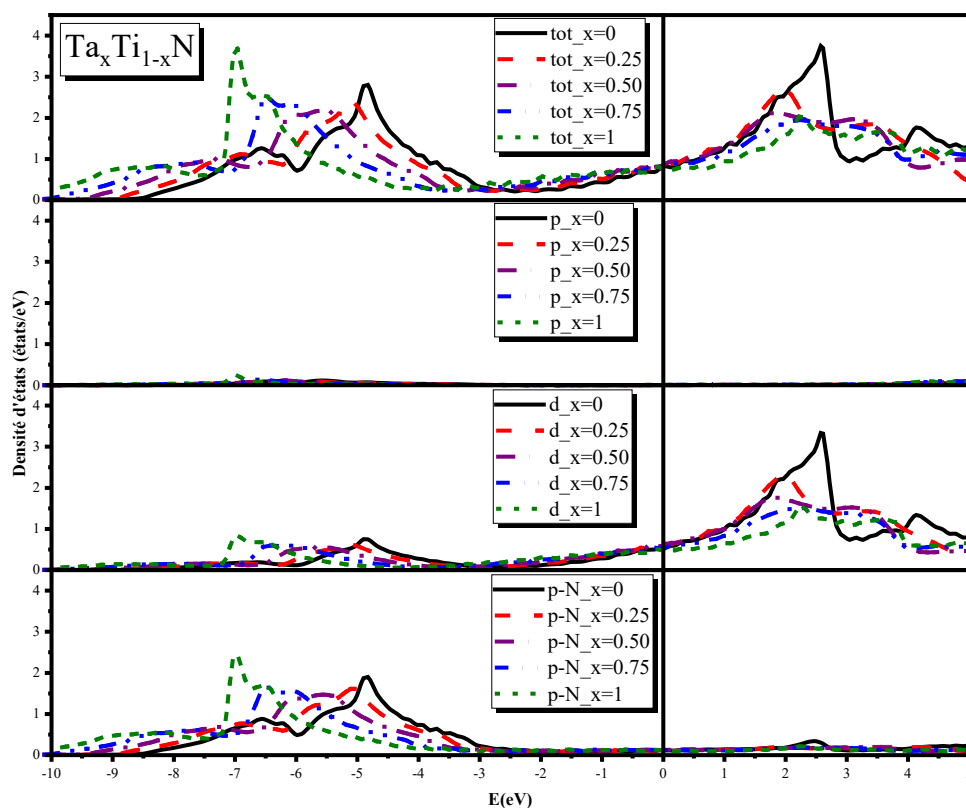


Figure IV-14: Densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage $Ta_xTi_{1-x}N$.

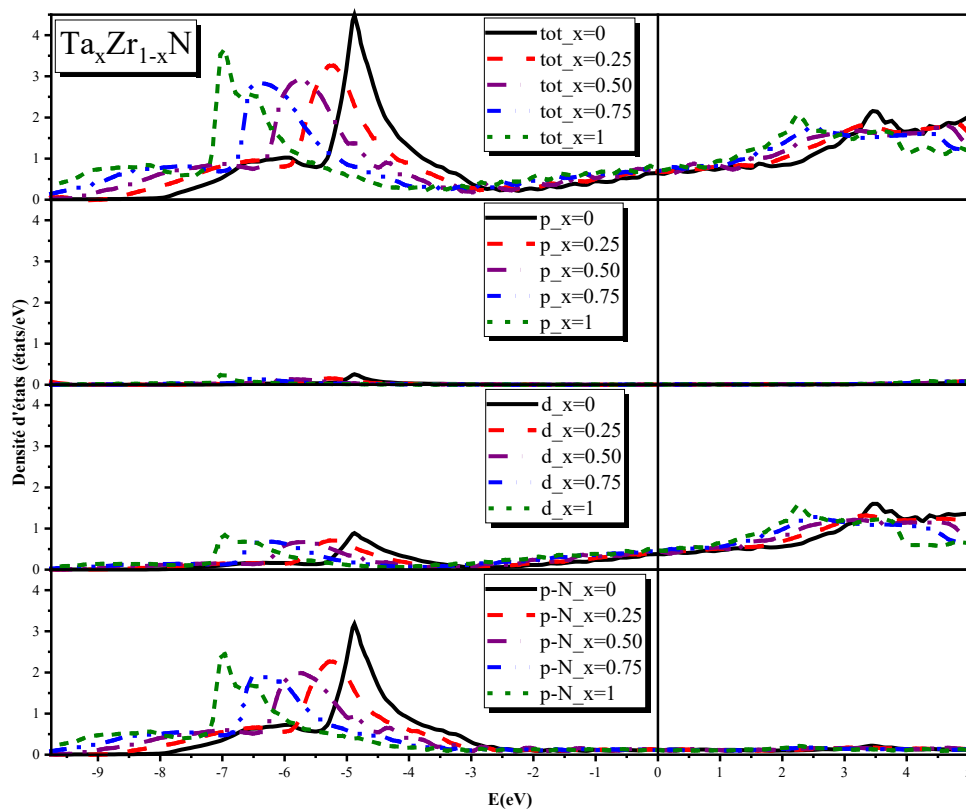


Figure IV-15: Densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage $Ta_xZr_{1-x}N$.

IV-6. Etude des propriétés structurales, mécaniques et électroniques des alliages $A_xHf_{1-x}N$ ($A = Nb, Mo$ et Ta) :

IV-6.1 Propriétés structurales des alliages $A_xHf_{1-x}N$:

Nous avons calculé les propriétés structurales des composés binaires HfN , NbN et MoN , ainsi que de leurs alliages ternaires $Nb_xHf_{1-x}N$, $Mo_xHf_{1-x}N$ et $Ta_xHf_{1-x}N$ pour des différentes concentrations par la méthode EMTO-CPA en utilisant les approximations PBEsol et LAG dans la structure CFC.

La figure IV-16 ci-dessous présente la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les alliages $Nb_xHf_{1-x}N$, $Mo_xHf_{1-x}N$ et $Ta_xHf_{1-x}N$ avec les différentes approximations PBEsol et LAG.

Les résultats déduits des courbes $E(V)$ à l'équilibre (paramètre de maille a et module de compressibilité B_0) à l'aide de l'équation de Birch-Murnaghan, pour nos trois alliages ternaires étudiés $Nb_xHf_{1-x}N$, $Mo_xHf_{1-x}N$ et $Ta_xHf_{1-x}N$ sont récapitulés dans les tableaux (IV-9, IV-10, IV-11, IV-12, IV-13 et IV-14) avec les résultats expérimentaux et d'autres résultats théoriques disponibles dans le but d'évaluer nos résultats obtenus.

À partir de ces résultats nous pouvons dire que :

- Nos résultats calculés pour les binaires HfN , NbN et MoN en utilisant les deux approximations PBEsol et LAG sont en bon accord avec l'expérimental [13,17,41,43] et d'autres données théoriques [14,15,47].
- On remarque que nos calculs utilisant EMTO-CPA surestiment légèrement les paramètres de maille d'équilibre expérimentaux du composé NbN avec une différence d'environ 1.6% (1.9%) et de MoN d'environ 1.5% (1.8%) par rapport aux résultats expérimentaux [42,44,45] calculée par PBEsol (LAG) respectivement.
- Nos résultats sont prédictifs, à notre connaissance, il n'existe aucun résultat expérimental ou théorique concernant les trois alliages $Nb_xHf_{1-x}N$, $Mo_xHf_{1-x}N$ et $Ta_xHf_{1-x}N$ pour les différents concentrations ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) sauf que pour Le $Ta_xHf_{1-x}N$ à $x = 0.58$ ($a = 4.47 \text{ \AA}$) [40].
- En prenant en compte la précision des résultats concernant les composés binaires, nous estimons que le comportement est similaire pour les compositions ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75).

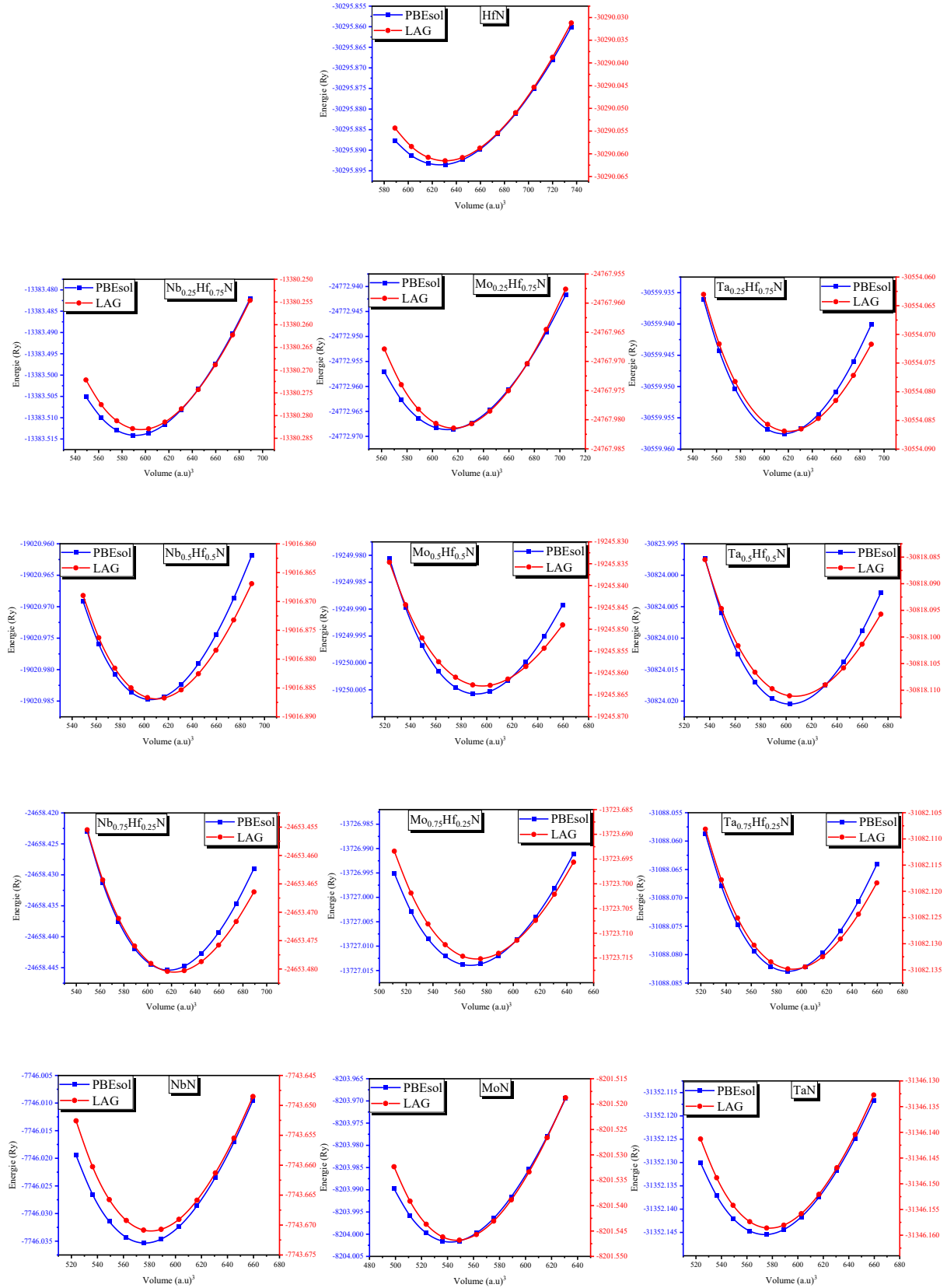


Figure IV-16 : La variation de l'énergie en fonction du volume pour les alliages $A_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ ($A = \text{Nb}, \text{Mo}$ et Ta) calculée par les approximations PBEsol et LAG.

Tableau IV-9: Les valeurs calculées des constantes du réseau (a) en Å de l'alliage $Nb_xHf_{1-x}N$.

L'alliage	x	Constante du réseau a (Å)			
		Nos calculs (EMTO)		Expérimentale	DFT
		PBEsol	LAG		
$Nb_xHf_{1-x}N$	0	4.528	4.538	4.52 [13] 4.524 [41]	4.534 [14] 4.538 [15]
	0.25	4.507	4.518	—	—
	0.5	4.477	4.488	—	—
	0.75	4.442	4.454	—	—
	1	4.404	4.416	4.33 [42] 4.39 [43]	4.422 [14] 4.454 [15]

Tableau IV- 10: Les valeurs calculées du module de compressibilité (B_0) en GPa et sa dérivée B'_0 de l'alliage $Nb_xHf_{1-x}N$.

