

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

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT de Physique

N° :.....



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : Physique

OPTION : Sciences des Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : BEN TAMEUR Oum El khier

Intitulé

**Etude Ab-initio des propriétés structurales et
mécaniques du nitrure de titan $Ti_{1-x}N_x$**

($x = 0,25$, $0,5$ et $0,75$)

Soutenu le 08 /06/2017 devant le jury composé de :

M.Salmi	MCA Université de M'sila	Président
M. Benhamida	MCB Université de M'sila	Rapporteur
N. Baadji	MCA Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2016/2017

Remerciements

Ce travail a été réalisé au département de physique de l'université de M'sila.

Je tiens à remercier Allah qui m'a donné la force de faire ce modeste travail.

*Je remercie **Dr. Salmi Mohamed** à l'Université Mohamed Boudiaf*

M'sila pour avoir accepté la présidence du jury de ce mémoire.

*Je remercie **Dr. Baaji Nadjib** à l'Université Mohamed boudeif M'sila, qui*

a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

*Je tiens à remercier très vivement **Dr. Monsieur 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.

Je suis très reconnaissante à Ishaq Aiche, Sabrina Mefajakh et Khadidja pour

leur aide et leur soutien moral.

Mes remerciements vont également à tous Les enseignants de département de

physique et département de technologique ainsi tous ceux qui ont participé de

loin ou de près pour l'élaboration de ce mémoire.

Dédicaces

Je dédie ce travail à mes très chers parents

Je leurs remercie pour leurs sacrifices, leurs patiences, leurs soutien, l'aide et les encouragements qui m'ont apporté durant toutes ces années d'étude sans eux,

je ne serais pas ce que je suis aujourd'hui.

Je dédie ce travail également :

À mes frères et sœurs

À mes oncles et tantes chacun par son nom.

À toute ma famille.

À mes amis.

À tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à ce travail.

BEN TAMEUR Oum Elkhier.

Sommaire

Liste des figures.....	i
Liste des tableaux.....	ii
Introduction générale.....	1

Chapitre I

	3
I.1 Introduction	
I.2. Présentation des métaux de transition.....	3
I.2.1 propriété structural.....	4
I.2.2 propriétés physiques.....	4
I.2.3 propriétés chimiques.....	5
I.3 Les nitrures de matériaux de transition.....	5
I.3.1 Caractéristiques générales.....	5
I.4 Le nitrure de titane Ti N.....	6
I.4.1 Structure cristalline de TiN.....	6
I.4.2 Propriétés mécaniques de TiN.....	7
I.4.3 Quelques propriétés de TiN	7
I.4.4 Application de TiN	8

Chapitre II

II.1 Introduction.....	9
II.2. Équation de Schrödinger d'un solide cristallin	9
II.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	11
II.2.2. Les approximations Hartree et Hartree-Fock	12
II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	13
II.3.1 L'approximation de Thomas-Fermi Dirac.....	13
II.3.2 Théorèmes de Hohenberg –Kohn.....	13
II.3.3 Approche Kohn-Sham.....	15
II.3.4 L'approximation de la densité locale.....	16
II.3.5 Approximation du gradient (généralisé GGA).....	17
II.3.6 Résolution des équations de Kohn-Sham	18.

II.4 . Le cadre théorique	20
III.4.1 Supercellule.....	21

Chapitre III

III.1 Introduction	22
III.2 Détails de calcul	22
III.3 Propriétés structurales de TiN.....	22
III.4 Equation d'état de Murnaghan.....	23
III.5 propriété mécanique.....	29
III.6 Conclusion générale.....	31
Bibliographie	32

Liste des tableaux

Tableau III.1.	Le paramètre du réseau, le module de compressibilité B_0 et B'_0 pour TiN...24
Tableau III.2.	Le paramètre du réseau, le module de compressibilité B_0 et B'_0 pour Ti ₃ N..27
Tableau III .3.	Le paramètre du réseau, le module de compressibilité B_0 et B'_0 pour TiN...28
Tableau III.4.	Les valeurs de bulk modulus pour chaque structure cristallin.....30
Tableau III.5.	les valeurs de paramètre de maile pour chaque structure cristallin.....30

