

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT de Physique

N° : PhAPP 15/2019



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : Physique

OPTION : Physique Appliqué

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par ZAKAD Khalida

Intitulé

Etude des propriétés structurale du nitrure de tungstène (WN), dans la phase NaCl et NbO

Soutenu le 07/07/2019 devant le jury composé de :

BAAZIZ Hakim

Pr.Université de M'sila

Président

BENHAMIDA Mohamed

MCAUniversité de M'sila

Rapporteur

ALLALI Djamel

MCAUniversité de M'sila

Examineur

Année universitaire : 2018/2019



*Tout d'abord je remercie mon **Dieu** tout puissant de m'avoir donnée la force, la volonté, et le privilège d'étudier et de suivre Le chemin de la science.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude et ma reconnaissance à mon encadreur **Monsieur Dr. BENHAMIDA Mohamed** pour avoir proposé et dirigé mes travaux de recherche. Ses compétences et ses bonnes directives m'ont aidé à achever ce mémoire de master. Merci aussi pour son attention et ses exigences pendant la période de rédaction du mémoire.*

*Mes remerciements vont également aux **Pr. BAAZIZ Hakim** et **Dr. Allali Djamel** qui m'ont fait l'honneur d'avoir accepté de juger ce mémoire qu'ils trouvent ici.*

*Je remercie chaleureusement mes **chers parents**, pour l'encouragement constant et leur aide morale sans retenue tout au long de mes études.*

*Un grand merci également à **M. KAMEL BAYZID** pour m'aide et pour les précieuses informations qu'il ma prodiguées et avec compréhension.*

*Aussi je remercie mes amis **KHADIDJA, AMINA, KHAWLA, KHALIL, RANYA, HA NA, ABIR** et **CHAHRA** et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

Dédicace

Je dédie ce travail:

À mes très chers parents, pour leurs sacrifices et Leurs efforts consentis

Ma mère,

*Qui a travaillé pour mon succès, a couse de son amour et de son
soutien pour moi*

Mon père,

*Qui peut se vanter et trouver ici à la suite des années de sacrifices et de
difficultés pour m'aider*

À mes

Frères SALEH et AISSA

Et sœurs NAIMA .FATIMA .SAMOUNA

À toute ma famille

Et à tous mes amis



Sommaire

Liste des figures.....	I
Liste des tableaux.....	ii
Introduction générale.....	01

CHAPITRE I

LES NITRURE DES METAUX TRANSITION

Introduction.....	02
I.1 Métaux transition.....	02
I.1.1 Généralités.....	02
I.1.2 Propriété structural.....	04
I.1.3 Propriétés physiques.....	04
I.1.4 Propriétés chimiques.....	05
I.1.5 Propriété mécanique.....	05
I.2 Nitrure des métaux transition.....	05
I.2.1 Généralités.....	05
I.2.2 Les Nitrures.....	08
I.2.3 Les revêtements métalliques.....	08
I.2.4 Propriétés thermodynamiques.....	09
I.2.5 Propriétés chimiques.....	10
I.2.6 Propriétés mécaniques et applications.....	10
I.3 Tungstène.....	11
I.3.1 Les propriétés du tungstène.....	11
I.3.2 Carbure de tungstène.....	11
I.3.3 La structure cristalline.....	12
I.3.4 Nitrure de tungstène WN.....	12
Bibliographies.....	13

CHAPITRE II

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

II.1 Introduction.....	16
II.2 Equation de Schrödinger.....	17
II.2.1 L'approximation de Born Oppenheimer.....	17
II.2.2 Approximation de Hartree-Fock.....	18
II.3 La Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	19
II.3.1. Fondement théorique.....	19
II.3.2 Premier théorème de Hohenberg et Kohn.....	20
II.3.3 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	20
II.3.4. Les équations de Kohn-Sham	21
II.4. La fonctionnelle l'échange-corrélation dans la DFT.....	22
II.4.1 Approximation de la densité locale (LDA).....	23
II.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)	23
II.5. la méthode des orbitales Muffin-Tin exacts (EMTO).....	24
II.5. 1 Introduction.....	24
II.5.2 Fonction d'onde d'EMTO.....	25
L'approximation du potentiel cohérent (CPA).....	26
Bibliographies.....	27

CHAPITRE III

Résultats et discussions

III. Résultats et discussions.....	28
Bibliographies.....	35
Conclusion générale.....	38

Liste des figures

Figure I.1 : Structures hexagonal compact(HC), cubique à faces centrées(CFC), cubique centré(CC).....	4
Figure I.2: Point de fusion des métaux de transition et des RGT en fonction du numéro atomique.	6
Figure I.3: Dureté des nitrures de métaux de transition en fonction du nombre atomique de métaux.....	7
Figure I.4: Module de Young des métaux de transition.....	7
Figure II .2: Potentiel «Muffin-Tin».....	24
Figure III.1: Illustration schématique de la phase NaCl et NbO.....	30
Figure III.2: Modèles schématiques de structures de type (a) NaCl et (b) NbO. Les grandes et petites sphères représentent respectivement les atomes de W et de N.....	30
Figure.III.3. la variation de l'énergie en fonction du paramètre de maille (Phase NaCl).....	32
Figure.III.4. la variation de l'énergie en fonction du paramètre de maille (Phase NbO).....	32
Figure III-5.: L'évolution de paramètres de réseau en fonction de concentration des lacunes pour WN mesurés expérimentalement et calculés théoriquement.....	33
Figure III-6 : La variation de l'énergie totale en fonction de paramètre de maille de WN dans la phase Nbo (Ligne bleu)et Nacl(Ligne noire).....	34

Liste des tableaux

<i>Tableau I.1 : Quelques propriétés des éléments de transition.....</i>	3
<i>Tableau I-1: Illustration de types des revêtements.....</i>	9
<i>Tableau I.2. Des valeurs de Températures de fusion pour quelques éléments....</i>	9
<i>Tableau III .1. Le paramètre du réseau théorique et expérimental.....</i>	33

Introduction générale

Au cours des dernières années, une grande attention a été accordée à l'étude des propriétés structurales et électroniques des nitrures et des carbures de métaux de transition. Cet intérêt est dû à leurs rôles prometteurs avec une dureté élevée. Un point de fusion élevé et une résistance à l'usure telle que l'application technologique aux outils de coupe et aux revêtements durs. On observe que la dureté des carbures tels que NbC_x et TaC_x augmente à mesure que la concentration des lacunes ($1-x$) augmente. En revanche, pour les nitrures de métaux de transition, la dureté est augmentée lorsque la concentration de N-lacune est diminuée. En raison de cela, des grands efforts ont été dirigés vers la synthèse et la caractérisation de mono-nitride de métal de transition avec la structure $NaCl$.

Le but de ce travail est d'investir théoriquement les propriétés structurales et le coefficient de rigidité des nitrures de tungstène. Cette étude théorique est basée sur l'équation de Schrödinger et les approximations utilisées pour la résoudre, la théorie de la fonctionnelle de densité et ses approximations LDA et GGA. Une fois l'outil théorique est présenté, les propriétés structural des nitride de tungstène seront étudiées, d'où la répartition de la mémoire sur 3 chapitres :

Le premier chapitre donne une synthèse bibliographique sur les éléments de transition et des nitrures des éléments de transition, ainsi que du nitride de tungstène

Dans le deuxième chapitre, le problème de la structure électronique est abordé en allant de l'équation de Schrödinger de système à plusieurs particules à la notion de la quasi-particule apportée par la DFT. On exposera la théorie de HK et l'approche de KS et comment cette approche est mise en pratique à travers des différentes approximations telles que LDA et GGA. Deux différentes implémentations de la DFT, la méthode exacte des orbitales Muffin-Tin (Exact Muffin-Tin Orbitals method EMTO), font aussi l'objet de ce chapitre.

Nous avons consacré le troisième chapitre pour la présentation et la discussion des résultats obtenu sur les composés où nous avons déterminé les paramètres structurales; les pas de réseau, les coefficients de rigidité.

Finalement, nous concluons sur les résultats théoriques des métaux de transition dans ce document et nous proposerons des perspectives de recherche dans le prolongement des travaux réalisés.

CHAPITRE I

LES NITRURE DES METAUX TRANSITION

Introduction

Les nitrures de métaux de transition des groupes (IV-VI) du tableau périodique, ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques, stabilité thermique, résistance à la corrosion [1–9], et sont largement utilisés comme revêtements durs résistant à l'usure, barrières de diffusion et protecteurs revêtements décoratifs [2,3, 7-13].

Les nitrures de métaux de transition (TiN et CrN) sont utilisés en tant que revêtements durs, un autre nitrure tel que le VN est utilisé comme matériau réfractaire et comme électrode pour supercondensateur.[1,14] Le NbN présente une conductivité élevée et les industries microélectroniques.[1] Le WN présente d'excellentes propriétés catalytiques similaires ou analogues à celles du platine dans diverses réactions. [14,15]

Le nom de métaux de transition provient de leur position dans le tableau périodique, qui représente l'addition successive d'un électron dans la couche *d* des atomes lorsqu'on passe de l'un à l'autre à travers la période. La plupart de ces éléments sont cristallisés dans la structure de cubique à face centrée (*cfc*) [1,5-7].

I.1 Métaux transition

I.1.1 Généralités

Les 38 éléments des groupes 3 à 12 du tableau périodique sont appelés "métaux de transition". Les similitudes les plus frappantes entre les 24 éléments en question sont le fait qu'ils sont tous des métaux et que la plupart d'entre eux sont durs, forts et brillants, ont des points de fusion et d'ébullition élevés et sont de bons conducteurs de chaleur et d'électricité. La gamme de ces propriétés est considérable; par conséquent, les déclarations sont comparatives avec les propriétés générales de tous les autres éléments. De nombreux éléments sont importants sur le plan technologique: le titane, le fer, le nickel et le cuivre, par exemple, sont utilisés structurellement et en technologie électrique. Deuxièmement, les métaux de transition forment de nombreux alliages utiles, entre eux et avec d'autres éléments métalliques. Troisièmement, la plupart de ces éléments se dissolvent dans les acides minéraux, bien que quelques-uns, comme le platine, l'argent et l'or, soient qualifiés de «nobles», c'est-à-dire qu'ils ne sont pas affectés par les acides simples (non oxydants). Le tableau 1 résume quelques propriétés des éléments de transition.