L'alliage	x	Module de compressibilité B_0 (GPa)			B'_0		
		Nos calculs		DFT	Nos calculs		DFT
		PBEsol	LAG		PBEsol	LAG	
$Nb_xHf_{1-x}N$	0	275	270	265 [14] 269 [15]	4.31	4.32	—
	0.25	282	276	—	4.30	4.30	—
	0.5	293	285	—	4.39	4.39	—
	0.75	307	299	—	4.39	4.40	—
	1	323	314	304 [14] 304 [15]	4.34	4.35	—

Tableau IV-11: Valeurs calculées des constantes du réseau (a) en Å de l'alliage $\text{Mo}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$.

L'alliage	x	Constante du réseau a (Å)			
		Nos calculs (EMTO)		Expérimentale	DFT
		PBEsol	LAG		
$\text{Mo}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$	0	4.528	4.538	4.52 [13] 4.524 [41]	4.534 [14] 4.538 [15]
	0.25	4.493	4.504	—	—
	0.50	4.443	4.455	—	—
	0.75	4.382	4.395	—	—
	1	4.315	4.328	4.212 [44] 4.19-4.25 [45]	4.363 [46] 4.304 [47]

Tableau IV-12: Les valeurs calculées du module de compressibilité (B_0) en GPa et sa dérivée B'_0 pour l'alliage $\text{Mo}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$.

L'alliage	x	Module de compressibilité B_0 (GPa)			B'_0		
		Nos calculs		DFT	Nos calculs		DFT
		PBEsol	LAG		PBEsol	LAG	
$\text{Mo}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$	0	275	270	265 [14] 269 [15]	4.31	4.32	—
	0.25	290	283	—	4.24	4.24	—
	0.5	304	296	—	4.33	4.34	—
	0.75	323	313	—	4.30	4.31	—
	1	348	337	341.8 [46] 351.57 [47]	4.48	4.48	4.446 [47]

Tableau IV-13: Les valeurs calculées des constantes du réseau (a) en Å de l'alliage $Ta_xHf_{1-x}N$.

L'alliage	x	Constante du réseau a (Å)			
		Nos calculs (EMTO)		Expérimentale	DFT
		PBEsol	LAG		
$Ta_xHf_{1-x}N$	0	4.528	4.538	4.52 [13] 4.524 [41]	4.534 [14] 4.538 [15]
	0.25	4.502	4.512	—	—
	0.50	4.470	4.481	—	—
	0.75	4.435	4.445	—	—
	1	4.398	4.407	4.33 [16] 4.40 [17]	4.413 [14] 4.424 [15] 4.443 [18]

Tableau IV-14: Valeurs calculées du module de compressibilité (B_0) en GPa et sa dérivée B'_0 de l'alliage $Ta_xHf_{1-x}N$.

L'alliage	x	Module de compressibilité B_0 (GPa)			B'_0		
		Nos calculs		DFT	Nos calculs		DFT
		PBEsol	LAG		PBEsol	LAG	
$Ta_xHf_{1-x}N$	0	275	270	265 [14] 269 [15]	4.31	4.32	—
	0.25	286	279	—	4.36	4.36	—
	0.5	300	293	—	4.31	4.32	—
	0.75	320	312	—	4.40	4.42	—
	1	344	335	328 [14] 329 [15] 334.6 [18]	4.46	4.47	4.112 [18]

Le calcul des paramètres structuraux à l'équilibre (paramètre de réseau et module de compressibilité) exige l'étude de la variation de ces derniers en fonction de la concentration (x) du (Nb, Mo et Ta).

La variation du paramètre de réseau et du module de compressibilité en fonction de la concentration (x) pour les trois alliages considérés $A_xHf_{1-x}N$ ($A = Nb, Mo$ et Ta) avec les deux approximations PBEsol et LAG est représentée sur les figures (IV-17, IV-18 et IV-19).

- Nous remarquons que la variation du paramètre de réseau a presque linéaire, ce qui suggère une concordance entre nos calculs théoriques basés sur la DFT et la loi de Végard qui suppose que la paramètre de réseau varie de manière linéaire avec la composition (x) de l'alliage.
- On note que le paramètre de réseau diminue avec l'augmentation de la concentration (x) de Nb, Mo et Ta pour les deux approximation PBEsol et LAG. La raison est attribuée au rayon atomique du Hf qui est supérieur à celui de Nb, Mo et Ta.
- Il est bien clair d'après la figure (IV-19), que lorsque la concentration de Nb, Mo et Ta augmente, le module de compressibilité augmente aussi cela donne une idée que les alliages deviennent moins compressibles lorsque la concentration (x) de Nb et Mo et Ta augmente de $x = 0$ à $x = 1$.

La variation du paramètre de réseau et du module de compressibilité par rapport à la concentration x pour les trois alliages est suivie par les relations du tableau (IV-15).

Tableau IV-15: Le fit quadratique des paramètres de réseau et du module de compressibilité calculée par LAG et PBEsol pour les alliages $A_xHf_{1-x}N$ ($A = Nb, Mo$ et Ta).

$a_{Nb_xHf_{1-x}N}^{LAG} = 4.5392 - 0.0791x - 0.0453x^2$	$B_{Nb_xHf_{1-x}N}^{LAG} = 269.8461 + 16.934x + 27.156x^2$
$a_{Mo_xHf_{1-x}N}^{LAG} = 4.5393 - 0.1249x - 0.0876x^2$	$B_{Mo_xHf_{1-x}N}^{LAG} = 270.8461 + 36.419x + 28.671x^2$
$a_{Ta_xHf_{1-x}N}^{LAG} = 4.5388 - 0.1000x - 0.0322x^2$	$B_{Ta_xHf_{1-x}N}^{LAG} = 269.8741 + 27.536x + 37.645x^2$
$a_{Nb_xHf_{1-x}N}^{PBEsol} = 4.5293 - 0.0835x - 0.0423x^2$	$B_{Nb_xHf_{1-x}N}^{PBEsol} = 275.0489 + 24.249x + 23.650x^2$
$a_{Mo_xHf_{1-x}N}^{PBEsol} = 4.5292 - 0.1304x - 0.0849x^2$	$B_{Mo_xHf_{1-x}N}^{PBEsol} = 276.6014 + 40.293x + 30.069x^2$
$a_{Ta_xHf_{1-x}N}^{PBEsol} = 4.5285 - 0.1005x - 0.0306x^2$	$B_{Ta_xHf_{1-x}N}^{PBEsol} = 275.3287 + 30.627x - 37.646x^2$

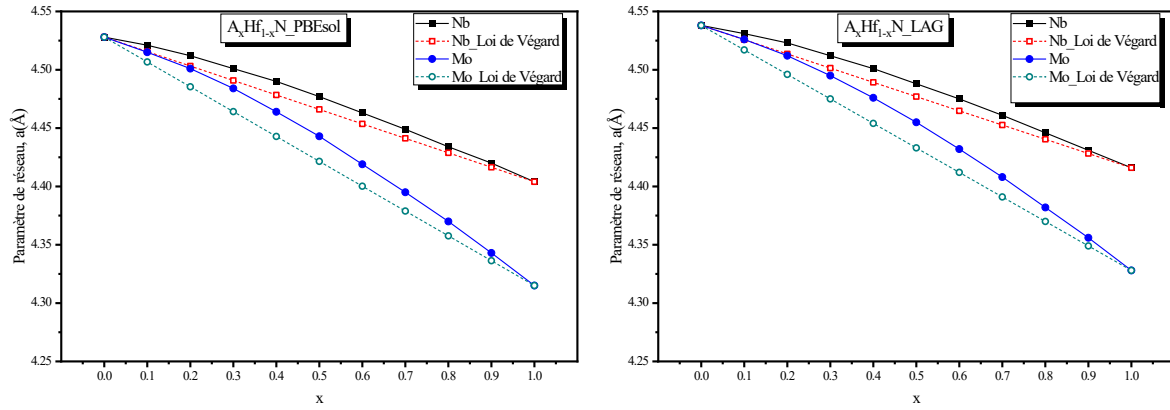


Figure IV-17: La variation de la constante du réseau a (Å) en fonction de la composition (x) des alliages $A_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ ($A = \text{Nb}$ et Mo) calculée par les approximations PBEsol et LAG.

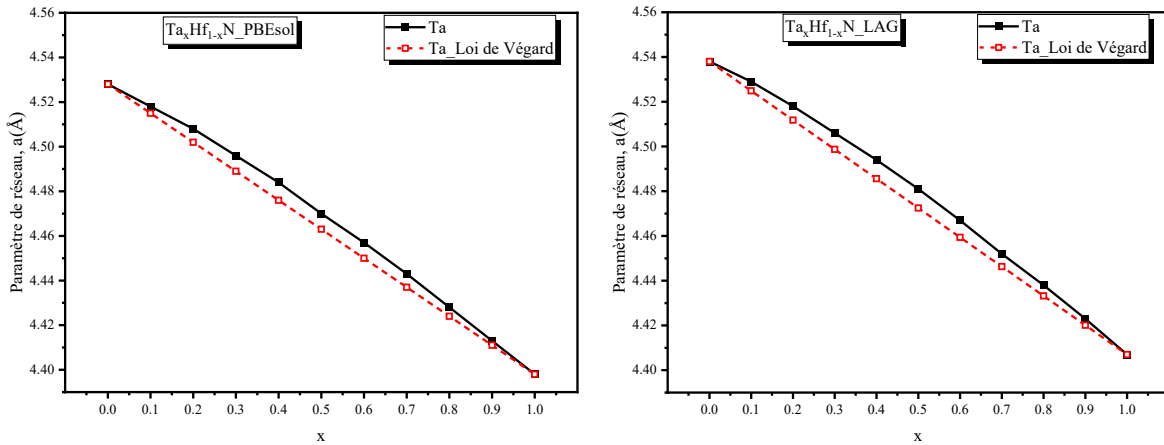


Figure IV-18: La variation de la constante du réseau a (Å) en fonction de la composition (x) de l'alliage $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ calculée par les approximations PBEsol et LAG.

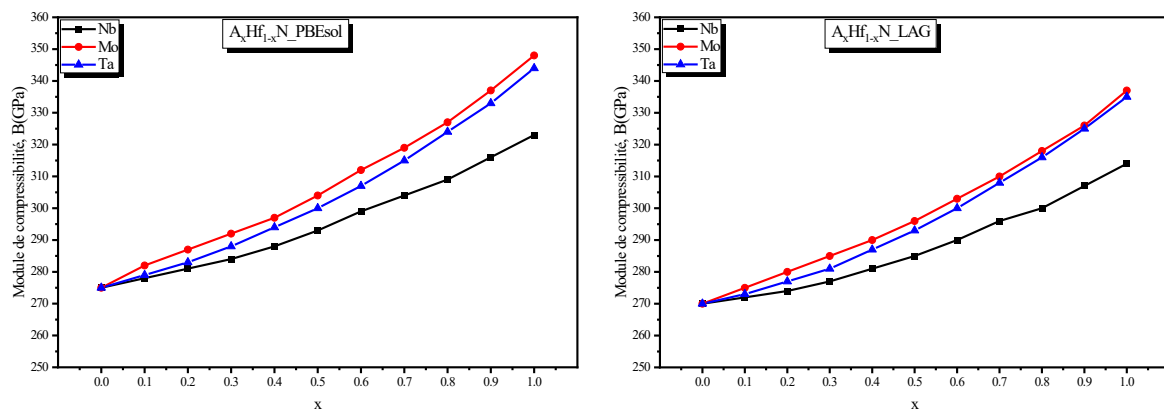


Figure IV-19: La variation du module de compressibilité B_0 (GPa) en fonction de la composition (x) des alliages $A_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ ($A = \text{Nb}$, Mo et Ta) calculée par les approximations PBEsol et LAG.

IV-6.2 Propriétés élastiques des alliages $A_xHf_{1-x}N$:

Les constantes élastiques de nos composés binaires (NbN, MoN, HfN et TaN) et leurs alliages ternaires sont calculés en utilisant la méthode EMTO implémentée dans le code EMTO-CPA, avec les deux approximations PBEsol et LAG. Nos valeurs calculées de ces constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}), module de Young (E), le module de cisaillement (G), le coefficient de Poisson (ν) et le facteur d'anisotropie de Zener (A_z) sont présentées dans les tableaux (IV-16, IV-17 et IV-18) avec les données expérimentales et les valeurs théoriques disponibles.