Liste des figures

Figure I.1. La passerelle des métaux de transition (en violite).....	3
Figure I.2. Structure cristalline de type Na Cl de Ti N.....	7
FigureI.3 : les outils de coupe.....	8
Figure II.1. Le diagramme du calcul self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.....	19
Figure III.1. Structure cristalline de type NaCl de TiN.....	22
Figure III.2. La variation de l'énergie en fonction du volume du TiN calculée par GGA.....	24
Figure III.3. Structure cristalline de type NaCl de Ti ₃ N.....	25
Figure III.4. La variation de l'énergie en fonction du volume du Ti ₃ N calculée par GGA..	26
Figure III.5. Structure cristalline de type NaCl de TiN ₃	27
Figure III.6. La variation de l'énergie en fonction de paramètre de maille du TiN ₃	28
Figure III.7. le bulk modulus pour chaque structure cristallin.....	29
Figure III : paramètre de maile pour chaque structure cristallin.....	30

Introduction Générale

La physique des matériaux a joué un rôle fondamental dans le développement de notre société moderne en permettant l'avènement de nombreuses applications technologiques. L'électronique, le stockage de données, les communications, les capteurs, les transducteurs requièrent l'utilisation de matériaux à la propriété spécifique qui, à travers leur comportement particulier, vont pouvoir jouer un rôle actif au sein des dispositifs et y assurer une certaine fonction.

Les métaux sont des matériaux présentant à la fois une bonne résistance mécanique et une facilité de mise en forme. Ils sont de fait très utilisés industriellement. Ils restent indispensables en tant que conducteurs d'électricité ou de chaleur.

Les métaux de transition occupent actuellement une place privilégiée dans le domaine technologique. En effet, ces matériaux sont très utiles dans la fabrication des supraconducteurs.

L'objet de cette mémoire est d'investir théoriquement les propriétés structurales et mécaniques de nitrure de titane. Cette étude théorique est basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*, sigle pour Density Functional Theory). La *DFT*, ayant été élaborée par Hohenberg et Kohn puis Kohn et Sham dans les années 60, a connu un essor impressionnant par la mise au point de nouvelles techniques de calcul, plus rapides, plus précises, permettant ainsi d'obtenir les propriétés physiques et chimiques de nombreux solides. Partant de la bonne compréhension de la structure des atomes et leurs propriétés électroniques, la *DFT* permet aussi de prédire des nouvelles propriétés et de nouveaux matériaux utilisés actuellement dans l'industrie et dans les nouvelles technologies.

La mise en pratique de la *DFT* à travers des codes de calculs, tel que l' *ABINIT* , et le développement des capacités informatique des calculs permettent d'obtenir les propriétés physiques plus rapide que jamais et de se rapprocher le plus que possible à l'expérience.

Ce mémoire est organisé de la manière suivante :

- Dans le premier chapitre, on a fait un rappel sur les métaux de transition et on a défini la nitride de titane, on parle à leurs différentes propriétés et son importance dans l'industriel
- Dans le deuxième chapitre, nous exposons un rappel sur les fondements théoriques et la résolution 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 *GGA*. et on définit *ABINIT* qui est parmi de méthode *ab-initio*.
- Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats de nos calculs des propriétés structurales telles que le paramètre de réseau, du nitride de titane et les propriétés mécaniques tel que (le module de compressibilité, le bulk modulus).

Finalement, on termine par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

CHAPITRE I

**Les nitrures de métaux de
transition**

I.1 Introduction

Les métaux de transition sont les éléments du tableau périodique qui sont caractérisés par le remplissage progressif des couches d'internes, ce sont donc les éléments des groupes IIIB, IVB, VB, VIIB, VIIIB. Le remplissage progressif des couches d donne une grande stabilité chimique. L'existence de niveaux profonds incomplets leur confère des propriétés voisines. À l'état de corps simples, ils se caractérisent par un haut point de fusion et une densité élevée. Leur grande aptitude à former entre eux ou avec certains non-métaux (H, C, N, O) des alliages ou des solutions solides très résistants leur vaut un rôle primordial en métallurgie avancée (aciers spéciaux), en aéronautique (alliages au titane) et en physique nucléaire (piles). Les éléments de transition, à l'exception des métaux nobles, se dissolvent généralement dans les acides minéraux. Leur oxydation conduit souvent à plusieurs degrés stables et dote les ions de propriétés paramagnétiques.