Tableau 1 : Quelques propriétés des éléments de transition

		Symbole	Numéro atomique	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)
1ère ligne	Titane	Ti	22	1 668	3 287
	Vanadium	V	23	1910	3 407
	Chrome	Cr	24	1 907	2 672
	Manganèse	Mn	25	1 246	2 061
	Fer	Fe	26	1 538	2 861
	Cobalt	Co	27	1 495	2 927
	Nickel	Ni	28	1 455	2 913
	Cuivre	Cu	29	1 085	2 927
2ème ligne	Zirconium	Zr	40	1 855	4 409
	Niobium	Nb	41	2 477	4 744
	Molybdène	Mo	42	2 623	4 639
	Technétium	Tc	43	2 157	4 265
	Ruthénium	Ru	44	2 334	4 115
	Rhodium	Rh	45	1 964	3 695
	Palladium	Pd	46	1 555	2 963
	Argent	Ag	47	962	2 162
3ème ligne	Hafnium	Hf	72	2 233	4 603
	Tantale	Ta	73	3 017	5 458
	Tungstène	W	74	3 422	5 555
	Rhénium	Re	75	3 186	5 596
	Osmium	Os	76	3 033	5 012
	Iridium	Ir	77	2 446	4 428
	Platine	Pt	78	1 768	3 825
	Or	Au	79	1 064	2 856

I.1.2 Propriété structural

La structure de tous les métaux de transition est structures à coordinence élevée (hexagonal compact(HC), cubique à faces centrées(CFC), cubique centré(CC)).Les atomes métalliques tendent à se comporter comme des minuscules billes qui s'empileraient de manière aussi dense que possible. Les C.F.C et H.C ont la compacité maximale de 74%, toutefois, dans certains cas, la liaison métallique présente une certaine directionnalité et des atomes s'empilent dans une structure plus ouverte : C.C avec une compacité de 68% [16].

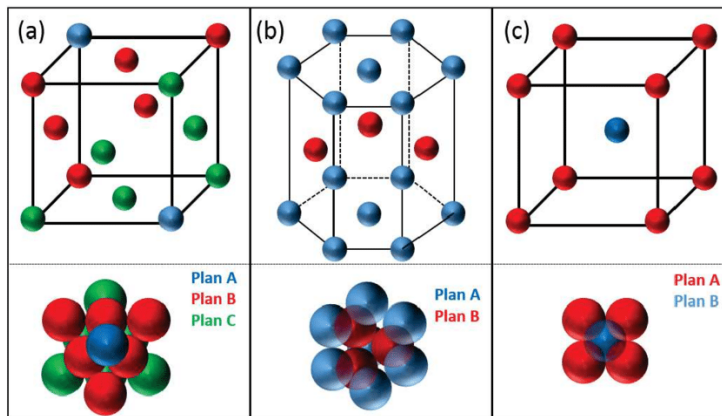


Figure I.1 : Structures hexagonal compact(HC), cubique à faces centrées(CFC), cubique centré(CC).

I.1.3 Propriétés physiques

Il existe certaines caractéristiques communes aux éléments de transition, de sorte que les métaux de transition sont brillants et métalliques, principalement gris ou blanc, mais que l'or et le cuivre ont des couleurs uniques. Différent de les autres éléments du tableau périodique, Ils sont d'excellents conducteurs de chaleur et d'électricité, Les métaux de transition sont malléables (facilement martelés en forme ou courbés), Ces métaux ont tendance à être très difficiles.

I.1.4 Propriétés chimiques.

Généralement les métaux de transition ont été caractérisés par certains nombres de propriétés chimiques qui ont plusieurs états d'oxydation.

Les métaux de transition de tailles similaires sont dans la même ligne du tableau périodique et dans la rangée d ont le même rayon, ils peuvent donc être facilement mélangés, ce qui donne un alliage métallique qui est très utile car ils résistent à la corrosion et peuvent réduire les défauts métalliques tels que les coûts élevés.

Des métaux de transition dans la rangée d , permettant un mélange facile à contrefaire des pièces et des sculptures de métal d'alliage [17.18] Les éléments de transition forment avec l'oxygène et le Nitrogène de nombreux composés binaires ou ternaires.

I.1.5 Propriété mécanique

Les propriétés mécaniques des éléments de transition sont intéressantes dans l'industrie particulier les métaux élaborés par PVD (Physical vapor deposition) présentent des propriétés mécaniques qui permettent divers types d'applications Les propriétés mécaniques de certains de ces matériaux n'ont pas été rapportées. Mais généralement possède une micro dureté très élevée, et de haut module de Young et ont été largement utilisés comme matériaux de revêtement super dur.

I.2 Nitrure des métaux transition

I.2.1 Généralités

En général, les nitrures de métaux de transition présentent une extraordinaire combinaison de caractéristiques. Ces composés sont des matériaux réfractaires avec un point de fusion très élevé (T_m) et sont très stables dans les environnements agressifs car ils sont chimiquement inertes. La figure I.2 montre les points de fusion des métaux de transition et des nitrures de métaux de transition des périodes 4, 5 et 6 du tableau périodique. Pour les éléments de la période 4, tous les nitrures présentent des points de fusion beaucoup plus élevés que les métaux correspondants.

La différence de point de fusion entre les métaux et les nitrures devient plus petite pour les nombres atomiques plus élevés et, dans le cas du chrome, le métal présente un point de fusion

plus élevée que le nitrure. Un comportement similaire est observé dans les éléments de numéro atomique supérieur. Ce comportement peut être adressé à l'occupation partielle des états de liaison et anti-liaison.

Dans les métaux purs, l'augmentation des électrons de valence augmente la population d'électrons dans les états de liaison, ce qui rend la liaison des atomes plus stable et plus forte. Cela implique un point de fusion plus élevée en raison de la plus grande quantité d'énergie requise pour décomposer ces liaisons. Dans les composés nitrurés, les électrons extra-libres occupent des états de liaison et d'anti-liaison (même si ces états sont des bandes dans le cas d'un solide), ce qui relâche la force de la liaison.

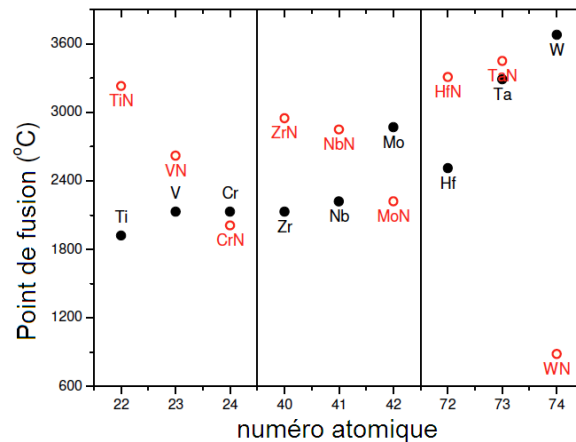


Figure I.2: Point de fusion des métaux de transition et des RGT en fonction du numéro atomique.

Les propriétés mécaniques des nitrures de métaux de transition sont similaires à celles des matériaux céramiques: dureté élevée, module d'élasticité élevé et faible plasticité. Toutes les caractéristiques ci-dessus sont dues à la liaison covalente entre les métaux et l'azote. La propriété intrinsèque du matériau est le module de masse, qui repose sur la force de liaison elle-même. Les liaisons covalentes avec une directionnalité élevée signifient un grand module d'élasticité, alors que la dureté est la propriété extrinsèque du matériau et dépend de la microstructure. La valeur initiale du module de masse peut servir de point de départ pour produire des matériaux plus durs en adaptant la microstructure. Les valeurs de dureté des nitrures en fonction du numéro atomique du métal constituant sont indiquées [19-21] à la figure I.3. Il est clair que le matériau le plus dur parmi les nitrures de métaux de transition est le TiN, qui possède le plus petit nombre atomique.

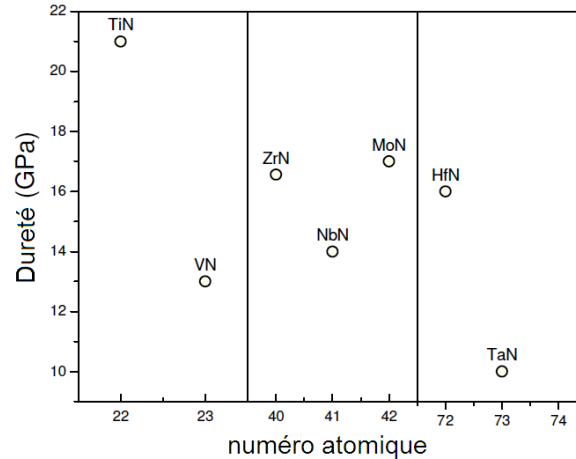


Figure I.3: Dureté des nitrures de métaux de transition en fonction du nombre atomique de métaux.

Les nitrures de métaux de transition présentent également un module jeune élevé, beaucoup plus élevé que le métal correspondant. La figure I.4 présente le module de Young des métaux de transition. Il est évident que les nitrures des métaux sont beaucoup plus rigides que les métaux. Cela s'explique par la perturbation de la distribution uniforme des électrons de la liaison métallique. Un solide cristallin (avec une liaison métallique) constitué de deux atomes distincts, montre moins de symétrie dans la densité de charge et produit ainsi des forces électrostatiques. Ces forces n'augmentent pas de manière significative la force de liaison, mais impliquent des restrictions au mouvement des électrons, augmentant ainsi la rigidité.