D'après ces résultats, on remarque que les deux alliages $Nb_xHf_{1-x}N$ et $Ta_xHf_{1-x}N$ sont stables pour (x) de 0 à 1 parce que les conditions de stabilité de Born et Huang [20,21] sont toujours vérifiées par contre l'alliage $Mo_xHf_{1-x}N$ n'est pas stable mécaniquement pour ($x \geq 0.75$).

La valeur du constante élastique C_{11} , est grande par rapport à celle du C_{44} , ce qui signifie que ces composés sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'à la déformation de cisaillement pour nos alliages.

On peut constater que les valeurs de C_{11} calculées avec la PBEsol sont supérieures à celles calculées avec LAG, tandis que les valeurs de C_{12} calculées avec la PBEsol sont inférieures à celles calculées avec la LAG. Il est possible d'expliquer cela par le fait que le module de compressibilité par PBEsol est légèrement plus élevé que celui de LAG.

Les valeurs obtenues pour les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} sont proches des valeurs théoriques [14,15,18,28,47]. Cet accord valide la cohérence de notre méthodologie et permet de confirmer la fiabilité de nos résultats.

D'après les valeurs du facteur d'anisotropie de Zener (A_z) présentes dans les tableaux, qui sont inférieures à l'unité ($A < 1$) et diminuent de (0.54-0.63) à (0.21-25), (0.54-0.63) à (0.27-23) pour les alliages $Nb_xHf_{1-x}N$ et $Ta_xHf_{1-x}N$ respectivement pour les différents concentrations ($x = 0, 0.25, 0.5$ et $0.75, 1$) avec (PBEsol-LAG), il est possible de conclure qu'ils sont tous anisotropes et plus rigides dans les directions $\langle 100 \rangle$.

Tableau IV-16: Les valeurs calculées par les deux approximations PBEsol et LAG des (C_{11} , C_{12} et C_{44}), (E), (G), (ν) et A_z de l'alliage $Nb_xHf_{1-x}N$ pour les concentrations (0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1).

Nb_xHf_{1-x}N								
x	C₁₁(GPa)	C₁₂(GPa)	C₄₄(GPa)	G(GPa)	E(GPa)	ν	A_z	Réf
0	645.89	89.55	149.64	192.31	467.86	0.22	0.54	PBEsol
	592.47	108.76	153.17	184.07	449.96	0.22	0.63	LAG
	694	112	134	—	—	—	0.46	[25]Exp
	—	—	—	170	410	—	—	[26]Exp
	679	119	150	202	—	—	—	[29]Exp
	—	—	—	—	450±9	—	—	[41]Exp
0.25	585	110	123	161	402	0.25	—	[14]DFT
	589	110	119	158	397	0.255	0.497	[15]DFT
0.5	665.04	127.99	90.48	178.09	441.35	0.24	0.34	PBEsol
	610.47	131.46	108.77	170.79	424.76	0.24	0.45	LAG
0.75	690.67	94.16	105.02	162.03	410.44	0.27	0.35	PBEsol
	634.40	110.30	109.05	156.26	396.35	0.27	0.42	LAG
0.75	711.34	104.83	86.11	146.82	379.89	0.29	0.28	PBEsol
	656.62	120.19	89.69	141.67	367.03	0.30	0.33	LAG
1	741.58	113.71	66.60	131.39	347.1	0.32	0.21	PBEsol
	686.08	127.96	70.03	126.82	335.31	0.32	0.25	LAG
	556	152	125	—	—	—	—	[23]Exp
	608	134	117	165	—	—	—	[29]Exp
1	644	139	81	130	342	—	—	[14]DFT
	641	136	75	125	330	0.319	0.297	[15]DFT

Tableau IV-17: Les valeurs calculées par les deux approximations PBEsol et LAG des (C_{11} , C_{12} et C_{44}), (E), (G), (ν) et A_z de l'alliage $\text{Mo}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ pour les concentrations (0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1).

$\text{Mo}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$								
x	$C_{11}(\text{GPa})$	$C_{12}(\text{GPa})$	$C_{44}(\text{GPa})$	$G(\text{GPa})$	$E(\text{GPa})$	ν	A_z	Réf
0	645.89	89.55	149.64	192.31	467.86	0.22	0.54	PBEsol
	592.47	108.76	153.17	184.07	449.96	0.22	0.63	LAG
	694	112	134	—	—	—	0.46	[25]Exp
	—	—	—	170	410	—	—	[26]Exp
	679	119	150	202	—	—	—	[29]Exp
	—	—	—	—	450±9	—	—	[41]Exp
0.25	585	110	123	161	402	0.25	—	[14]DFT
	589	110	119	158	397	0.255	0.497	[15]DFT
0.5	653.76	108.12	108.74	158.78	402.83	0.27	0.40	PBEsol
	593.34	126.33	113.04	151.83	386.17	0.27	0.48	LAG
0.75	644.62	133.69	53.4	106.17	285.29	0.34	0.21	PBEsol
	586.59	150.7	58.52	102.51	275.7	0.34	0.27	LAG
1	650.36	159.32	-6.98	—	—	—	—	PBEsol
	590.90	174.05	-1.17	—	—	—	—	LAG
1	676.37	183.82	-79.44	—	—	—	—	PBEsol
	617.19	196.90	-74.58	—	—	—	—	LAG
	547	239	-57	—	—	—	—	[46]DFT
	543.46	170.91	-72.07	—	—	—	—	[47]DFT

Tableau IV-18: Les valeurs calculées par les deux approximations PBEsol et LAG des (C_{11} , C_{12} et C_{44}), (E), (G), (ν) et A_z de l'alliage $Ta_xHf_{1-x}N$ pour les concentrations (0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1).

Ta_xHf_{1-x}N								
x	C₁₁(GPa)	C₁₂(GPa)	C₄₄(GPa)	G(GPa)	E(GPa)	ν	A_z	Réf
0	645.89	89.55	149.64	192.31	467.86	0.22	0.54	PBEsol
	592.47	108.76	153.17	184.07	449.96	0.22	0.63	LAG
	694	112	134	—	—	—	0.46	[25]Exp
	—	—	—	170	410	—	—	[26]Exp
	679	119	150	202	—	—	—	[29]Exp
	—	—	—	—	450±9	—	—	[41]Exp
	585	110	123	161	402	0.25	—	[14]DFT
	589	110	119	158	397	0.255	0.497	[15]DFT
0.25	679.68	87.66	129.60	181.68	449.53	0.24	0.44	PBEsol
	624	106.50	132.95	174.16	432.49	0.24	0.51	LAG
0.5	716.82	91.59	110.47	170.17	429.33	0.26	0.35	PBEsol
	659.80	109.60	113.70	163.41	413.39	0.26	0.41	LAG
0.75	748.00	106.00	91.16	149.21	401.30	0.29	0.28	PBEsol
	689.68	123.16	94.25	155.42	386.09	0.29	0.33	LAG
1	769.21	131.40	73.01	138.47	366.27	0.32	0.23	PBEsol
	711.12	146.94	76.38	133.25	352.95	0.32	0.27	LAG
	699	149	62	119	318	0.34	—	[14]DFT
	724	132	61	122	326	0.335	0.206	[15]DFT
	726	133	66	127	337	0.33	—	[18]DFT
	817	112	71	144	380	0.32	—	[28]DFT

Dans les figures (IV-20, IV-21 et IV-22), nous présentons la dépendance de la concentration (x) des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , le module de cisaillement G , le module de Young E , le rapport de Pugh G/B et le coefficient de Poisson (ν) pour les alliages ($Nb_xHf_{1-x}N$, $Mo_xHf_{1-x}N$ et $Ta_xHf_{1-x}N$) avec PBEsol et LAG.

On remarque, d'après la figure (IV-20) qu'avec l'augmentation de Nb et Ta la constante élastique C_{11} augmente de (15%-20%). C_{12} reste presque constant pour ($x \leq 0.5$) puis il augmente pour le reste des concentrations, tandis que les valeurs des constante élastiques C_{44} diminuée linéairement d'environ (55%-50%) pour les deux alliages $Nb_xHf_{1-x}N$ et $Ta_xHf_{1-x}N$ respectivement.

Pour $Mo_xHf_{1-x}N$ C_{11} presque constante pour $x < 0.7$ et il augmente pour $x > 0.7$. C_{12} augmente linéairement et devient presque le double avec l'augmentation du Mo. C_{44} diminue et devient négative pour $x > 0.7$.

En outre, il est évident que dans les directions cristallographiques principales pour les trois alliages, la déformation par cisaillement est plus facile que la compression en raison des valeurs plus élevées de la constante élastique C_{11} par rapport à C_{44} .

D'après la figure (IV-21) qui représente la variation de E et G en fonction de la concentration (x) des atomes de Nb, Mo et Ta. On constate que cette variation est diminuée. Cela implique que la substitution du Hf par Nb, Mo et Ta diminue la résistance de ces alliages ternaires face aux contraintes de cisaillement.

D'après la figure (IV-22), on remarque que pour les trois alliages $Nb_xHf_{1-x}N$, $Mo_xHf_{1-x}N$ et $Ta_xHf_{1-x}N$ respectivement les valeurs de rapport G/B sont supérieures à la valeur critique 0.57 pour $x < (0.43-0.45)$, $(0.2-0.22)$ et $(0.45-0.5)$ cela indique qu'ils sont fragiles. Tandis que les valeurs G/B devient inférieures à 0.57 pour ($x > (0.43-0.45)$, $(0.2-0.22)$ et $(0.45-0.5)$) avec (LAG-PBEsol) ce qui indique qu'ils sont ductiles. De plus les conclusions du coefficient de Poisson sont identiques à celles du rapport de Pugh pour une valeur critique de ($\nu = 0.26$).

D'autre part, En tenant compte du critère de Pettifor [32] on sait bien que si la pression de Cauchy est négative $C'' < 0$ ($C_{12} < C_{44}$), alors la liaison covalente plus directionnelles est prédominante et les alliages sont fragiles. Par contre si la pression de Cauchy est positive $C'' > 0$ ($C_{12} > C_{44}$), la liaison métallique non directionnelles prédomine et les alliages sont ductiles. D'après la figure (IV-20) (voir l'encadré) pour les trois alliages $Nb_xHf_{1-x}N$, $Mo_xHf_{1-x}N$ et $Ta_xHf_{1-x}N$ respectivement la transition du comportement fragile au comportement ductile se produit d'environ $x = (0.6-0.5)$, $(0.25-0.2)$ et $(0.65-0.55)$ avec (LAG-PBEsol).