I.2 Présentation des métaux de transition

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

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

■ Non-métaux ■ Métaux pauvres ■ Gaz nobles
 ■ Métaux alcalins ■ Métalloïdes ■ Lanthanide
 ■ Métaux alcalino-terreux ■ Halogènes ■ Actinide
 ■ Métaux de transitions

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figure I.1. La passerelle des métaux de transition (en violite)

I.2.1 Propriété structural :

Ayant une symétrie essentiellement sphérique, presque tous les éléments de transition cristallisent avec des structures à coordinence élevée (hexagonal compact, cubique à faces centrées, cubique centré). Ils forment soit entre eux, soit avec d'autres métaux des solutions solides, continues ou non, selon leurs structures et leurs rayons atomiques. La nature des phases intermétalliques susceptibles d'apparaître découle des règles de Hume- 13 Rothery , en considérant comme nul le nombre d'électrons de valence des groupes du fer et du platine. Hydrures, borures, carbures et nitrures des éléments de transition correspondent généralement à des phases d'insertion de l'élément léger dans le réseau métallique. Les éléments de transition forment avec l'oxygène et les halogènes de nombreux composés binaires ou ternaires .Le réseau anionique imposant la structure par suite de la forte covalence des liaisons, il n'est donc pas surprenant d'observer l'existence de séries iso structurales pour ces composés (les oxydes MO sont tous de type NaCl alors que les sulfures correspondants appartiennent souvent au type NiAs). Ces séries s'avèrent importantes pour les applications industrielles dans la mesure où elles permettent de moduler à la demande les propriétés [1-2].

I.2.2 Propriétés physiques :

Les éléments de transition et leurs composés présentent une température de fusion souvent très élevée ($T_F = 3\ 400\ 0\ C$ pour W), propriété qui les fait utiliser comme résistors de fours électriques et comme réfractaires (aciers spéciaux en aéronautique, gaines de protection). À l'état d'éléments simples, ils constituent de bons conducteurs électroniques dont quelques-uns sont ferromagnétiques (Fe, Co) et d'autres supraconducteurs (V, Nb) à très basse température (réalisation de hauts champs magnétiques).

Si l'existence d'électrons f non appariés confère le plus souvent aux composés des lanthanides les propriétés des électrons localisés (paramagnétisme de Curie, isolant de bandes), la présence d'électrons d célibataires provoque chez les composés de transition des effets différents selon les cas: les électrons sont soit localisés, soit collectifs (paramagnétisme de Pauli, conduction métallique).Une transition isolant-métal peut même se produire lorsque s'élève la température ($T_t = 340\ K$ pour VO₂). Au sein d'u [3-4].

I.2.3 Propriétés chimiques :

La chimie des éléments de transition s'avère très riche puisqu'elle englobe la chimie de coordination et la chimie du solide. Très fortement électropositifs, les éléments de transition sont des réducteurs puissants qui réagissent facilement avec la plupart des agents chimiques.

I.3 Les nitrures de matériaux de transition :

Les nitrures des métaux de transition (MTN), où MT indique le Ti, Ta, V, Ni ...etc, sont particulièrement intéressants pour la fabrication des revêtements à cause de leurs dureté, résistance à la corrosion, endurance et surtout leur performance à hautes températures. Ces propriétés qui sont typiques aux cristaux covalents et sont associées à la liaison covalente, sont trouvées dans un ensemble des composants MTN qui se cristallisent dans une structure de type NaCl[5-6]. En plus des caractéristiques propres aux céramiques, les nitrures des métaux de transition conservent une certaine malléabilité et d'aptitude à la déformation plastique qu'ils héritent de leurs sous-réseaux métalliques.

I.3.1 Caractéristiques générales :

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 [7-8] jusqu'aux métaux les plus durs après le diamant (TiN , ZrN , TaN [9]). Ces matériaux peuvent être utilisés sous forme de poudres, plus ou moins fines, pour renforcer des compositions ou des superalliages sollicités à hautes températures utilisés dans les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique et de l'aérospatial (AlN , Si_3N_4 [10]; TiN [11]).

Les poudres de nitrures constituent également, la matière première pour la fabrication de céramique réfractaires (CrN , Cr_2N [12]; ZrN , HfN , VN , NbN , CrN , Mo_2N , W_2N [13]).

La dureté est la propriété principale parmi les propriétés mécaniques qui est la plus élevée pour les nitrures des métaux. Cette dureté est directement liée à la structure électronique qu'on peut ajuster soit par varier la composition (Alliage, défauts, ...) ou par varier la structure géométrique. La structure électronique des nitrures MN varie d'un semi –

conducteur [14-15] (tel que *GaN* utilisé dans des diodes électroluminescente) au conducteur (tel que de même, leur conductivité électrique est comparable à celle des métaux [1-16-17]).