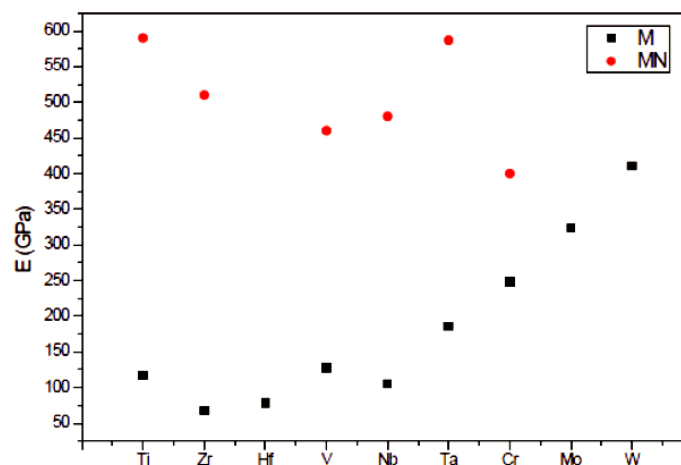


Figure I.4: Module de Young des métaux de transition [19,22]

I.2.2 Les Nitrures

Les nitrures sont généralement caractérisés par un point de fusion élevé allant jusqu'à 3000°C [23] et peuvent donc être étudiés dans des températures élevées (TiN, ZrN, TaN, Si₃N₄[24]). Ces matériaux peuvent être utilisés sous forme de poudres, plus ou moins fines, pour renforcer des composites ou des superalliages sollicités à hautes températures utilisés dans les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique et de l'aérospatiale (AlN, Si₃N₄[25] ; TiN [26]).

Les nitrures sont aussi connus par leurs applications comme des céramiques réfractaires. Ces propriétés physico-chimiques, qui sont dues à leurs structures électroniques qui varient avec la composition et la structure géométrique, rendent les nitrures des métaux importants dans des applications technologiques variées.

L'état métallique est caractérisé par l'énergie de liaison élevée entre les atomes et par la grande chaleur de sublimation des métaux. Ceci explique les propriétés particulières des métaux : Conductibilité thermique et électrique élevées, Emission thermoélectronique, Coefficient de température de la résistivité positif.

I.2.3 Les revêtements métalliques.

Le revêtement est utilisé sur une large gamme Pour protéger les matériaux contre l'usage, l'abrasion et la corrosion [27, 28]. En raison de leurs caractéristiques. Tels que micro dureté, utiliser Haute résistance et corrosion, ces revêtements sont utilisés dans diverses application, usinage de revêtement pour améliorer les performances des outils et composants mécaniques On peut obtenir le revêtement par l'impact la déformation et rigidité Particules rapides sur le substrat. Le revêtement a une structure laminaire [29]

La base de Les revêtements durs sont les nitrures et les carbures des métaux de transition, les types des revêtements sont regroupés sous les familles des Nitrures, des Carbures, des Borures et des Oxydes,.....le tableau I-1 donne une illustration de ces familles.

Tableau I-1: Illustration de types des revêtements [30]

Groupe	Revêtements	Dureté (Hv)
Nitrures	TiN, ZrN, HfN, VN, NbN, TaN, CrN, MoN, WN, BN, AlN, Si ₃ N ₄ .	1100-5000
Carbures	TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC, Cr ₃ C ₂ , MoC, Mo ₂ C, WC, W ₂ C, B ₄ C, SiC.	1500-4100
Borures	TiB ₂ , VB ₂ , NbB ₂ , TaB ₂ , CrB ₂ , Mo ₂ B ₅ , AlB ₂ , W ₂ B ₅ , LaB ₆ , TiB ₆ .	2100-3000
Oxydes	TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , VO ₂ , BeO, SiO ₂ , In ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Be ₂ O ₂ , BeO ₂ .	1200-2500

I.2.4 Propriétés thermodynamiques.

La plupart des composés des nitrures de métaux de transition NMT (MT=Ta;Ti;Nb; Zr,.....) disposent d'une structure B1 (de type NaCl) avec un réseau de Bravais cubique à faces.

Les nitrures, en général et ceux des métaux de transition en particulier, présentent une large variété des propriétés physico-chimiques exceptionnelles allant des matériaux à haute température de fusion aux alentours de 3000°C [31-34]. (Voir le tableau I-2).

Tableau I.2. Des valeurs de Températures de fusion pour quelques éléments.

Eléments	TaN	HfN	TiN	ZrN
Température de fusion (K)	3329	3600	3320	3250

I.2.5 Propriétés chimiques.

Les nitrures sont principalement caractérisés par leur stabilité aux attaques chimiques et aux Environnements réducteurs (TiN) [26]. Cette stabilité est due à la nature des liaisons qui rendent le système cohérent dans certaines applications peuvent être les nitrures sont des matériaux de remplacement non toxiques Par exemple, pour l'enregistrement d'informations, les films de Cu_3N ou SnN_x stables à l'air et à température ambiante remplacent les couches minces à base de tellure instables à l'air et toxiques [34]

I.2.6 Propriétés mécaniques et applications.

En raison de leurs propriétés uniques, Les nitrures de métaux de transition ont été établis dans des applications technologiques pendant des décennies. Le nitrure de titane le plus étudié, a notamment été utilisé comme revêtement protecteur pour la résistance à l'usure des forets et des outils de coupe. De plus, la couleur dorée du TiN permet une inspection visuelle de l'état du revêtement, ce qui est vraiment très appréciable dans l'industrie. Plus récemment, le TiN et le ZrN sont les matériaux les plus utilisés en tant que revêtements pour des applications mécaniques. L'un des problèmes majeurs du TiN est l'oxydation à haute température (supérieure à 600o). ZrN, par contre, présente une dureté élevée.

En général, Les nitrures de métaux de transition présentent également une très bonne fonctionnalité pour leur utilisation dans le domaine de la microélectronique, en raison de la faible énergie d'activation nécessaire à la diffusion de Cu et de Si. La diffusion de Cu et de Si est un problème très courant en microélectronique, qui peut entraîner une dégradation du dispositif dans le temps et une défaillance. Les nitrures de métaux de transition sont de très bons candidats en tant que barrières de diffusion conductrices dans les dispositifs microélectroniques intégrés. L'énergie d'activation pour la diffusion de Cu dans le TiN est d'environ 4,4 eV, tandis que pour les métaux, elle est d'environ 2eV; TaN est le nitrure le plus utilisé en tant que barrière de diffusion en électronique.

Une autre grande caractéristique des nitrures de métaux de transition est la capacité de former des solutions solides les uns avec les autres. Des solutions solides peuvent être utilisées pour faire correspondre les constantes de réseau des épilayers permettant une croissance épitaxiale, ce qui est essentiel dans certains secteurs de l'industrie microélectronique. De plus, la formation

de solutions solides peut être utilisée pour personnaliser toutes les propriétés fonctionnelles de la couche en les adaptant exactement au besoin souhaité.

I.3 Tungstène

Le tungstène est utilisé dans les filaments des ampoules à incandescence, il est également utilisé dans les contacts électriques et les électrodes de soudage à l'arc. Le tungstène est utilisé dans les alliages, tels que l'acier, auxquels il confère une grande résistance. Le carbure de ciment est l'utilisation la plus importante du tungstène: son composant principal est le carbure de tungstène (WC). Il a la force de notre fonte et constitue un excellent outil de coupe pour l'usinage de l'acier. Les tubes à rayons X à usage médical ont une bobine émettrice de tungstène et l'écran utilisé pour visualiser les rayons X repose sur les phosphores de calcium et de tungstate de magnésium afin de convertir les rayons X en lumière visible bleue. Le tungstène est également utilisé dans la technologie des puces et des écrans à cristaux liquides.

I.3.1 Les propriétés du tungstène.

Le tungstène est un métal très dense qui possède le point de fusion le plus élevé de tous les métaux, qui est 3410 °C. Le coefficient de dilatation thermique de tungstène est faible, aussi caractérise par une grande résistance à la traction à des températures, une grande résistance à la corrosion et une bonne conductivité thermique et électrique [35], Résistance aux acides et bases, Pas de corrosion constatée même à température élevée, Résistance à l'usure, tenue à la micro-fatigue, Résistance à la cavitation, à l'abrasion et à la corrosion en milieu liquide il constitue les Pièces de pompes Rouleaux d'imprimerie et corps de pompes [36].

I.3.2 Carbure de tungstène

Le carbure de tungstène est un composé chimique composé de tungstène et de carbone caractérisé par une propriété métallique, bien qu'il ne s'agisse pas d'un métal, ce qui indique une conduction électrique et thermique, Ainsi que sa viabilité avec le cobalt.

Les propriétés des carbures des métaux de transitions :

- Les carbures des métaux de transition présentent un grand intérêt pour le domaine de la catalyse hétérogène.

- Ils ont des propriétés électroniques et magnétiques similaires à celles des métaux de transition. Les valeurs trouvées pour leur conductivité électrique et la susceptibilité magnétique sont pareilles à celles des métaux.

I.3.3 La structure cristalline.

Les carbures et les nitrures des métaux de transition se cristallisent le plus souvent dans la structure de B1 (NaCl). On a comme exemples, des structures décrites de TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC et WN, TiN, ZrN, VN, NbN, TaN. Pratiquement des déviations de la structure de NaCl sont présentes ; citons les carbures importants, qui ont des structures respectivement hexagonales, orthorhombiques, est WC, Mo₂C, et Cr₃C₂. Les carbures de tungstène WC, W₂C, ils se cristallisent en structure hexagonal, hexagonale compacte. La structure dans laquelle le carbone occupe les sites octaédriques dans la structure hexagonale compacte du tungstène. Cette structure est différente de celle du tungstène qui se cristallise en cubique centré C.C. Donc il s'agit d'une transformation de la structure en passant du tungstène au carbure de tungstène. L'augmentation du carbone C va diminuer le tungstène W dans la composition et rendre la structure amorphe.