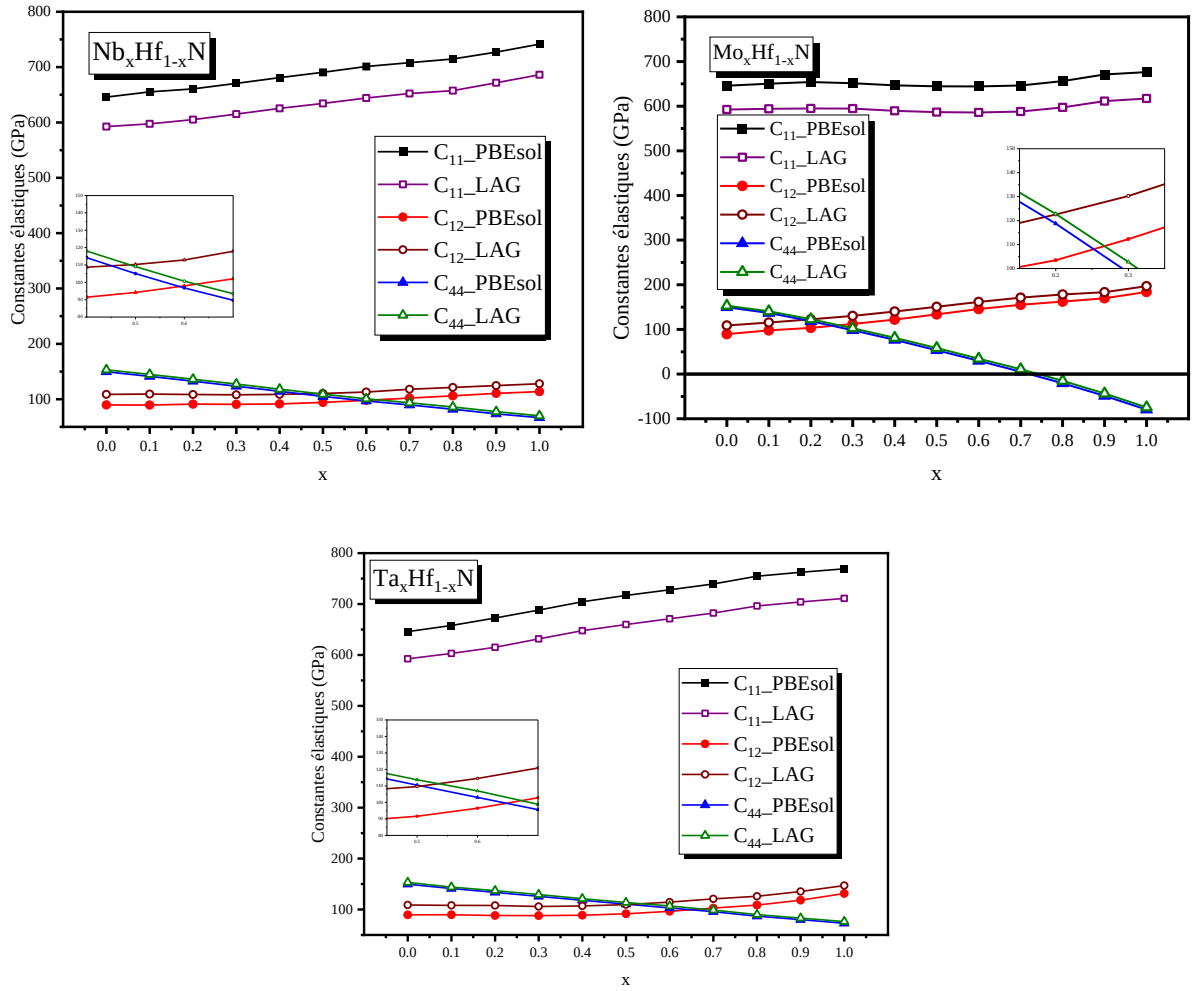


Figure IV-20: La Variation des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} en fonction de concentration (x) des alliages $A_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ ($A = \text{Nb}, \text{Mo}$ et Ta) calculée par les deux approximation PBEsol et LAG.

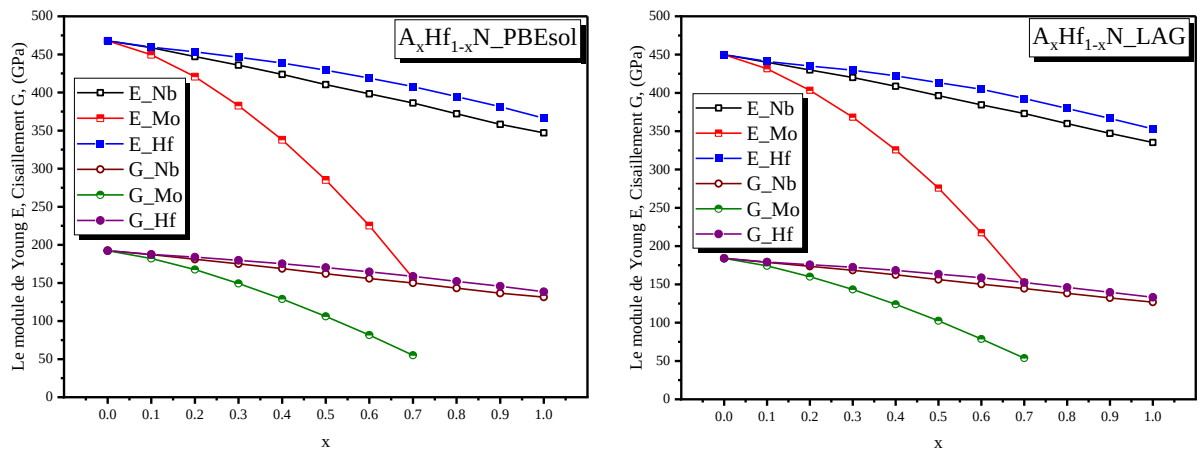


Figure IV-21: La variation de module de Young (E) et du module de cisaillement (G) en fonction de concentration (x) des alliages $A_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ ($A = \text{Nb}, \text{Mo}$ et Ta) calculée par les deux approximation PBEsol et LAG.

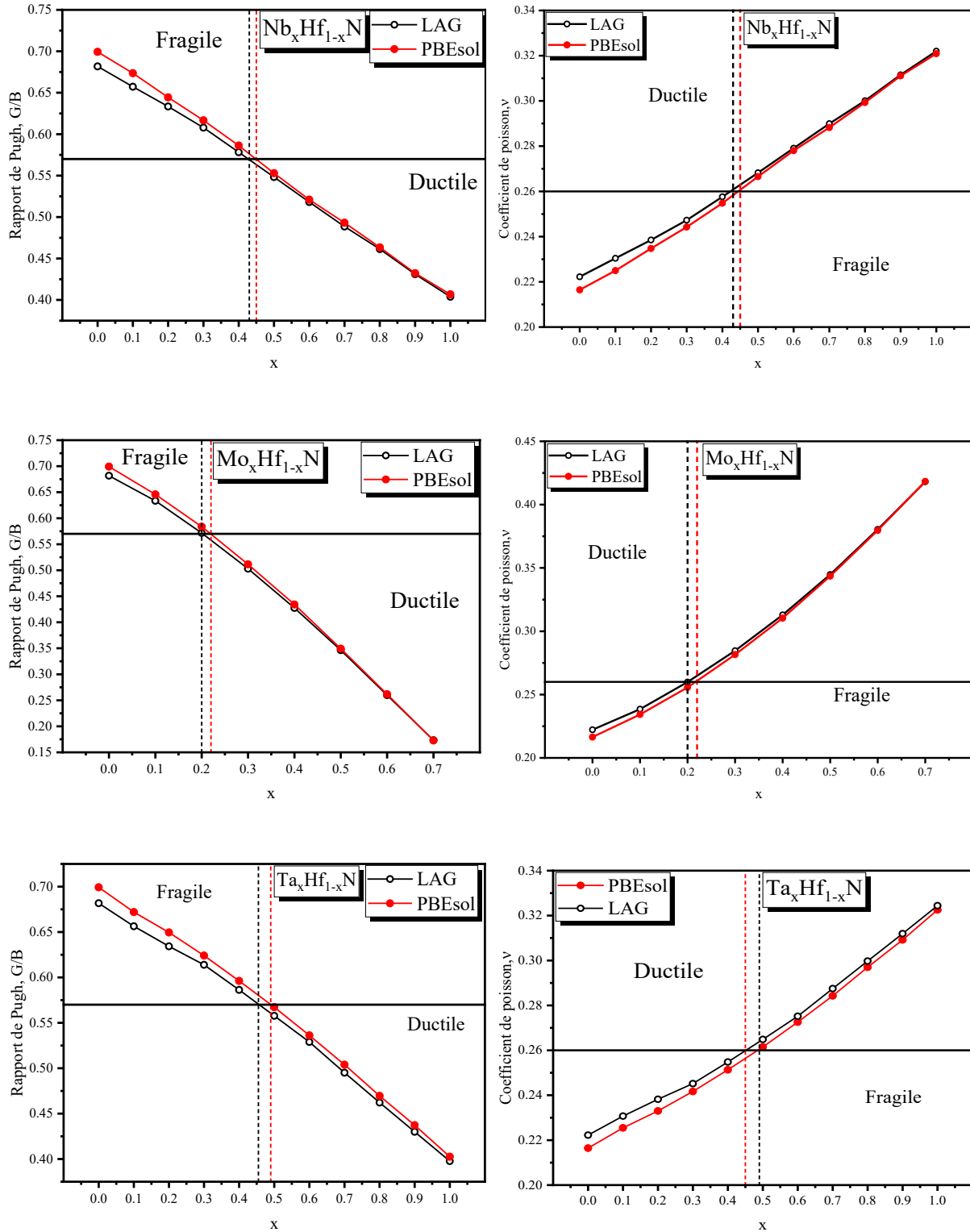


Figure IV-22: La variation du rapport de Pugh G/B et du coefficient de Poisson (ν) en fonction de concentration (x) des alliages $A_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ ($A = \text{Nb}, \text{Mo}$ et Ta) calculée par les deux approximation PBEsol et LAG.

L'approche de Senkov et al. [33] a été étendue aux alliages $A_xHf_{1-x}N$ pour cela, nous avons tracé $(C_{12} - C_{44})/B$ en fonction de G/B pour nos alliages $Nb_xHf_{1-x}N$, $Mo_xHf_{1-x}N$ et $Ta_xHf_{1-x}N$ pour des différentes concentrations (x) de Nb, Mo et Ta avec les deux approximations PBEsol et LAG.

La figure (IV-23) illustre la corrélation entre la pression de Cauchy et le rapport de Pugh (G/B) pour les trois alliages en fonction de la concentration x .

Selon la figure (IV-23), il est évident que la relation linéaire entre $(C_{12} - C_{44})/B$ et G/B est bonne en fonction de (x). De plus, la valeur critique de $G/B = 0.57$ ne correspond pas au critère de Pettifor ($(C_{12} - C_{44})/B = 0$), est décalée vers le bas à 0.52(0.53), et 0.52(0.54) calculée avec PBEsol (LAG) pour les alliages $Nb_xHf_{1-x}N$ et $Ta_xHf_{1-x}N$ respectivement ce qui n'est pas très sensible à la fonctionnelle d'échange corrélation utilisée dans les calculs. En outre pour l'alliage $Mo_xHf_{1-x}N$ la valeur critique est déplacée vers le bas à (0.55) seulement avec PBEsol. De plus, la transition du comportement fragile au comportement ductile se produit aux concentrations autour de $x = 0.6(0.5)$, $0.25(0.2)$ et $0.65(0.55)$ pour $Nb_xHf_{1-x}N$, $Mo_xHf_{1-x}N$ et $Ta_xHf_{1-x}N$ avec PBEsol (LAG).

Une surface tridimensionnelle (3D) a été générée pour mettre en évidence la corrélation entre le module de Young (E) et les directions cristallographiques. Des coupes transversales de ces surfaces ont également été représentées dans divers plans. Les figures (IV-24, IV-25, IV-26, IV-27, IV-28 et IV-29) illustrent les surfaces fermées 3D et les projections planes en 2D du module de Young pour les alliages $A_xHf_{1-x}N$ ($A = Nb, Mo$ et Ta) avec LAG et PBEsol.

Selon les figures (IV-24, IV-26 et IV-28). On remarque que les formes de ces surfaces diffèrent nettement de la forme sphérique, ce qui suggère une anisotropie élastique importante dans nos alliages ternaires.

Les valeurs du module de Young le long des axes cubiques $\langle 001 \rangle$ sont supérieures que les directions $\langle 110 \rangle$. Donc on peut conclure que nos alliages $Nb_xHf_{1-x}N$, $Mo_xHf_{1-x}N$ et $Ta_xHf_{1-x}N$ sont plus rigides le long des axes $\langle 001 \rangle$ que les directions $\langle 110 \rangle$. Les projections en 2D des différents plans ont une forme circulaire, indiquant une isotropie considérable, Selon les figures (IV-25, IV-27, et IV-29) les formes de ces projections sont clairement différentes de la forme circulaire dans les plans, (XY), (XZ), (YZ) et (X=Y) ce qui indique un comportement anisotrope.