I.4 Le nitrure de titane TiN

Le nitrure de titane (TiN) est un composé chimique formé des éléments titane et azote. Ce composé solide à température ambiante présente un éclat métallique dor caractéristique. C'est un matériau céramique qui se distingue par sa haute dureté et sa résistance élevée à la corrosion, ce qui explique ses importantes applications industrielles. C'est un matériau dur, réfractaire et d'une grande inertie chimique. Il présente en outre des conductibilités thermique et électrique élevées. Son coefficient de dilatation thermique est voisin de celui de l'acier. Il est couramment utilisé dans l'industrie comme revêtement des outils de coupe. L'ensemble de ces propriétés en fait un matériau de choix pour la conversion photo thermique de l'énergie solaire à haute température. De plus, le composé TiN, existe à l'état stable, hors stœchiométrie, dans une large gamme de concentrations ($0,5 < x < 1,1$). Dans cette gamme, les propriétés optiques du composé varient d'une manière importante par suite de l'introduction de lacunes dans le réseau de TiN. Le nitrure de titane est le plus ancien des revêtements PVD. Ses propriétés particulières ont conduit à son application comme couche anti-usure sur les outils [18], Il a été utilisé aussi dans la technologie des circuits intégrés comme barrière de diffusion. En raison de son efficacité dans différentes applications industrielles, le TiN reste à ce jour le revêtement le plus utilisé. Il représente 90% du marché des revêtements.

I.4.1 Structure cristalline de TiN :

La structure cristallographique du nitrure de titane est cubique à faces centrées, de type NaCl [5 – 6] (figure I.2). Le paramètre de maille du nitrure de titane stœchiométrique est de 0,424 nm [19]. Les liaisons chimiques dans le nitrure de titane sont d'une grande complexité et sont à l'origine des propriétés particulièrement intéressantes de ce matériau. En effet les liaisons ont à la fois un caractère covalent, conduisant à une grande dureté, un caractère métallique, conférant une excellente conductivité électrique à TiN, supérieure à celle du titane, mais également à caractère ionique [20-21].

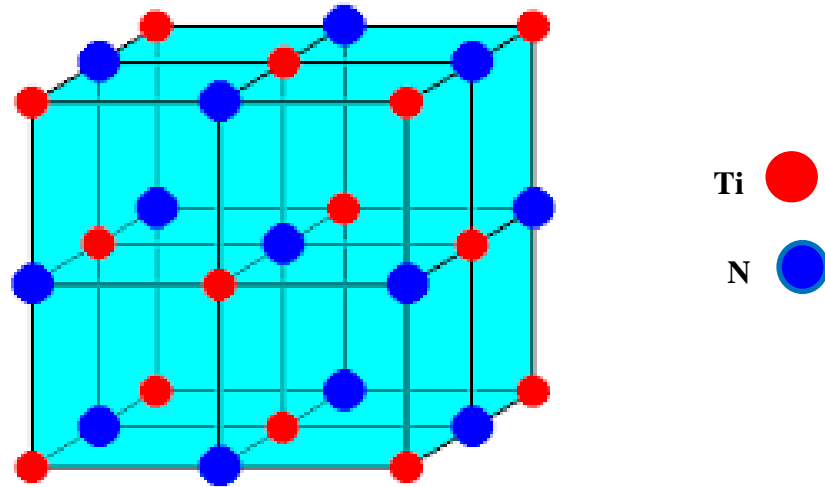


Figure I.2. Structure cristalline de type Na Cl de Ti N

I.4.2 Propriétés mécaniques de TiN :

Les revêtements à base de TiN élaboré par PVD présente des propriétés mécaniques qui permettent divers type d'applications. En premier lieu, il possède une très grande résistance à l'abrasion ce qui en font de très bons candidat pour des couches de protection d'outils et spécialement d'outils tranchants (TiN [22]). Plus généralement, il a une vocation à être utilisés comme revêtements de protection (TiN [23]). Le principal avantage de ce composé est qu'il est aussi performant que les superalliages à base de nickel (aux propriétés mécaniques excellentes) tout en étant moins cher.

I.4.3 Quelques propriétés de TiN :

Le tableau II- 2 présente quelques propriétés de nitrures TiN frittés sous pression (HP, HIP)

	HIP TiN sans ajout	HP TiN + Ni (0,9 %vol)
σ (MPa) temp. ambiante	383±41	471±72
K_{ic} (MPa m ^{0,5})	2,78±0,08	6,79±0,74
Dureté H_V (GPa)	18,5±0,5	9,5±0,4
E- Module d'Young (GPa)	436	404
Coeff. dilat. Thermique α (10 ⁶ K ⁻¹)	8,92	8,79

Tableau I.1. Quelques propriétés de TiN fritté par HP [24] ou HIP [25].