I.3.4 Nitrure de tungstène WN

Le nitrure de tungstène est relativement inexploré et ses relations de propriété de structure de traitement ainsi que sa phase la stabilité ne sont pas encore complètement établie. WN a potentiellement propriétés prometteuses que ses six électrons de valence se traduisent par une densité électronique à haute valence, avec trois électrons par formule unité occupant des bandes de métal. Cela devrait entraîner une ductilité relativement élevée et une ténacité élevée correspondante [37–42], mais entraîne également une déstabilisation du cube structure rocheuse [43]. La protection des matériaux utilisés dans les transducteurs réseau est très nécessaire car ils sont plus sensibles à la corrosion afin de garantir le bon fonctionnement du travail. Ce qui conduit a pensé au revêtement. Donc On a effectué une étude théorique, pour comparer les propriétés structurales et électroniques du nitrure de tungstène WN, dans les phases NaCl et NbO.

Bibliographies

- [1] L. Hultman, *Vacuum* **57**, 1 (2000).
- [2] J. Musil, *Surf. Coatings Technol.* **125**, 322 (2000).
- [3] K. Zhang, K. Balasubramanian, B. D. Ozsdolay, C. P. Mulligan, S. V. Khare, W. T. Zheng, and D. Gall, *Surf. Coatings Technol.* **277**, 136 (2015).
- [4] Z. T. Y. Liu, D. Gall, and S. V. Khare, *Phys. Rev. B* **90**, 134102 (2014).
- [5] Z. T. Y. Liu, X. Zhou, S. V. Khare, and D. Gall, *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 025404 (2014).
- [6] C.-S. Shin, D. Gall, P. Desjardins, A. Vailionis, H. Kim, I. Petrov, J. E. Greene, and M. Odén, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3808 (1999).
- [7] H. S. Seo, T. Y. Lee, J. G. Wen, I. Petrov, J. E. Greene, and D. Gall, *J. Appl. Phys.* **96**, 878 (2004).
- [8] S. Koseki, K. Inoue, S. Morito, T. Ohba, and H. Usuki, *Surf. Coatings Technol.* **283**, 353 (2015).
- [9] M. Yasuoka, P. Wang, and R. Murakami, *Surf. Coatings Technol.* **206**, 2168 (2012).
- [10] E. E. Vera, M. Vite, R. Lewis, E. A. Gallardo, and J. R. Laguna-Camacho, *Wear* **271**, 2116 (2011).
- [11] R. R. Manory, S. Mollica, L. Ward, K. P. Purushotham, P. Evans, J. Noorman, and A. J. Perry, *Surf. Coatings Technol.* **155**, 136 (2002).
- [12] Y.-L. Su and T.-H. Liu, *Vacuum* **77**, 343 (2005).
- [13] X. Chen, J. Xu, and Q. Xiao, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **52**, 143 (2015).
- [14] W.-F. Chen, J. T. Muckerman, E. Fujita. *Chem, 49*, 8896. *Commun.* (2013)
- [15] Li, P. G.; Lei, M.; Sun, Z. B.; Cao, L. Z.; Guo, Y. F.; Guo, X.; Tang, W. H. *J. Alloys Compd.* **2007**, *430*, 237.
- [16] Kennard et Cie : Molecular structures and dimensions, interatomic distances, organic and organometallic, cristal structures, Editions N.V.A.O. Sthock's, Utrecht, 1972.
- [17] J.M. BREGAULT, *Catalyse homogène par les complexes des métaux de transition*, Masson, Paris, 1992
- [18] P.A. COX, *Transition Metal Oxides: An Introduction to their Electronic Structures and Properties*, Oxford Univ. Press, New York, 1992
- [19] H. Holleck, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **4**, 2661-2669 (1986).
- [20] F. Lévy, P. Hones, P.E. Schmid, R. Sanjineés, M. Diserens, C. Wiemer, *Surface and Coatings Technology* **120-121**, 284-290 (1999).
- [21] Z. I. Tolmacheva and V. N. Eremenko, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics* **2**, 445-449 (1963).

- [22] K. I. Portnoi, A. A. Mukaseev, V. N. Gribkov, Y. V. Levinskii, and S. A. Prokof'ev, Powder Metallurgy and Metal Ceramics 7, 185-186 (1968).
- [23] C. *Commun*, **2013**, et al., Nouvelles voie d'élaboration de GaN: Solid state chemistry and cristallochemistry, C.R.A.d.S: Paris. p. 483-485, Paris, Editor. 1999
- [24] K. Y. Hirao, Miyamoto, and M. Koizumi, Combustion synthesis of nitride powders under high nitrogen pressure, in Advances in ceramics, T.a.c. society, p. 289-300. Editor. 1987
- [25] Troadec, C., et al., AlN dispersion reinforced aluminium matrix composite. Mater. Sci. Forum, 1996. 217-222: p. 1877-1882.
- [26] T. C. Graziani, Melandri, and A. Bellosi, Fabrication of monolithic TiN and TiN - 20 vol.% TiB₂composites. J. Hard Mater., 4: p. 29-36. 1993
- [27] R.F. Bunshah, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, ed, Noyes, New Jersey, 1995.
- [28] A. Matthews, in Protective Coatings and Thin Films, Eds. Y. Pauleau and P.B. Berna, *Kluwer Academic*, Dordrecht, 1997
- [29]. N. A. Hussary, J. Heberlein, Investigation of arc Behavior and Particle Formation in the Wire Arc Spray Process Using High Speed Photography: Surface Engineering via Applied Research, (Pub.) ASM International, Materials Park, Ohio, USA, (2000), pp737-742.
- [30]. Handbook of chemistry and physic CRC Press 64th édition 1983-1984
- [31] E.G. Gillan, and R.B. Kaner, Rapid solid-state synthesis of refractory nitrides. Inorg. Chem., 33: p. 5693-5700. (1994).
- [32] Dwilinski, R., et al., GaN synthesis by ammonothermal method. Act. Phys. Polonica A, 1995. 88(5): p. 833-836.
- [33] Dwilinski, R., et al., Exciton photo-luminescence of GaN bulk crystals grown by the ammono method. Mater. Sci. Eng. B, 1997. 50: p. 46-49.
- [34] T. Maruyama, and T. Morishita, Copper nitride and tin nitride thin films for writeonce optical recording media. Applied Phys. Lett., 1996. 69(7): p. 890-891.
- [35] Alain Iost, Yann Ruderman, Maxence Bigerelle, Surfaces et interfaces, indentation, rayage et abrasion. La société Française de Métallurgie et Matériaux Section Ouest, Angers 2005.
- [36] Chang et autres, possible health and environmental impacts of tungsten in lead replacement shot, An IEH Client Report for Defra august 2005. Institute for environment and health.
- [37] D. G. Sangiovanni, V. Chirita, and L. Hultman, Thin Solid Films **520**, 4080 (2012).
- [38] D. G. Sangiovanni, L. Hultman, and V. Chirita, Acta Mater. **59**, 2121 (2011).
- [39] H. Kindlund, et all, Acta Mater. **77**, 394 (2014).
- [40] H. Kindlund, et all, J. Vac. Sci. Technol. A **32**, 030603 (2014).

[41] D. G. Sangiovanni, V. Chirita, and L. Hultman, *Phys. Rev. B* **81**, 104107 (2010).

[42] H. Kindlund, et al, *APL Mater.* **1**, 042104 (2013).

[43] M. J. Mehl, D. Finkenstadt, C. Dane, G. L. W. Hart, and S. Curtarolo, *Phys. Rev. B* **91**, 184110 (2015).

CHAPITRE II

THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITE

II.1 Introduction

Les lois de la mécanique classique d'Isaac Newton ont changé avec le début du XXe siècle en décrivant le comportement de petites particules [1] telles que les électrons, les noyaux... , la mécanique quantique est apparue pour résoudre ce problème permettant ainsi de calculer, et par suite de comprendre, les propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaire. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude. ...Une description complète d'un système quantique à N électrons nécessite le calcul de la fonction d'onde correspondante $\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n)$ (Le spin est omis ici pour raison de simplicité). En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, $H\Psi = E\Psi$. Cette équation ne possède des solutions analytiques que dans le cas de l'atome d'Hydrogène.

Contrairement à la méthode de Hartree-Fock [2] où l'énergie du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde Ψ , la DFT exprime l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ . Cette méthode permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger (II.1). Ici, les N électrons ($3N$ coordonnées spatiales) sont remplacés par la densité électronique totale qui ne dépend que de 3 variables spatiales.

La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs

quantiques de structure électroniques du solide. La réduction du problème de qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un important d'électrons [3].

II.2 Equation de Schrödinger

La structure électronique d'un système à N corps est décrite par l'équation de Schrödinger :

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

L'opérateur Hamiltonien du système s'écrit [4] .

$$\hat{H} = T_{noy} + T_{el} + V_{noy-el} + V_{el-el} + V_{noy-noy} \quad (\text{II-2})$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum \frac{e^2 Z_j}{|R_i - R_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum \frac{e^2 Z_j}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum \frac{e^2 Z_j}{|R_i - R_j|} \quad (\text{II-3})$$

T_{noy} : est l'énergie cinétique des noyaux

T_{el} : est l'énergie cinétique des électrons.

V_{noy-el} : est l'énergie d'interaction entre noyaux et électrons.

V_{el-el} : est l'énergie d'interaction des électrons.

$V_{noy-noy}$: est l'énergie d'interaction des noyaux.

R_i , M_i : sont respectivement la position et la masse du noyau.

r_i , m_i : sont respectivement la position et la masse de l'électron.

Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, trois approximations ont été proposées L'approximation suivant

II.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer.

L'approximation de Born-Oppenheimer [5] suppose que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux et que leur mouvement est beaucoup plus rapide, une première approximation prend en compte une évolution des électrons dans un potentiel créé par des atomes fixes [6] .

La fonction d'onde nucléaire s'écrit:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II-4})$$

L'hamiltonien de l'équation (2.4) peut donc se réduire à un hamiltonien électronique :

$$H_{total} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{II-5})$$

ce qui permet l'élimination de nombreux termes de l'équation de Schrödinger. En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés.