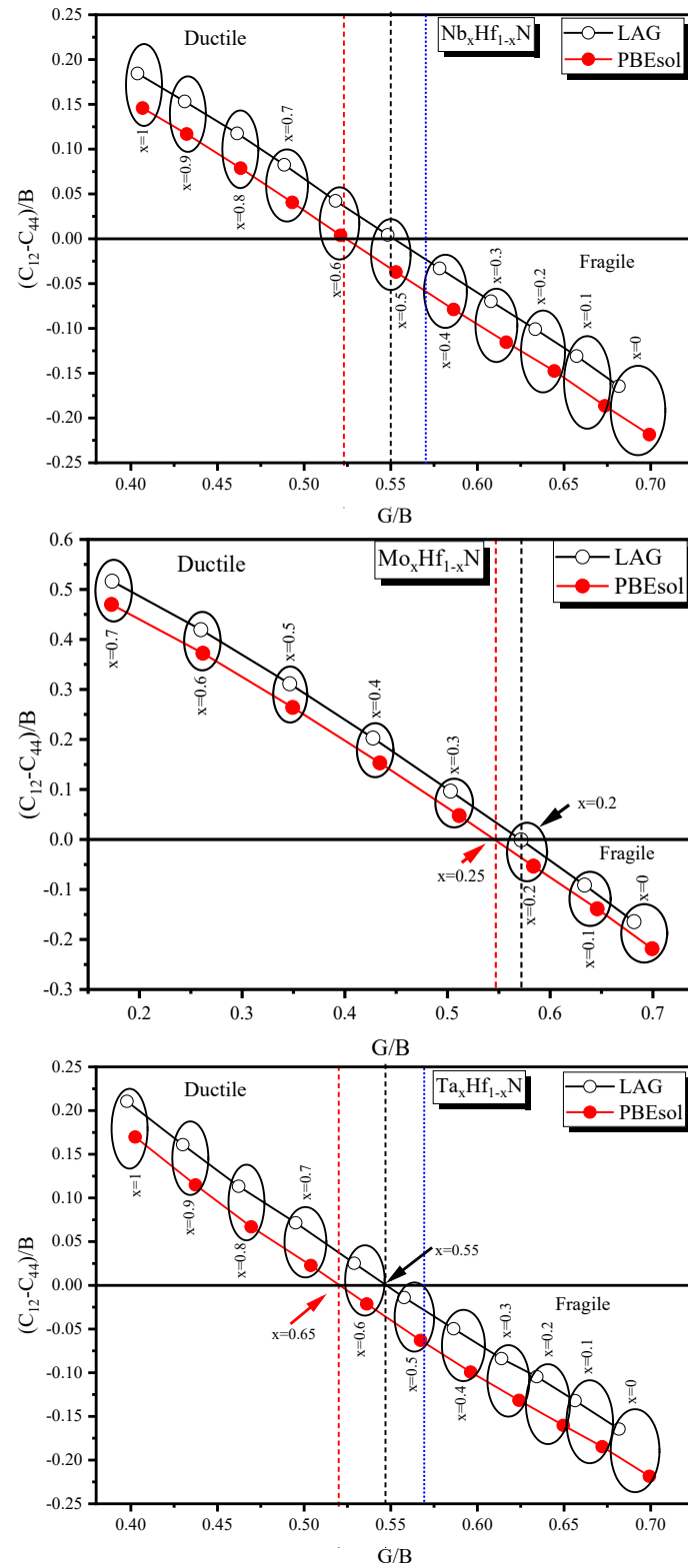


Figure IV-23: La corrélation entre $(C_{12} - C_{44})/B$ et G/B des alliages $A_xHf_{1-x}N$ ($A = Nb, Mo$ et Ta) calculée par les deux approximation PBEsol et LAG.

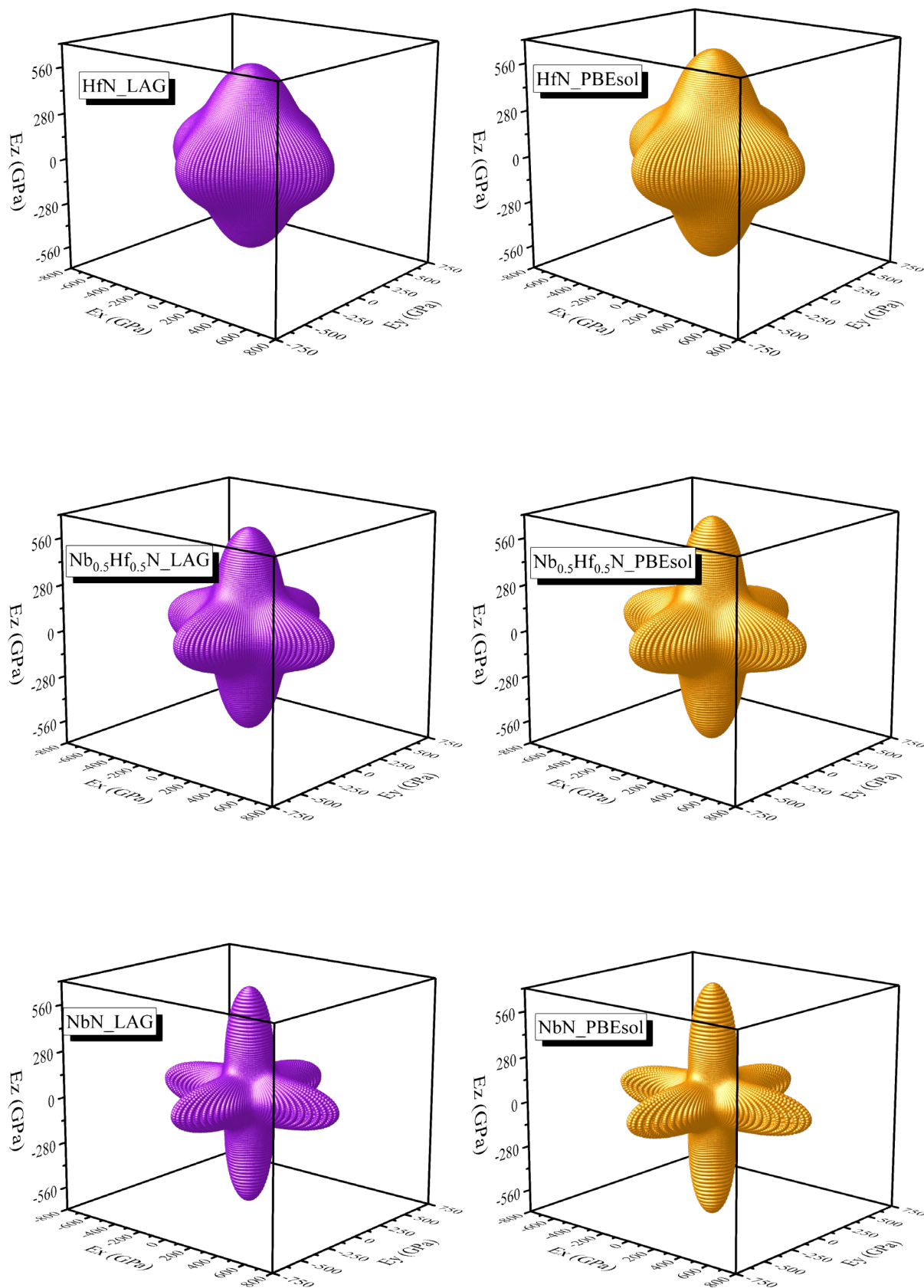


Figure IV-24: Représentation 3D du module de Young (E) de l'alliage $Nb_xHf_{1-x}N$ ($x = 0, 0.5$ et 1) avec LAG et PBEsol.

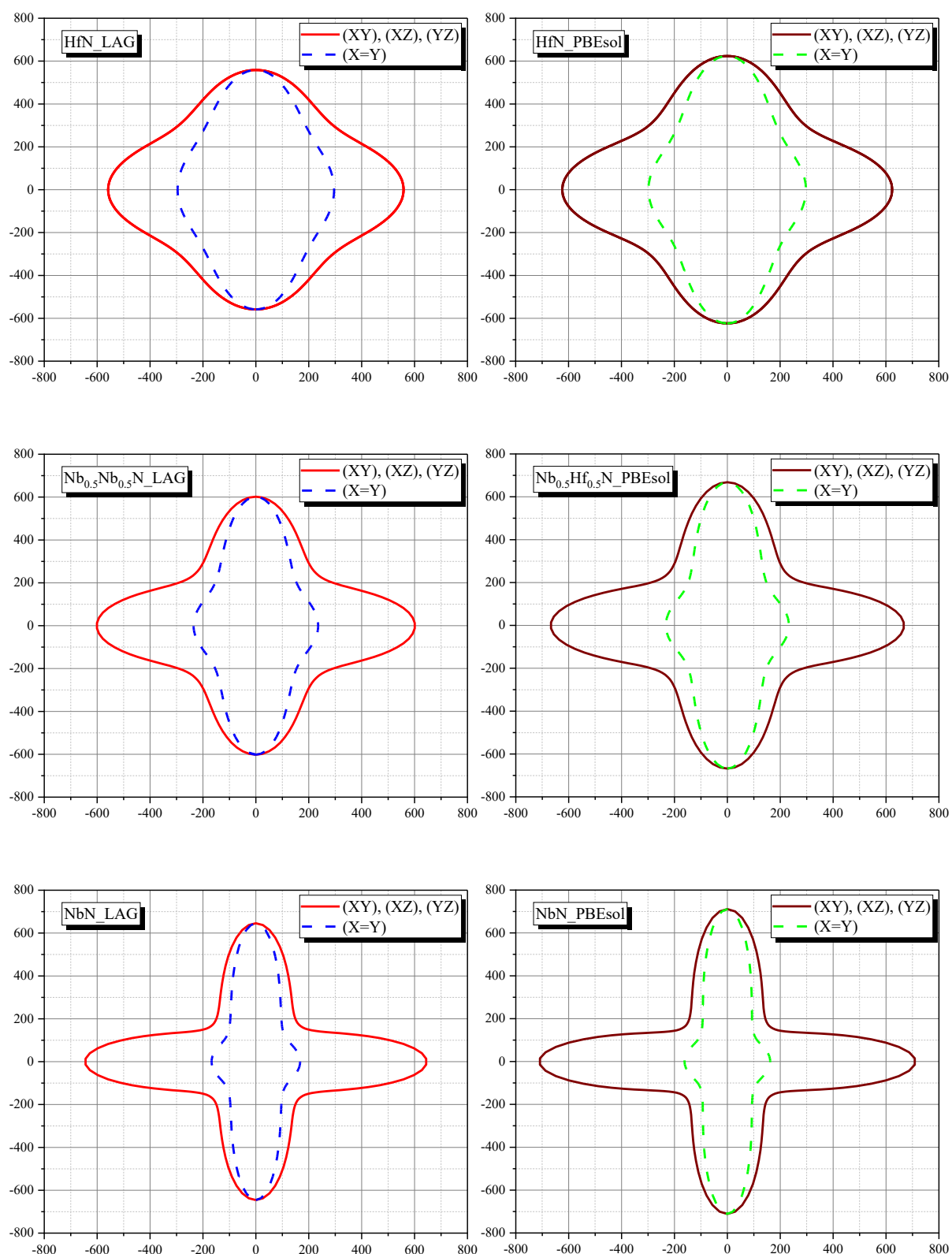


Figure IV-25: Les projections en 2D du module de Young (E) sur les plans $(X=Y)$, (XY) , (XZ) et (YZ) de l'alliage $\text{Nb}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0, 0.5$ et 1) avec LAG et PBEsol.

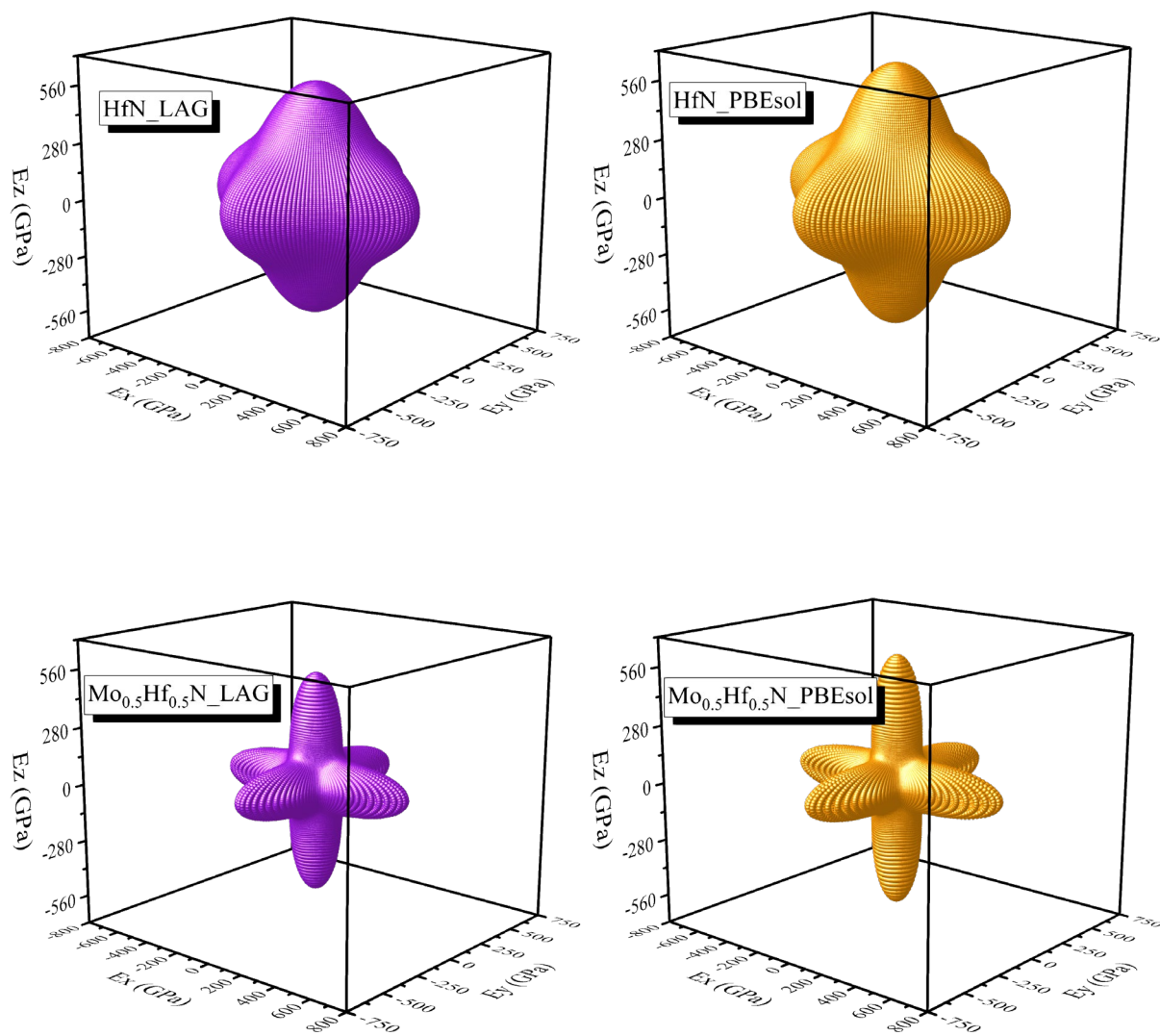


Figure IV-26: Représentation 3D du module de Young (E) de l'alliage $\text{Mo}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0$ et 0.5) avec LAG et PBEsol.