I.4.4 Application de TiN :

Le nitrure de titane est aussi un matériau réfractaire qui offre une bonne résistance à l'usure et des bonnes caractéristiques lubrifiantes et antiadhésives. Grâce à sa bonne stabilité chimique et thermique, il est utilisé comme barrière de diffusion. Un résumé des applications est donné à la page suivante:

- revêtement pour les outils de coupe et pour les outils de préforme [26-27].
- revêtement pour l'outillage chirurgical [28] pour ses propriétés dans les pièces en frottement.
- revêtement de décoration, pour sa coloration jaune métallique [28-29].
- Barrière de diffusion pour les dispositifs semi-conducteurs dans les systèmes Si/TiN/(Al,Ti,Pt) et Ag/TiN/Si[29], pour éviter l'interdiffusion de Si et Al qui provoque un endommagement du dispositif[30].



Figure I.3 : les outils de coupe

CHAPITRE II

***La Théorie de la Fonctionnelle
de la Densité***

II La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

II.1 Introduction

À propos de la connaissance des différentes propriétés physiques des matériaux solides, nous étudions le système d'électrons en interaction les uns avec les autres et ions. Et calculer les caractéristiques l'état fondamental est très difficile composante d'un système d'électrons N dans le cristal, parce que ces matériaux contiennent des noyaux Et les électrons interagissent électriquement avec lui (L'interaction du noyau - le noyau, le noyau d'un électron, électrons d'électrons). Pour que cela soit équation de Schrödinger (mathématiquement difficiles à résoudre, de sorte développé plusieurs approximations, y compris la méthode de la densité fonctionnelle DFT qui Mettez (Honnberg –kohn).

II.2 L'équation de Schrödinger

Un système matériel constitué par n électrons et N noyaux atomiques. Toute l'information est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

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

Où ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du système, E est l'énergie totale du cristal et \hat{H} est l'hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et potentielle), aussi bien ceux apportés par les noyaux que ceux apportés par les électrons est exprimé sous sa forme exacte suivante :

$$\hat{H} = (\mathbf{T}_e + \mathbf{T}_n + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{en} + \mathbf{V}_{nn}) \quad (II.2)$$

Tels que :

1/ est l'opérateur d'énergie cinétique des électrons :

$$T_e = \sum_{i=1} T_i = \sum_i \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m_e} \right)$$

Avec m la masse de l'électron.

2/ est l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux :

$$T_n = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M} \right)$$

Avec M la masse du noyau

3/ est l'opérateur d'énergie de répulsion électron/électron :

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}$$

4/ est l'opérateur d'énergie de répulsion noyau / noyau :

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{z_{\alpha} z_{\beta} e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} V_{\alpha\beta}$$

Z_{α} et Z_{β} sont la charge des noyaux α et β

5/ est l'opérateur d'énergie d'attraction noyaux /électron :

$$V_{ne} = - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{z_{\alpha} e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} = \sum_i \sum_{\alpha} V_{i\alpha}$$

r_i et R_{α} désignant respectivement les vecteurs positions électroniques et nucléaires servant à la localisation de chacun des électrons i du système et de chacun de ses noyaux α , centrés sur ses sites atomiques.

Notons que par la suite, nous exprimerons les équations en unités atomiques (Hartree) pour plus de clarté :

$$m_e = 1, \frac{\hbar^2}{M} = 1 \text{ et } \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1.$$

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$(T_e + T_n + V_{ee} + V_{em} + V_{ne})\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2) \quad (II.3)$$

Cette équation contient $3(Z + 1)N_\alpha$ variables, et puisque on trouve dans un cm^3 d'un solide cristallin près de 10^{22} atomes, Il n'est cependant pas possible de résoudre rigoureusement une telle équation, des approximations donc ont dû être introduites afin de pouvoir résoudre cette équation de façon approchée. On commence par la première approximation, celle de Born-Oppenheimer.