L'énergie totale est la somme des contributions électroniques et des noyaux. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree [7].

II.2.2 Approximation de Hartree-Fock.

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit. Ainsi peut-on présenter la différence entre l'énergie du système multiélectronique réel et celle obtenue dans l'approximation de Hartree comme celle qui représente le restant des interactions électroniques. Une des interactions manquantes est l'échange. C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Psi_1(r_1)\Psi_1(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{II-6})$$

En 1930 Fock [8] a montré que la description de Hartree ne tient pas compte du principe d'exclusion de Pauli, qui impose à la fonction d'onde d'être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées de particule mise en jeu. Hartree et Fock ont montré qu'en exprimant la relation de Hartree (II.6) à l'aide d'un déterminant de Slater (II.8) le principe de Pauli est respecté et on tient compte plus finement des interactions

$$\psi(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_N \vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N \vec{\sigma}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N \vec{\sigma}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \psi_N(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N \vec{\sigma}_N) \end{pmatrix} \quad (\text{II-7})$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_N(r) + V_H(r) \Psi_i(r) \right) - \sum_j \int \frac{dr}{|r-r'|} \Psi_i^*(r') \Psi_i(r') \Psi_j(r) \Psi_i^*(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{II- 8})$$

L'approximation de Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons. C'est pourquoi il faut résoudre l'Hamiltonien mono électronique de façon auto cohérente: à partir d'un ensemble d'états initiaux. Cette méthode qui assez lourde, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de Slater. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant comme une somme de déterminants de Slater. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui simplifie étonnamment les calculs, est souvent utilisée.

II.3 La Théorie de la fonctionnelle de la densité

II.3.1. Fondement théorique

Au cours des trente dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory), venant compléter les méthodes HF et post HF, s'est révélé comme particulièrement performante. Cette approche présente plusieurs avantages qui facilitent son utilisation dans différents domaines, Surtout en chimie et science des matériaux.

La théorie de la DFT a été à l'origine essentiellement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [9] et Fermi [10]

II.3.2 Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn ont prouvé (en 1964) [11] que le potentiel externe V_{ext} ainsi que toutes les propriétés de l'état fondamentales du système comme l'énergie cinétique T , l'énergie potentiel V et l'énergie totale E , sont une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ [12]

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})]$$

$$= \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d(\vec{r}) + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II -9})$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II -10})$$

II.3.3 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn définit une propriété importante de la fonctionnelle de la densité. Ce théorème indique que l'énergie de l'état fondamentale est définie par la $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ atteint sa valeur la plus basse, si la densité électronique correspond à la densité réelle de l'état fondamentale $\rho(\vec{r})$ [13].

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II -11})$$

L'équation d'Euler-Lagrange permet de calculer $\rho_0(\vec{r})$ sans introduire l'équation de Schrödinger :

$$\delta\{E[\rho(\vec{r})] - \mu[\rho(\vec{r})] - N\} = 0 \quad (\text{II -12})$$

Où μ est le potentiel chimique :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II -13})$$

Si on remplace $E[\rho(\vec{r})]$ par sa valeur de l'équation (2.9) on aura le résultat suivant :

$$\mu = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HF}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II -14})$$

$F_{HF}[\rho(\vec{r})]$ Est une fonctionnelle qui dépend uniquement de $\rho(\vec{r})$ est définie indépendamment du potentiel V_{ext} . Si $\rho_0(\vec{r})$ on calcule de l'état fondamentale on peut également calculer l'énergie totale du système, mais malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn

ne donne aucune indication de la Forme de cette fonctionnelle se qui nécessite de passer à d'autres approximations

II.3.4. Les équations de Kohn-Sham

La théorie de Kohn-Sham [14] est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Le système réel constitué d'électrons en interaction est remplacé par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Toutes les interactions à N corps étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique donnée par :

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

Ils ont utilisé le principe vibrationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$ Par conséquent, la fonctionnelle d'énergies s'écrit sous la Forme :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-16})$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons), V_{xc} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation et V_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_H(\rho(\vec{r})) + V_{xc}(\rho(\vec{r})) + V_{ext}(\rho(\vec{r})) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-17})$$

$$I=1,\dots,N$$

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

$$V_{xc}(\rho(\vec{r})) = \frac{\partial V_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-18})$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (II.12), appelés équations de Kohn-Sham. La somme des trois termes $V_H + V_{xc} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de r .

$$V_{eff} = V_H + V_{xc} + V_{ext} \quad (\text{II-19})$$

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

Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonction elle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

II.4. La fonctionnelle l'échange-corrélation dans la DFT

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus du calcul auto-cohérente, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations entre autre, on peut citer la LDA et la GGA.

II.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) repose sur l'hypothèse que la densité électronique varie lentement dans l'espace et par conséquent les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

La fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est ainsi remplacée par celui d'un gaz

homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II-20})$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ Représente l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz uniforme d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$

LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semi-conducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes f ou d étroites), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants de Mott-Hubbard ou isolants à transfert de charge sont prédits métalliques.

II.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA) Generalized Gradient Approximations [15.16] apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité $\rho(\vec{r})$ alors que dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale $\rho(\vec{r})$ et de son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\rho(\vec{r}) \quad (\text{II-21})$$

$f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient. l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules d'incompressibilité. Toutefois, les largeurs de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs restent beaucoup trop faibles. Les systèmes à fortes corrélations (bandes d ou f étroites) sont mal décrits.

II.6. la méthode des orbitales Muffin-Tin exacts (EMTO)

II.6.1 Introduction

Slater (1937) est suggérée première fois L'approximation muffin-tin (*Muffin Tin Approximation, MTA*) tel que remplacer le cristal par un réseau de sphères muffin-tin de rayons R_s Figure (II-2). le potentiel de l'intérieur de chaque *MT*-sphère possède une symétrie sphérique et presque constant U . L'utilisation Les grandes sphères pour une représentation précise du potentiel exact, d'un seul électron. Andersen et ses collaborateurs [20] ont développé *EMTO* pour améliorer la méthode *KKR*-écranée.

On peut inclure certaines approximations de potentiel Dans l'approximation du *chevauchement* des sphères *Muffin tin* le potentiel effectif de l'électron libre (donné dans l'équation (II -19)) est approximé par des puits de potentiel sphérique $V_R(r_R) - V_0$ centré sur sites R du réseau plus un potentiel constant V_0

$$V(r) \approx V_{mt}(r) \equiv V_0 + \sum_R [V_R(r_R) - V_0] \quad (22)$$

$V_R(r_R)$ et V_0 sont à peu près égaux en dehors de potentiel de rayon S_R .

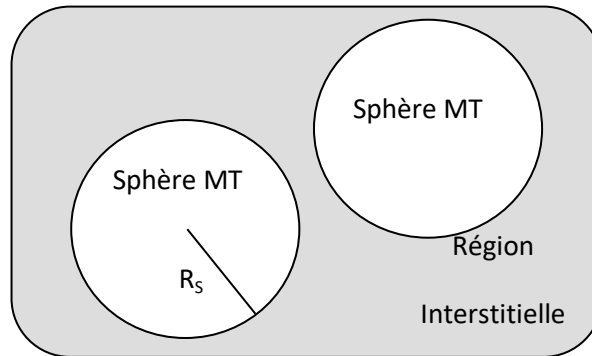


Figure II -2: Potentiel «Muffin-Tin»

II.6.2 Fonction d'onde d'EMTO

La résolution l'équation de l'électron libre (II -17) pour le potentiel de muffin-tin défini dans l'équation (II -22), en développant l'orbitale de Kohn-Sham $\varphi_i(r)$ en termes des orbitales exactes muffin-tin $\bar{\psi}_{RL}^a(\epsilon_j, r_R)$

$$\varphi_i(r) = \sum_{RL} \psi_{RL}^a(\epsilon_i, r_R) c_{RL,i}^a$$

On peut déterminer les coefficients de développement, $C_{RL,i}^a$ à partir de la condition $\varphi_i(r)$ dans tout l'espace avec la solution de l'équation (II -17). Par l'utilisation des fonctions simples, on peut construire les orbitales muffin-tin exactes dans la région interstitielle où se trouve l'équation de Schrödinger. Les conditions limites pour l'équation de Schrödinger de l'électron libre sont données en collaboration avec des sphères qui ne se chevauchent pas.

On considère les ondes sphériques des solutions à l'électron libre. Dans la région interstitielle, où le potentiel est approché par v_0 , les fonctions de base sont des solutions à l'équation de Schrödinger d'un seul électron. À l'intérieur de la sphère de potentiel, les fonctions de base sont appelées ondes partielles, ils sont définis comme des produits des solutions régulières de l'équation de Schrödinger radiale [21] pour une représentation exacte du potentiel de l'électron, les sphères de potentiel doivent se chevaucher. Par conséquent, nous avons généralement $S_R > a_R$. Pour cette raison, une autre solution doit être mise en place. Cette fonction réalise la liaison entre l'onde sphérique écrantée à a_R et l'onde partielle à S_R . Elle rejoint l'onde partielle continue et dérivable à S_R et en continu l'onde sphérique écrantée à a_R . Enfin, les orbitales muffin-tin exactes sont réalisées de la superposition des ondes sphériques écrantées, des ondes partielles et des solutions des électrons libres. Dans la méthode actuelle, le formalisme de la fonction de Green est utilisé. Les énergies auto-cohérentes des électrons libres ainsi que la densité d'électrons peuvent être déterminées avec le formalisme de fonction de Green.

L'approximation du potentiel cohérent (CPA)

L'approximation du potentiel cohérent (Coherent Potential Approximation : CPA) a été mise en place par Soven [21] pour le problème de structure électronique et par Taylor [22] pour les phonons dans les alliages aléatoires. Plus tard, Györfy [23] a formulé la CPA dans le cadre de la technique de la fonction de Green. La CPA est basée sur l'hypothèse que l'alliage peut être remplacé par un milieu ordonné effectif, les paramètres qui sont déterminés de façon auto-cohérente. Le problème d'impureté peut être traité dans l'approximation de site unique. Cela signifie qu'une seule impureté est placée dans un milieu effectif et aucune information n'est fournie sur le potentiel individuel et la densité de charge au-delà de la sphère ou des polyèdres

autour de cette impureté. Ci-dessous, nous illustrons l'idée principale de la CPA dans le formalisme des sphères muffin-tin.