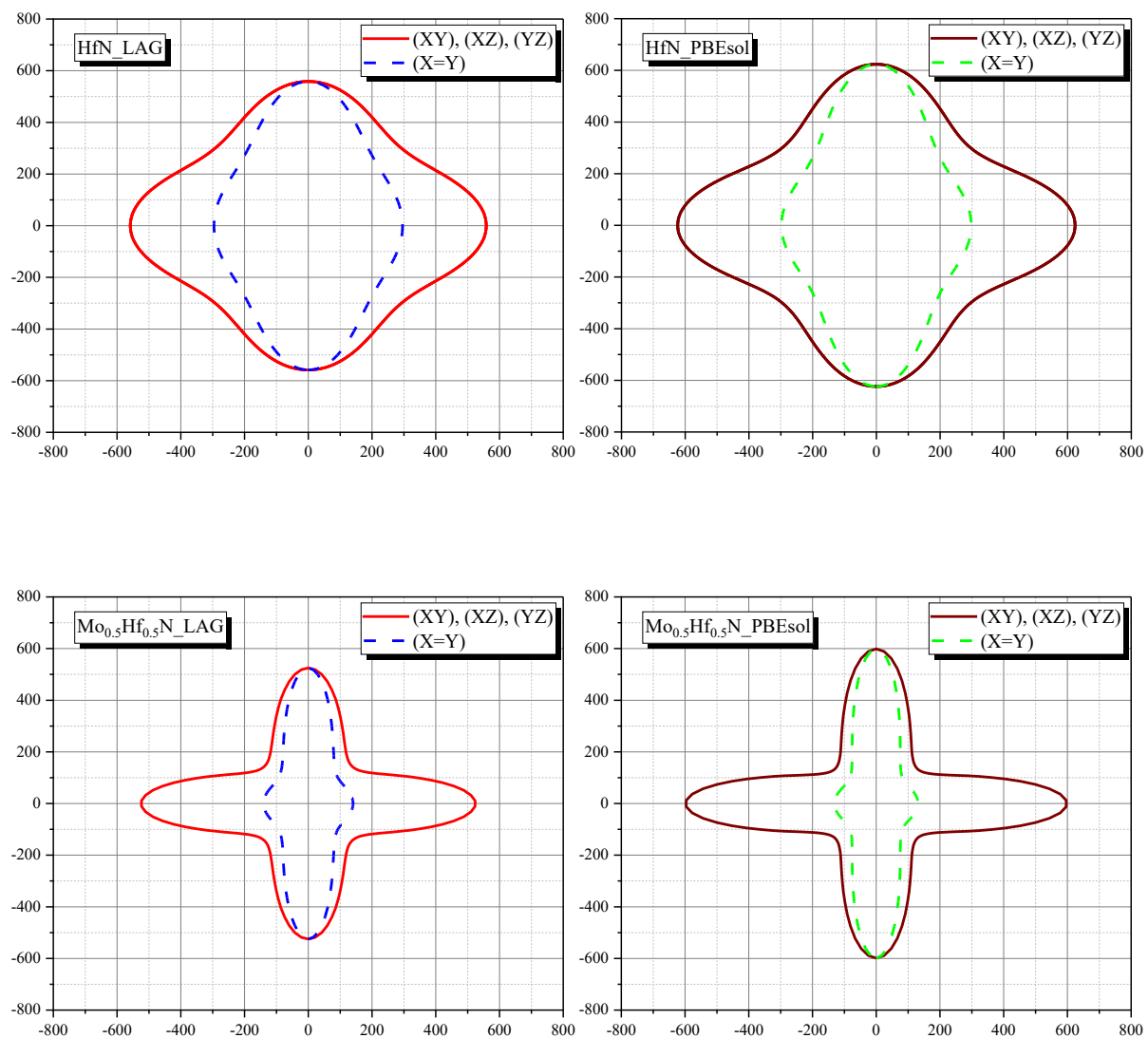


Figure IV-27: Les projections en 2D du module de Young (E) sur les plans $(X=Y)$, (XY) , (XZ) et (YZ) de l'alliage $\text{Mo}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0$ et 0.5) avec LAG et PBEsol.

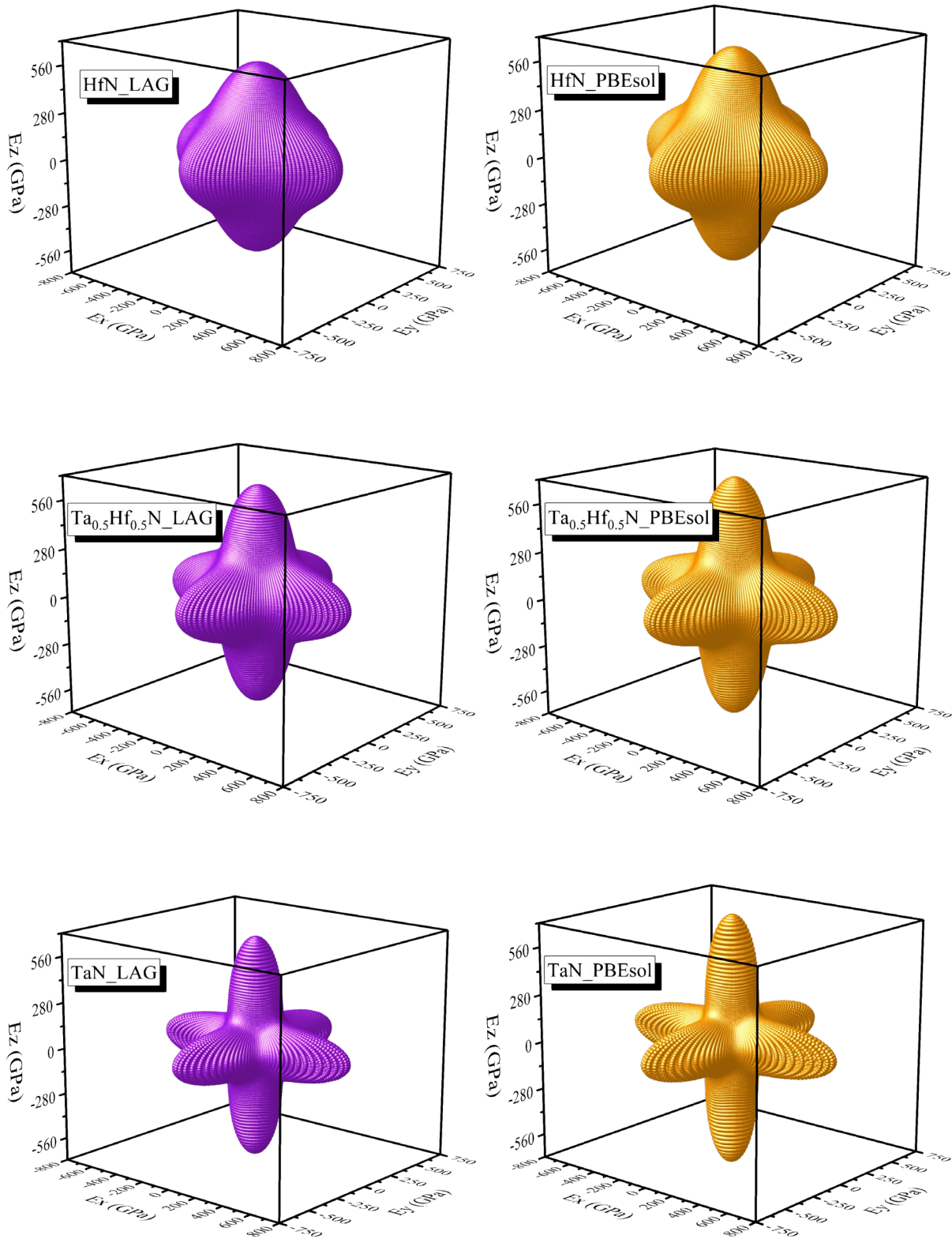


Figure IV-28: Représentation 3D du module de Young (E) de l'alliage $Ta_xHf_{1-x}N$ ($x = 0, 0.5$ et 1) avec LAG et PBEsol.

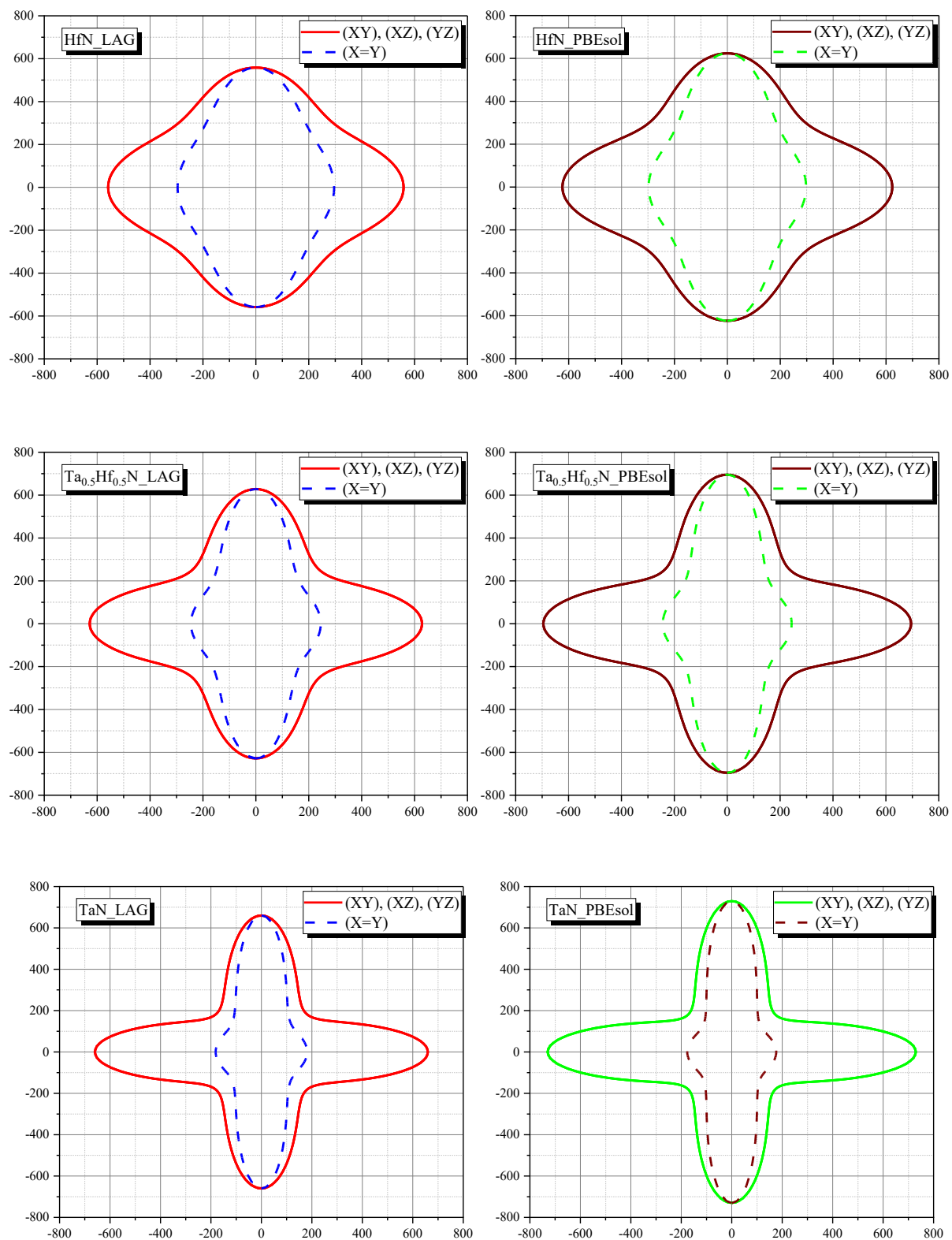


Figure IV-29: Les projections en 2D du module de Young (E) sur les plans $(X=Y)$, (XY) , (XZ) et (YZ) de l'alliage $Ta_xHf_{1-x}N$ ($x = 0, 0.5$ et 1) avec LAG et PBEsol.