Bibliographies

- [1] L. Cambi, L. Szegö, Ber. Deutsch. Chem. Ges. (1931) 64, 167
- [2] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field : parts I, II, III, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24 (1928), 89, 111, 426.
- [3] N. Lebga, Thèse de doctorat de Science, université de Ferhat Abbas-Sétif (2011).
- [4] P. Kireev."La physique des semi-conducteurs".Edition MIR Mouscou (1975).
- [5] H.A. Goodwin, Top. Curr. Chem. 234 (2004).
- [6] Y. Garcia, P. Gütlich, Top. Curr. Chem. 234 49(2004).
- [7] O. Kahn, Molecular Magnetism; Wiley - VCH, (1993).
- [8] V. A. Fock, Z. Phys, 15 126 (1930).
- [9] L.H. Thomas ,proc.Camb.Phil.Soc.23 542 (1927)
- [10] E.Z. Fermi, Phys. 48, 73 140(1928).
- [11] P. Hoedberg Et W. Kohn. Phys. Rev., Vol 136, N O 3b, (1964).
- [12] G. Chris ,Van De Walle And Richard M. Martin. The Oretical Calculations Of Heterojunction Discontinuities In The Si/Ge System. Phys. Rev. B, 34(8) :5621– 5634,(1986).
- [13] R. G. Parr Et W. Yang. Density-Functional Theory Of Atoms And Molecules. Oxford University Press, (1989).
- [14] W. Kohn, L.J. Sham “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlati on Effects” , Phys. Rev.140(1965), A1133-A1138.
- [15] J.P. Perdew, P. John, Accurate density functional for the energy: real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole, Phys. Rev. Lett. 55(1985), 1665–1668.
- [16] J.P. Perdew, “Generalized gradient approximations for exchange and correlation-A look backward and forward”, Physica B 172 (991), 1-6.
- [17] C.D. Von Barth, Gelatt. Phys. Rev. B, 21, 2222 (1980).
- [18] J.C. Philips, K.J. Kleinman, Phys. Rev., 116, 287 (1959)
- [19] G. Herring, phys. Rev., 57, 1169 (1940).
- [20] O. K. Andersen, A. V. Postnikov, and S. Y. Savrasov, in *Applications of Multiple Scattering Theory in Materials Science*, edited by W. H. Butler, P. H. Dederichs, A. Gonis, and R. L. Weaver. Materials Research Society, Pittsburgh, PA, (1992).
- [21] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).

CHAPITRE III
RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 Problématique

Au cours des dernières années, une grande attention a été accordée à l'étude des propriétés structurales et électroniques des nitrures et des carbures de métaux de transition. Cet intérêt est dû à leurs rôles prometteurs avec une dureté élevée. Un point de fusion élevé et une résistance à l'usure telle que l'application technologique aux outils de coupe et aux revêtements durs. On observe que la dureté des carbures tels que NbC_x et TaC_x augmente à mesure que la concentration des lacunes ($1-x$) augmente [1], [3]. En revanche, pour les nitrures de métaux de transition, la dureté est augmentée lorsque la concentration de N -lacune est diminuée, tels que TiN_x , ZrN_x et HfN^x [2] - [4]. En raison de cela, des grands efforts ont été dirigés vers la synthèse et la caractérisation de mono-nitride de métal de transition avec la structure de chlorure de sodium cubique.

Récemment, le nitride de tungstène cubique (c -WN) s'est révélé être le nitride de métal de transition le plus dur avec le module de masse le plus élevé qui soit comparable au diamant [5]. Le nitride de tungstène est cristallisé en un grand nombre de phases avec différents rapports non métalliques, y compris WN cubique, WN 1/2, et une phase WN hexagonale stœchiométrique, qui se forme en fonction des paramètres de procédé choisis, y compris la température et le débit de N₂ [6-7].

Le mono-nitride de tungstène existe en structure hexagonale à basse température et structure métastable de type NaCl à haute température [2],[8]. La plupart des nitrures de métaux de transition peuvent être cristallisés dans une structure cubique à symétrie octaédrique due à l'hybridation des métaux aux électrons de valence (d) avec les électrons (2p) d'azote [9-10]. Les excellentes propriétés mécaniques de c -WN pourraient être attribuées au renforcement de la liaison p-d, ce qui a été prouvé par Rayon-X spectroscopie de photoélectrons (XPS) [6], [11]. En outre, des travaux théoriques basés sur des calculs de Premiers-principes ont prédit que WN dans la structure de type NaCl est mécaniquement instable à moins qu'il y ait au moins 5% de lacunes qui rendent son énergie de formation négative [12], de sorte que la phase stable la plus prédite pour le WN stœchiométrique est la phase NbO cubique avec 25% de lacunes, où seulement trois sites de Tungstène et trois sites d'Azote occupaient par cellule unitaire cubique par rapport à la structure de NaCl [12-13]. Bien que la phase NbO n'ait jamais été observée expérimentalement, le c -WN du type NaCl a été synthétisé avec succès à haute pression et haute température [6].

De plus, les résultats de diffraction des rayons X (DRX) suggèrent que le WN sociométrique cubique présente une phase de NaCl qui devrait contenir à la fois les lacunes W et N [6], [7], [14]. Afin de mieux comprendre la stabilisation de phase du composé c-WN, il est très intéressant de comparer le c-WN stœchiométrique dans les structures NaCl et NbO.

III.2 Détails de calcul

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs de premier principe basés sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code EMTO, tel que remplacer le cristal par un réseau de sphères muffin-tin. le potentiel de l'intérieur de chaque MT-sphère possède une symétrie sphériques et presque constant U. Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan.

III.2.1 Equation d'état de Murnaghan

Le comportement d'un solide sous pression est décrit par son équation d'état. Le module de rigidité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B'_0 sont évalués expérimentalement par l'ajustement d'une équation d'état $P(V)$ (l'indice 0 indique que B et B' doivent être pris au volume d'équilibre V_0).

Pour déterminer les propriétés structurales à l'équilibre tel que le paramètre du réseau a_{the} on a effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du a au voisinage du paramètre expérimental a_0 , ensuite on a interpolé ces valeurs à une équation d'état [EOS] de Murnaghan [47] donner par :

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

E_0 et V_0 : sont l'énergie et le volume d'équilibre.

B_0 et B'_0 : sont le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

III.2.2 Propriétés structurales

Nous présentons des calculs de premiers principes qui comparent les propriétés structurales et électroniques de WN dans les phases $NaCl$ et NbO .

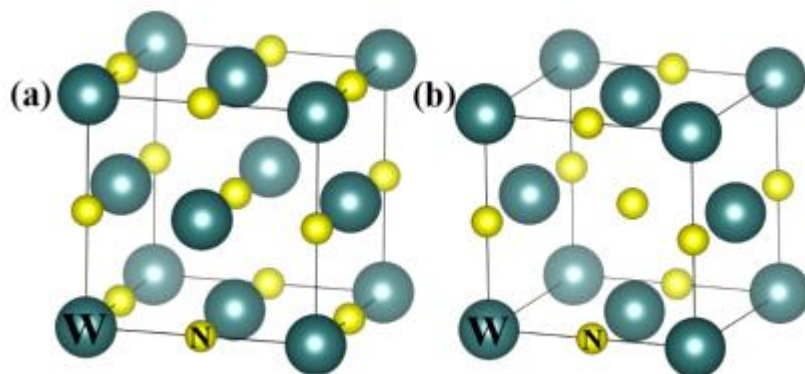


Figure III.1: Illustration schématique de la phase $NaCl$ et NbO .

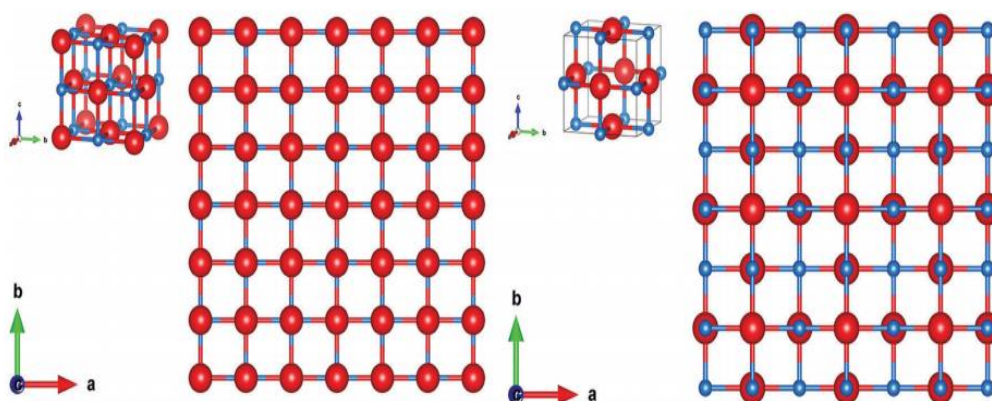


Figure III.2: Modèles schématiques de structures de type (a) $NaCl$ et (b) NbO . Les grandes et petites sphères représentent respectivement les atomes de W et de N

La figure III.1 et 2 compare directement les unités de cellules WN dans les structures $NaCl$ et NbO . Les schémas de leurs cellules unitaires conventionnelles sont illustrés aux Figure III.1 (a) et (b), respectivement, illustrant la similitude des deux structures.

La phase $NaCl$ appartient au groupe spatial 225 (Fm-3m), les atomes W et N occupant les positions:

$W (0, 0, 0)$	$N (0.5, 0.5, 0.5).$
$W (0, 0.5, 0.5)$	$N (0.5, 0, 0).$
$W (0.5, 0, 0.5)$	$N (0, 0.5, 0).$
$W (0.5, 0.5, 0)$	$N (0, 0, 0.5).$

La phase NbO appartient au groupe spatial 221 (Pm-3m) avec les atomes W occupant les positions:

$W (0, 0, 0)$	$N (0.5, 0.5, 0.5).$
$W (0.5, 0, 0.5)$	$N (0, 0.5, 0).$
$W (0.5, 0.5, 0)$	$N (0, 0, 0.5).$

Paramètre de maille

La variation de l'énergie totale en fonction de a_0 a été ensuite interpolée par la formule de Burch Murnaghan qui permet d'obtenir le paramètre de réseau optimum pour le WN dans la phase $NaCl$ (Figure III.3) et la phase NbO (Figure III.4). En plus des paramètres de réseau, la formule de Burch Murnaghan nous donne le Bulk Modulus qui est la courbure de E versus a_0 . Pour 265 GPa (EMTO-CPA) qui sont en bon accord avec les résultats obtenus par d'autres calculs [13, 19].

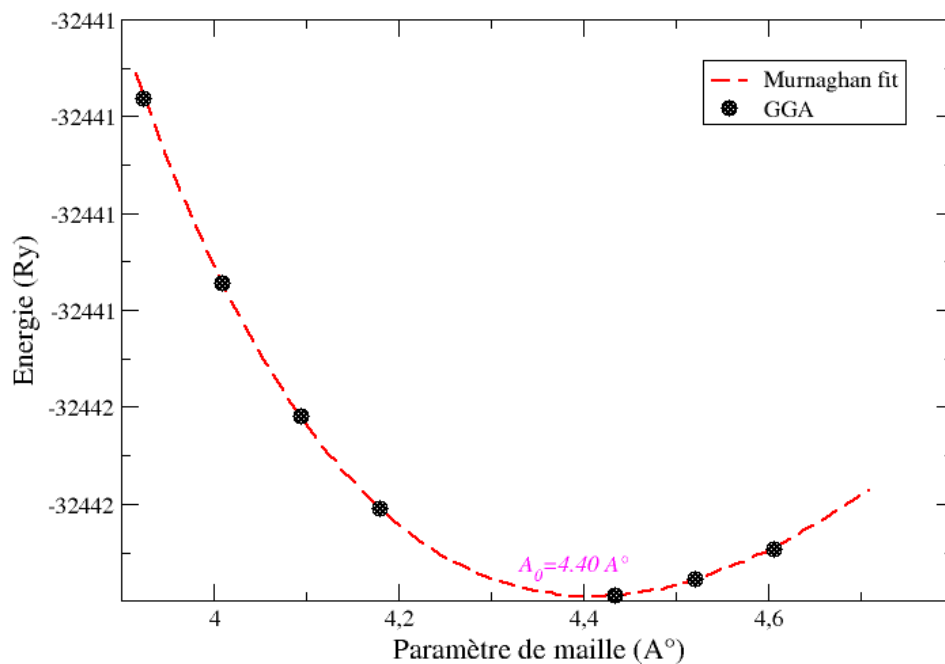


Figure.III.3. la variation de l'énergie en fonction du paramètre de maille (Phase NaCl)

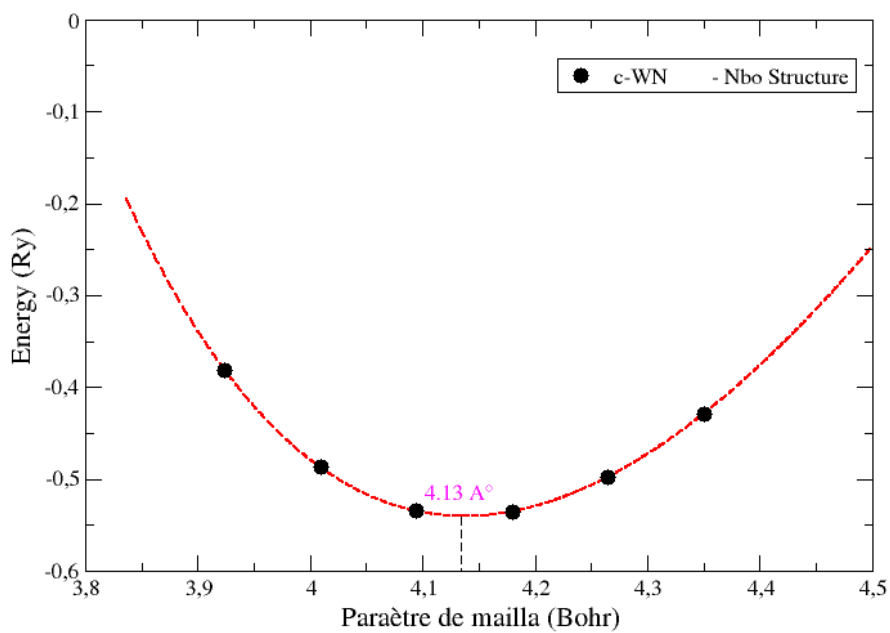


Figure.III.4. la variation de l'énergie en fonction du paramètre de maille (Phase NbO)

Tableau III .1. Le paramètre du réseau théorique et expérimentale

	Nos résultats	Calcul [16]	Exp. [17]
Phase NaCl	4.4 Å°	4.357Å°	4.14 Å°
Phase NbO	4.13 Å°	4.125Å°	

III.3 La Phase stable

Nos résultats prédisent que la structure *NbO* de *WN* est plus stable que la structure *NaCl* sans défauts, où l'enthalpie de formation par unité de formule $H_f = -0,872\text{eV}$ et $-0,616\text{eV}$ pour les structures *NbO* et *NaCl*, respectivement. De plus, les paramètres de réseau calculés de *c-WN* sont $a = 4.4 \text{ Å}$ et $a = 4.13 \text{ Å}$ pour les phases *NaCl* et *NbO*, respectivement. Il est très clair que le paramètre de maille obtenu pour *c-WN* dans *NbO* est en très bon accord avec celui rapporté expérimentalement de $a = 4.14 \text{ Å}$ [7].

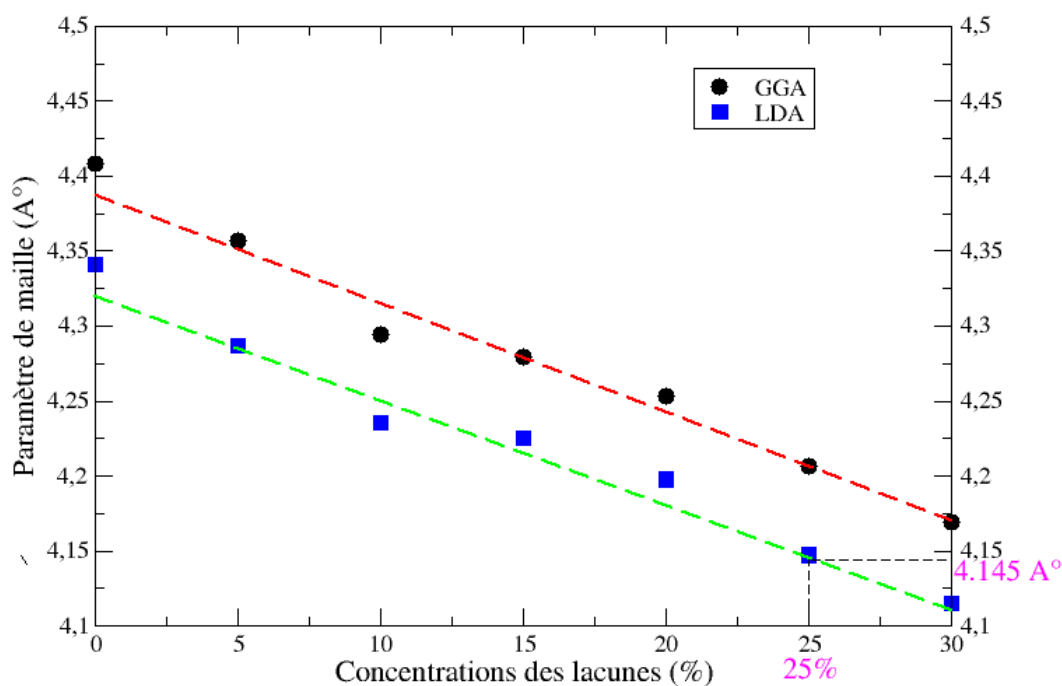


Figure III-5.:L'évolution de paramètres de réseau en fonction de concentration des lacunes pour WN mesurés expérimentalement et calculés théoriquement

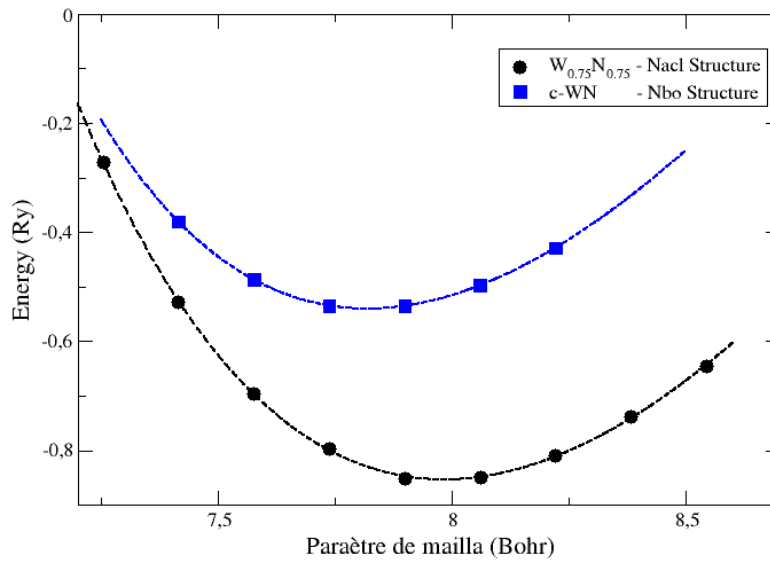


Figure III-6 : La variation de l'énergie totale en fonction de paramètre de maille de WN dans la phase Nbo (Ligne bleue) et NaCl (Ligne noire)