Nous employons l'équation mentionnée dans le chapitre précédent afin de déterminer la dureté de nos alliages. On peut observer la variation de la dureté (H) en fonction de la concentration (x) pour les alliages $A_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ ($A = \text{Nb}$, Mo et Ta) dans la figure (IV-30). On retrouve également dans la figure les résultats expérimentaux de Réf [40] pour le $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$.

On observe une augmentation de la valeur de dureté, atteignant une valeur maximale à $x = 0.7$ avec l'augmentation de la concentration des atomes Nb , Mo et Ta pour les trois alliages, suivie par une diminution avec l'augmentation de la concentration de Nb et Ta et les valeurs de dureté ne sont pas influencées par le potentiel d'échange-corrélation.

À propos du $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ les évolutions des deux résultats (expérimentales et théoriques) sont quasiment identiques. Les valeurs calculées intenses sont plus représentatives des résultats théoriques. De plus, les systèmes TMCN tels que $\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$ ou $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ présentent une dureté maximale à une concentration d'électrons de valence (VEC) d'environ 8.4 électrons/cellule, avec une VEC dans ces systèmes allant de 8 électrons/cellule pour ($x = 0$) à 9 électrons/cellule pour ($x = 1$). Pour nos alliages $\text{Nb}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ et $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$, la VEC varie entre 9 électrons/cellule pour ($x = 0$) et 10 électrons/cellule pour ($x = 1$) tandis que pour $\text{Mo}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ la VEC varie entre 9 électrons/cellule pour ($x = 0$) et 10.4 électrons/cellule pour $x = 0.7$.

Les valeurs de la dureté atteignant ces valeurs maximales aux concentrations de Nb et Ta correspond à une VEC de 9.7/cellule. Selon des recherches similaires, les valeurs de VEC pour les nitrures et les carbures de métaux de transition ont été estimées à environ 9.3-9.7/cellule [11,37,38].

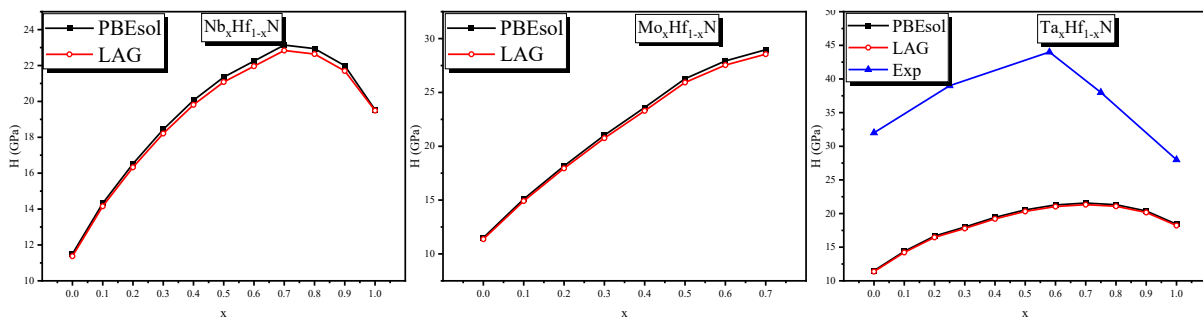


Figure IV-30: La variation de la dureté H en fonction de concentration (x) des alliages $A_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ ($A = \text{Nb}$, Mo et Ta) avec LAG et PBEsol.

IV-6.3 Propriétés électroniques des alliages $A_xHf_{1-x}N$:

La densité d'états totale (TDOS) et la densité d'états partielle (PDOS) pour les trois alliages $A_xHf_{1-x}N$ ($A = Nb, Mo$ et Ta) $0 \leq x \leq 1$ ont été calculées en utilisant EMTO-CPA. Les résultats sont présentés dans les figures (IV-31, IV-32 et IV-33), où le niveau de Fermi est fixé à 0 eV.

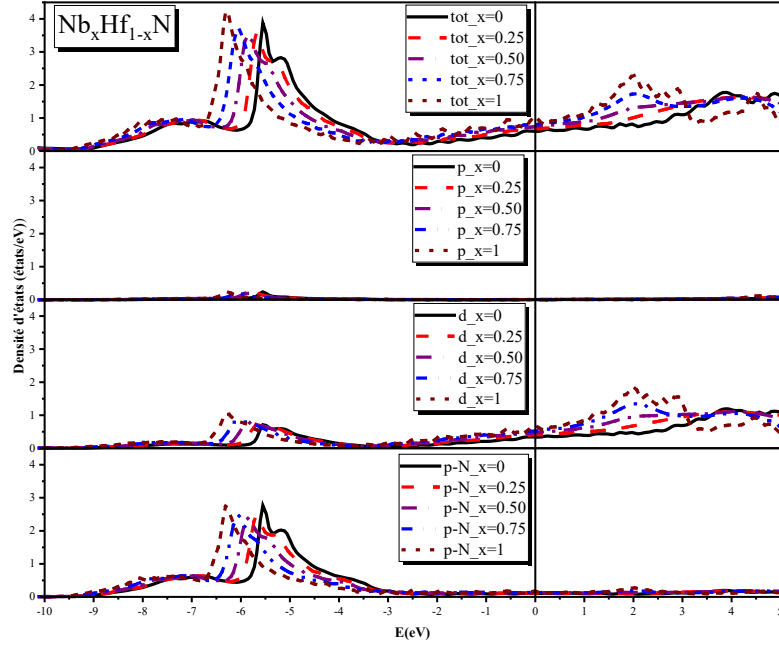


Figure IV-31: Densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage $Nb_xHf_{1-x}N$.

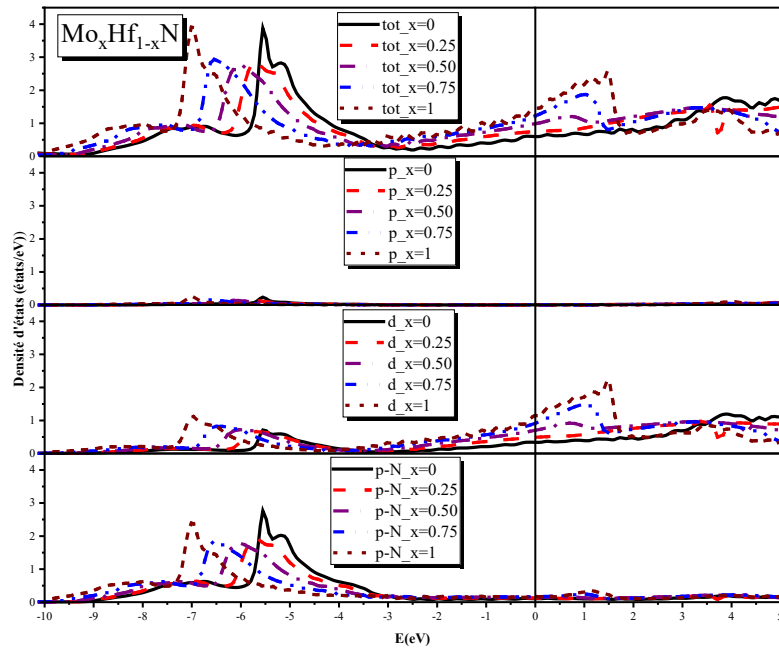


Figure IV-32: Densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage $Mo_xHf_{1-x}N$.

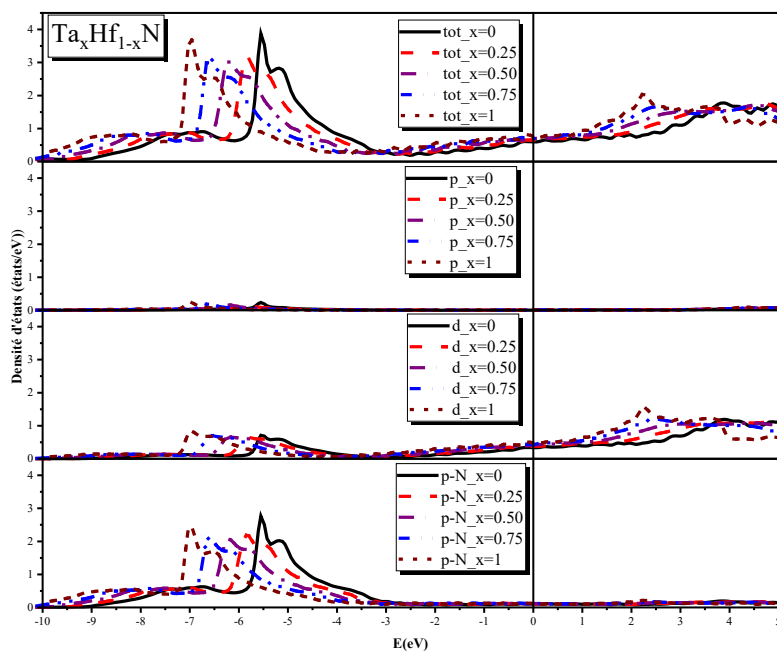


Figure IV-33: Densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) de l'alliage $Ta_xHf_{1-x}N$.

Comme nous l'avons vu auparavant pour $(Ta_xB_{1-x}N)$, nous pouvons voir également que la densité d'états au niveau de Fermi (E_F) est non nulle pour les trois alliages $Nb_xHf_{1-x}N$, $Mo_xHf_{1-x}N$ et $Ta_xHf_{1-x}N$, ce qui indique que les alliages présentent des caractéristiques métalliques. Cette observation est cohérente avec la présence d'états électroniques partiellement occupés, permettant une conduction électrique similaire à celle des métaux purs.

La densité totale d'états est pratiquement identique, tandis que le pic des états d se déplace vers des énergies plus basses en passant de HfN à (NbN, MoN et TaN),

Pour les binaires, le DOS inférieur aux énergies les plus basses la partie entre (-9/-10) eV et (-2/-3.5) eV est principalement composée d'états N-p et d'états Nb/Mo/Hf/Ta-d hybridés. Les états d de Hf se déplacent vers la bande de conduction en traversant le niveau de Fermi (DOS supérieur aux énergies les plus élevées). Avec l'ajout d'atomes de Nb, Mo et Ta, la densité d'états présente un changement minime, le pic des états d des atomes de Nb, Mo et Ta apparaît et augmente tandis que le pic des états Hf-d diminue avec l'augmentation de la concentration (x). On observe une hybridation entre les états N-p non métallique et les états d métalliques (Nb, Mo et Ta) pour former des liaisons chimiques covalentes directionnelles dans $A_xHf_{1-x}N$ (A = Nb, Mo et Ta).