Le nitrure de tungstène dans la phase *NaCl* a été synthétisé par Changchun et al [17] avec succès à haute pression et à haute température (HPHT) à partir du dégazage de l'azote de W_3N_4 . Les résultats indiquent que la pression et la température sont deux facteurs clés pour la synthèse de *c-WN* stœchiométrique. Une température élevée peut favoriser le dégazage de gaz et une pression élevée a joué un rôle important dans la suppression du dégazage de gaz lors de la décomposition du nitrure de métaux de transition et la restriction du mouvement des atomes. Les DRX in situ ont été réalisées à haute pression dans une cellule à enclume de diamant. Les résultats suggèrent que *c-WN* était stable même jusqu'à 29,6 GPa. Afin de vérifier que la phase *NaCl*, nous devons utiliser l'approximation du potentiel cohérent (CPA) pour pouvoir doubler le pourcentage des lacunes dans la maille conventionnelle. Le Figure III-5 représente les paramètres de réseau en fonction de la concentration des lacunes par l'approximation LDA tel que on remarque la concentration des lacunes est diminuée par 5% (chaque fois changé la concentration des lacunes et calcule le paramètre de maille). Jusqu'à 75%, nous constatons que le paramètre est approximativement égal au paramètre du réseau expérimental [16]. Le Figure III-6 montre que la phase la plus stable pour le WN stœchiométrique est la phase NaCl avec 25% de lacune. Il est très clair que le paramètre de maille obtenu pour *c-WN*, où seulement trois sites de Tungstène et trois sites d'Azote occupaient par cellule unitaire cubique par rapport à la structure lacune est en très bon accord avec celui rapporté expérimentalement de $a = 4.14 \text{ \AA}$.

Référence

- [1] Brissaud, M. (2007). *Matériaux Piézoélectriques : Caractérisation, Modélisation et vibration*. Presses Polytechniques et Universitaire Romandes. Lausanne, Suisse.
- [2] L. Toth, *Transition metal carbides and nitrides* (academic, NY) p 106, (1971).
- [3] H. Holleck, Material selection for hard coatings, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, V4, 6, 2661–2669, (1986).
- [4] S.-H. Jhi, S. G. Louie, M. L. Cohen, and J. Ihm, *Vacancy hardening and softening in transition metal carbides and nitrides*, *Physical Review Letters*, V86, 15, p. 3348, (2001).
- [5] X. Jiang, M. Wang, K. Schmidt, E. Dunlop, J. Haupt, and W. Gissler, *Elastic constants and hardness of ion-beam-sputtered tin x films measured by brillouin scattering and depth-sensing indentation*, *Journal of applied physics*, V69, 5, 3053–3057, (1991).
- [6] C. Wang, Q. Tao, Y. Li, S. Ma, S. Dong, T. Cui, X. Wang, and P. Zhu, *Excellent mechanical properties of metastable c-WN fabricated at high pressure and high temperature*, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, V66, 63–67, (2017).
- [7] M. Bereznai, Z. Toth, A. Caricato, M. Fernandez, A. Luches, G. Majni, P. Mengucci, P. Nagy, A. Juhasz, and L. Nanai, *Reactive pulsed laser deposition of thin molybdenum-and tungsten-nitride films*, *Thin Solid Films*, V473, 1, 16–23, (2005).
- [8] M. L. Addonizio, A. Castaldo, A. Antonaia, E. Gambale, and L. Iemmo, *Influence of process parameters on properties of reactively sputtered tungsten nitride thin films*, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, V30, 3, p. 031506, (2012).
- [9] A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, and M. L. Cohen, *Structural and electronic properties of WC*, *Physical Review B*, V38, 14, 9483, (1988).
- [10] G. Matenoglou, C. E. Lekka, L. E. Koutsokeras, G. Karras, C. Kosmidis, G. Evangelakis, and P. Patsalas, *Structure and electronic properties of conducting, ternary $Ti_x Ta_{1-x}N$ films*, *Journal of Applied Physics*, V105, 10, p. 103714, (2009).
- [11] M. Kumar, N. Umezawa, S. Ishii, and T. Nagao, *Examining the performance of refractory conductive ceramics as plasmonic materials: a theoretical approach*, *ACS Photonics*, V3, 1, 43–50, (2015).

- [12] C. Metaxa, B. D. Ozsdolay, T. Zorba, K. Paraskevopoulos, D. Gall, and P. Patsalas, *Electronic and optical properties of rocksalt-phase tungsten nitride (b1-WN)*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, V35, 3, 031501, (2017).
- [13] M. J. Mehl, D. Finkenstadt, C. Dane, G. L. Hart, and S. Curtarolo, *Finding the stable structures of $N^{1-x}W_x$ with an ab initio highthroughput approach*, Physical Review B, V91, 18, p. 184110, (2015).
- [14] Z. Liu, X. Zhou, D. Gall, and S. Khare, *First-principles investigation of the structural, mechanical and electronic properties of the nbo-structured 3d, 4d and 5d transition metal nitrides*, Computational Materials Science, V84, 365–373, (2014).
- [7] B. Ozsdolay, C. Mulligan, M. Guerette, L. Huang, and D. Gall, *Epitaxial growth and properties of cubic WN on MgO (001), MgO (111), and Al₂O₃ (0001)*, Thin Solid Films, V590, 276–283, (2015).
- [8] J. Klaus, S. Ferro, and S. George, *Atomic layer deposition of tungsten nitride films using sequential surface reactions*, Journal of the Electrochemical Society, V147, 3, 1175–1181, (2000).
- [9] N. Schonberg, *Contributions to the knowledge of the molybdenum- nitrogen and the tungsten-nitrogen systems*, Acta chem. scand, V8, 2, (1954).
- [10] T. Polcar, N. Parreira, and A. Cavaleiro, *Structural and tribological characterization of tungsten nitride coatings at elevated temperature*, Wear, V265, 3-4, 319–326, (2008).
- [14] D. Papaconstantopoulos, W. Pickett, B. Klein, and L. Boyer, *Electronic properties of transition-metal nitrides: The group-v and group-vi nitrides VN, NbN, TaN, CrN, MoN, and WN*, Physical Review B, V31, 2, 752, (1985).
- [15] C. Stampfl, W. Mannstadt, R. Asahi, and A. Freeman, *Electronic structure and physical properties of early transition metal mononitrides: Density-functional theory LDA, GGA, and screened-exchange LDA FLAPW calculations*, Physical Review B, V63, 15, p. 155106, (2001).
- [16] K. Balasubramanian, S. Khare, D. Gall, *Vacancy-induced mechanical stabilization of cubic tungsten nitride*, Physical Review B 94, 174111 (2016)

[17] Ch. Wang, Q. Tao, Y. Li, Sh. Ma, Sh. Dong, T. Cui, X. Wang, P. Zhu, *Excellent mechanical properties of metastable c-WN fabricated at high pressure and high temperature*, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials 66 (2017) 63–67

Conclusion générale

Dans le cadre du mémoire, le thème à étudier, les propriétés structurales et mécaniques de nitrures de tungstène en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité et comparé aux résultats expérimentaux. On constate ainsi que la DFT et surtout la LDA est appropriée pour cette étude, et que l'approximation du potentiel cohérent (CPA : Coherent Potential Approximation) pour le code EMTO donnent des résultats très proches.

Les calculs de premiers principes qui comparent les propriétés structurales et mécaniques de *WN* dans les phases *NaCl* et *NbO*. Nos résultats prédisent que la structure *NbO* de *WN* est plus stable que la structure *NaCl* sans défauts, où l'enthalpie de formation par unité de formule $H_f = -0,872\text{eV}$ et $0,616\text{eV}$ pour les structures *NbO* et *NaCl*, respectivement. De plus, les paramètres de réseau calculés de *c-WN* sont $a = 4.35\text{Å}$ et $a = 4.11\text{Å}$ pour les phases *NaCl* et *NbO*, respectivement. Les calculs montre que la phase la plus stable pour le *WN* stœchiométrique est la phase *NaCl* avec 25% de lacune. Il est très clair que le paramètre de maille obtenu pour *c-WN*, où seulement trois sites de Tungstène et trois sites d'Azote occupaient par cellule unitaire cubique par rapport à la structure lacune est en très bon accord avec celui rapporté expérimentalement de $a = 4.14\text{Å}$.

Nos résultats concernant les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau qui sont obtenus par GGA et LDA est en excellent accord avec les résultats théorique et les données expérimentales.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales de nitrure de tungstène. Les calculs effectués dans le cadre d'une densité théorique (DFT) nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisée (GGA) et (LDA) pour le terme du potentiel d'échange pour calculer les propriétés structurales. Les résultats obtenus ont été comparés avec les résultats expérimentaux disponibles et semblaient compatibles entre eux.

Mots clé : WN nitrure de tungstène, DFT, EMTO

ملخص

في بحثنا هذا تمت دراسة الخواص البنوية ، لسبائك نيتريد معدن التنغستن WN. الحسابات أجريت في إطار نظرية تابع الكثافة (DFT) باستخدام البرنامج EMTO لقد قمنا باستخدام تقريب التدرج المعمم LDA وGGA لأجل حساب كمون تبادل -ارتباط بغية حساب الخواص ثابت الشبكة البلورية ومعامل الانضغاط مع مشتقة. النتائج المتحصل عليها تمت مقارنتها مع النتائج التجريبية المتوفرة والتي بدت متوافقة مع بعضها البعض.

الكلمات المفتاحية: نيتريد التنغستن، DFT ، EMTO

ABSTRACT

In this work, we studied the structural properties of tantalum nitride calculation within density function theory DFT using the EMTO correlation potential used structural properties. The results obtained were compared with experimental results available and that seemed compatible with each.

Keyword : WN, DFT, EMTO