Références

- [1] L. Vitos, H. L. Skriver, B. Johansson, and J. Koll, *Comput. Mater. Sci.* (2000).
- [2] L. Vitos, *Phys. Rev. B* **64**, 014107 (2001).
- [3] L. Vitos, *Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers: The EMT Method and Applications* (Springer, London, 2007).
- [4] P. Soven, *Phys. Rev.* **156**, 809 (1967).
- [5] L. Vitos, I. A. Abrikosov, and B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 156401 (2001).
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [7] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [8] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
- [9] L. Vitos, B. Johansson, J. Kollár, and H. L. Skriver, *Phys. Rev. B* **62**, 10046 (2000).
- [10] F. Birch, *Phys. Rev.* **71**, 809 (1947).
- [11] N. Ichimiya, Y. Onishi, and Y. Tanaka, *Surf. Coat. Technol.* **200**, 1377 (2005).
- [12] S. Das, S. Guha, R. Ghadai, and A. Sharma, *Ceram. Int.* **47**, 16809 (2021).
- [13] J. C. Fitzmaurice, A. Hector, and I. P. Parkin, *Polyhedron* **12**, 1295 (1993).
- [14] V. Petrman and J. Houska, *J. Mater. Sci.* **48**, 7642 (2013).
- [15] P. Ou, J. Wang, S. Shang, L. Chen, Y. Du, Z.-K. Liu, and F. Zheng, *Surf. Coat. Technol.* **264**, 41 (2015).
- [16] G. M. Matenoglou, L. E. Koutsokeras, Ch. E. Lekka, G. Abadias, S. Camelio, G. A. Evangelakis, C. Kosmidis, and P. Patsalas, *J. Appl. Phys.* **104**, 124907 (2008).
- [17] D. J. Willmott, *J. Appl. Phys.* **43**, 4865 (1972).
- [18] G. Abadias, M. B. Kanoun, S. Goumri-Said, L. Koutsokeras, S. N. Dub, and Ph. Djemia, *Phys. Rev. B* **90**, 144107 (2014).
- [19] L. Vegard, *Z. Für Phys.* **5**, 17 (1921).
- [20] M. Born, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **36**, 160 (1940).
- [21] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Clarendon Press, 1985).
- [22] D. H. Chung and W. R. Buessem, *J. Appl. Phys.* **38**, 2010 (1967).
- [23] J. O. Kim, J. D. Achenbach, P. B. Mirkarimi, M. Shinn, and S. A. Barnett, *J. Appl. Phys.* **72**, 1805 (1992).
- [24] W. J. Meng and G. L. Eesley, *Thin Solid Films* **271**, 108 (1995).
- [25] C. Sarioglu, *Surf. Coat. Technol.* **201**, 707 (2006).

-
- [26] Q. Yang, W. Lengauer, T. Koch, M. Scheerer, and I. Smid, *J. Alloys Compd.* **309**, L5 (2000).
- [27] S. Datta, M. Das, V. K. Balla, S. Bodhak, and V. K. Murugesan, *Surf. Coat. Technol.* **344**, 214 (2018).
- [28] E. Zhao, B. Hong, J. Meng, and Z. Wu, *J. Comput. Chem.* **30**, 2358 (2009).
- [29] X.-J. Chen, V. V. Struzhkin, Z. Wu, M. Somayazulu, J. Qian, S. Kung, A. N. Christensen, Y. Zhao, R. E. Cohen, H. Mao, and R. J. Hemley, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **102**, 3198 (2005).
- [30] F. Frank, M. Tkadletz, C. Czettel, and N. Schalk, *Coatings* **11**, 491 (2021).
- [31] S. F. Pugh, *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **45**, 823 (1954).
- [32] D. G. Pettifor, **8**, (1992).
- [33] O. N. Senkov and D. B. Miracle, *Sci. Rep.* **11**, 4531 (2021).
- [34] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*, Reprinted (Clarendon Press, Oxford, 2012).
- [35] S. Yalameha, Z. Nourbakhsh, and D. Vashae, *Comput. Phys. Commun.* **271**, 108195 (2022).
- [36] X. Liu, G. J. Ma, G. Sun, Y. P. Duan, and S. H. Liu, *Surf. Coat. Technol.* **212**, 128 (2012).
- [37] S.-H. Jhi, J. Ihm, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Nature* **399**, 132 (1999).
- [38] T. Joelsson, L. Hultman, H. W. Hugosson, and J. M. Molina-Aldareguia, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 131922 (2005).
- [39] R. L. Boxman, V. N. Zhitomirsky, I. Grimberg, L. Rapoport, S. Goldsmith, and B. Z. Weiss, *Surf. Coat. Technol.* **125**, 257 (2000).
- [40] X. Zhao, H. Li, J. Li, J. Hu, J. Huang, J. Kong, Q. Wu, Y. Shi, and D. Xiong, *Surf. Coat. Technol.* **403**, 126412 (2020).
- [41] H.-S. Seo, T.-Y. Lee, J. G. Wen, I. Petrov, J. E. Greene, and D. Gall, *J. Appl. Phys.* **96**, 878 (2004).
- [42] E.-E. M. Sherif, K. Sumiyama, K. Aoki, T. Masumoto, and K. Suzuki, *J. Mater. Res.* **9**, 2891 (1994).
- [43] D. W. Deis, J. R. Gavalier, J. K. Hulm, and C. K. Jones, *J. Appl. Phys.* **40**, 2153 (1969).
- [44] G. Linker, R. Smithey, and O. Meyer, *J. Phys. F Met. Phys.* **14**, L115 (1984).
- [45] N. Savvides, *J. Appl. Phys.* **62**, 600 (1987).
- [46] Z. N. Jaf, Z.-T. Jiang, H. A. Miran, and M. Altarawneh, *Can. J. Phys.* **94**, 902 (2016).
- [47] M. B. Kanoun, S. Goumri-Said, and M. Jaouen, *Phys. Rev. B* **76**, 134109 (2007).

Conclusion

Générale

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude *ab initio* sur les propriétés structurales, élastiques et électroniques des alliages ternaires de nitrures des métaux de transition $A_xB_{1-x}N$ (A, B sont des métaux de transitions) en fonction de la concentration (x) par la méthode des orbitales Muffin-Tin exactes « Exacte muffin-tin orbitales » (EMTO) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant deux approximations (PBEsol) et (LAG).

Les résultats obtenus lors de l'investigation des propriétés structurales des composés binaires (TiN, NbN, MoN, ZrN, HfN et TaN) ont été en accord avec ceux de l'expérience et ceux des autres méthodes théoriques. Toutefois, en ce qui concerne les alliages ternaires, nos résultats sont prédictifs pour les alliages $A_xHf_{1-x}N$ (A = Nb, Mo et Ta) qui peuvent être utilisés comme référence pour de futures recherches scientifiques. D'après nos résultats, on note que la constante du réseau diminue avec l'augmentation de la concentration du (Ta, Nb, Mo) pour les alliages $Ta_xZr_{1-x}N$, $Nb_xHf_{1-x}N$, $Mo_xHf_{1-x}N$ et $Ta_xHf_{1-x}N$, la raison est attribuée au rayon atomique du Hf qui est supérieur à celui de (Nb, Mo et Ta) et du Zr qui est aussi supérieur à celui de Tantale. Par contre il augmente avec l'augmentation de la concentration du Tantale pour le $Ta_xTi_{1-x}N$. car le rayon atomique du Ti est inférieur à celui de Ta. En outre, l'augmentation du module de compressibilité donne une idée que les alliages deviennent moins compressibles lorsque la concentration augmente de 0 à 1.

Les propriétés élastiques, notamment les constantes élastiques, le module de Young, le module de cisaillement, le coefficient de Poisson et le facteur d'anisotropie de Zener, sont également calculées et discutées. Selon les constantes élastiques calculées (C_{11} , C_{12} et C_{44}), nous constatons que tous nos alliages de nitrures des métaux de transition $A_xB_{1-x}N$ sont mécaniquement stables et que la déformation par cisaillement est plus facile à effectuer que la compression dans les directions cristallographiques principales sauf que pour le $Mo_xHf_{1-x}N$ qui n'est pas stable mécaniquement pour ($x > 0.7$). L'étude de l'anisotropie indique que ces alliages sont anisotropes et que le degré de rigidité varie le long des axes du cube $\langle 100 \rangle$. D'après le critère révisé proposée par Senkov et al, la corrélation entre $(C_{12} - C_{44})/B$ et G/B présente une bonne relation linéaire en fonction de (x), la valeur critique de $G/B = 0.57$ ne coïncide pas avec le critère de Pettifor ($(C_{12} - C_{44})/B = 0$) sauf que pour le $Ta_xTi_{1-x}N$ et $Mo_xHf_{1-x}N$ avec la fonctionnelle LAG. De plus, la valeur critique du rapport de Pugh de la transition de fragile à ductile est décalée vers le bas à des valeurs entre (0.52/0.55), qui n'est pas très sensible à la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée dans les calculs. De plus, la transition du comportement fragile au comportement ductile se produit aux concentrations autour de

0.48(0.37), 0.62(0.51), 0.6(0.5), 0.25(0.2) et 0.65(0.55) pour $\text{Ta}_x\text{Ti}_{1-x}\text{N}$, $\text{Ta}_x\text{Zr}_{1-x}\text{N}$, $\text{Nb}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$, $\text{Mo}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ et $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ respectivement avec les deux approximations PBEsol (LAG). Le maximum des valeurs de dureté calculées est obtenu autour de ($x = 0.7$) pour $\text{Ta}_x\text{Zr}_{1-x}\text{N}$, $\text{Nb}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$, $\text{Mo}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ et $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ et de ($x = 0.5$) pour $\text{Ta}_x\text{Ti}_{1-x}\text{N}$ qui n'est pas sensible à la fonctionnelle d'échange-corrélation. De plus les valeurs de la dureté atteignant ces valeurs maximales aux concentrations des électrons de valence 9.5 électrons/cellule Pour $\text{Ta}_x\text{Ti}_{1-x}\text{N}$ et 9.7 électrons/cellule pour $\text{Ta}_x\text{Zr}_{1-x}\text{N}$, $\text{Nb}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ et $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ et 10.4 électrons/cellule pour $\text{Mo}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$

D'une part, la densité d'états a indiqué que nos alliages $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$ présentent une caractéristique métallique. D'une autre part les densités d'états totale ont presque la même forme, deux DOS importants sont observés, l'un (DOS supérieur) aux énergies les plus élevées et l'autre (DOS inférieur) aux énergies les plus basses. Les états inférieurs sont principalement composés d'orbitales N-p non métalliques et des orbitales d des éléments de métaux de transition. Le DOS supérieur est dominé par l'orbital d des éléments de métaux de transition. Le déplacement progressif des pics de densité d'états totale vers des énergies plus basses avec l'augmentation de la concentration du (Ta, Nb, Mo) est lié au déplacement des états d des éléments de métaux de transition et des états p de N, avec une hybridation entre ces états (N-p et d) qui est l'origine de la forte liaison covalente, responsable de leur grande dureté.

Liste des travaux scientifiques

Publication internationale

- ❖ Effects of Ta on the Structural, mechanical and electronic properties of the ternary alloys $Ta_xHf_{1-x}N$: A computational study.

Riadh Guendouz, Mohamed Benhamida, Kamel Zanat, Levente Vitos.

Physica B: Condensed Matter.

Communications Internationale

- ❖ International Seminar on Materials and Engineering Structures (ISMES'2024) _October, 26-27, 2024. Relizan- Algeria.

“Ductility behaviour of a ternary transition metal nitride alloys: a first-principles study”

- ❖ La 1^{ère} conférence internationale sur les applications technologiques des matériaux (ICTAM'2024) _Octobre 30-31, 2024. Setif- Algeria.

“Investigation of structural and elastic properties of high entropy carbide (TiZrHfNbTa)C”

- ❖ 3^{ed} International Conference on Materials and Mechanics (ICMM 2024) _November 20-21, 2024, Boumerdes University – Algeria.

“Structural and elastic properties of high entropy carbide (TiMoHfNbTa)C: A first principles study”

Communications Nationale

- ❖ The first National Online Conference on Materials Physics (CNLPM'22) _JUNE 9,2022, Eltarf- Algeria

“Structural, electronic and elastic properties of Rocksalt $Ti_xNb_{1-x}N$ alloys”

- ❖ The first National Conference on Physics and it's Applications (NCPA 2023) _December 02, 2023, ENS Bousaada _Algeria.

“A theoretical study of the Structural, electronic and elastic properties of ternary transition metal nitrides $Ti_xV_{1-x}N$ alloys.”

- ❖ 2nd National seminar of Physics, Chemistry and their Applications (NSPCA'25) _February 18th, 2025. BBA-Algeria.

“Structural and mechanical properties of refractory high-entropy carbides HEC_{Zr} and HEC_{Mo} : A first-principles study.”

- ❖ The 4th National Conference on Applied Physics and Chemistry (NCPAC'25) _February 17-18, 2025, ENS Laghouat _Algeria.

“Investigation of structural and mechanical properties of high-entropy nitride alloy (TiZrNbHfTa)N: DFT Study”