II.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer [31] en 1927 ont proposée simplifier la résolution de l'équation (1), cette L'équation (1) peut être simplifié du faite que la masse des électrons est trop faible (négligeable) devant celle des noyaux. Les noyaux bougent ainsi beaucoup plus lentement que les électrons. Ils sont considérés comme se déplaçant dans un potentiel créé par des noyaux fixes. Le mouvement électronique peut ainsi être séparé de celui des noyaux : les électrons se déplacent alors sur une surface d'énergie potentielle dans le champ des noyaux. Pour les électrons, l'énergie cinétique des noyaux est considérée comme négligeable et le terme de répulsion entre les noyaux est considéré comme constant. L'Hamiltonien électronique s'écrit de la forme :

$$\hat{H} = H_e + H_n \text{ et } \hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \sum_i \sum_\alpha \frac{z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (II.4)$$

La fonction d'onde peut être écrite comme le produit d'une fonction d'onde électronique et d'une fonction d'onde nucléaire selon :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (II.5)$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger H_e avec sont des fonctions d'onde électronique se Ψ_e et des énergies électroniques E_e . L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (II.6)$$

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction d'onde. En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre 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**.

II.2.2 Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation orbitale consiste à exprimer la fonction d'onde Ψ , solution de l'équation de Schrödinger limitée à l'hamiltonien électronique H décrit plus haut, par un produit de fonctions dépendantes chacune des coordonnées d'un seul électron :

$$\Psi = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\psi_3(\mathbf{r}_3) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (II.7)$$

Les fonctions mono électroniques ψ_i sont appelées orbitales.

L'approximation **Hartree** [32] est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Fock [33] a proposé le principe d'exclusion de **Pauli**. Pour corriger ce défaut de seconde conséquence étant plus grave que la première. Donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de **Slater** composé de spin orbital mono-électronique qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde.

$$\psi^{HF}(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (II.8)$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation. Le déterminant de Slater permet donc d'obtenir une fonction multiélectronique antisymétrique respectant la règle de Pauli.

II.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité

Théorie de la fonctionnelle de la densité constitue une autre alternative à la formulation du problème à N Corp. Son origine remonte aux travaux originaux de thomas [34] et Fermi [35]. Ces derniers ont postulé que les propriétés électroniques d'un système d'électrons en interaction peuvent être décrites en terme d'une fonctionnelle de la densité électronique. Mais ce n'est qu'en 1964, que Hohenberg et kohn [36] ont donné la première véritable formulation rigoureuse de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.3.1 L'approximation de Thomas-Fermi Dirac :

Théorie de la fonctionnelle de la densité tire ses origines du modèle de Thomas-Fermi(1927) Cette modèle Constitue une théorie primitive de la fonctionnelle de la densité du fait que les contributions à l'énergie électronique totale sont exprimées uniquement en fonction de la densité électronique.

Introduit une fonctionnelle Thomas et Fermi erronée de l'énergie cinétique, de plus ce modèle, dans sa version originale, ne tient pas compte des effets d'échange et corrélation. L'expression de l'énergie en fonction de la densité électronique est donne :

$$E_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{5}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int d\mathbf{r} \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (II.9)$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique d'un système d'électron sans interaction de densité (). Le second terme décrit l'énergie d'une densité électronique () dans un potentiel électrostatique externe V_{ext} . Enfin, le troisième terme correspond à l'énergie d'interaction coulombienne électron-électron.

II.3.2 Théorèmes de Hohenberg –Kohn:

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, pour Density Functional Theory) est basée sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn établis en 1964 [36]. Dans la méthode DFT, chaque électron interagit avec les autres et avec un potentiel externe. Dans une situation moléculaire, ce potentiel externe est l'attraction nucléaire.

Le premier Théorème

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ associée au niveau fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\mathbf{r})$ détermine de façon unique à un constant pré ce potentiel.

donc un unique Hamiltonien . De plus, comme ce dernier ne définit pas uniquement la fonction d'onde de l'énergie associée E et écrire, grâce au principe variationnel :

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (II.10)$$

Avec l'énergie de l'état fondamental du système. Ainsi, plus l'énergie associée à une densité électronique sera basse, plus cette densité se rapprochera de la densité exacte de l'état fondamental.

Le second théorème

Il existe une fonctionnelle universelle de la densité, $F[\rho]$ indépendante du potentiel externe $v_{ext}(\mathbf{r})$, qui s'écrit :

$$F_{HK}[\rho] = F[\rho] = T_e[\rho] + V_e[\rho] \quad (II.11)$$

Avec $F_{HK}[\rho]$ la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn , composé de deux termes: Où $T_e[\rho]$ et $V_e[\rho]$ sont respectivement les fonctionnelles de la densité relatives à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron. L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité, qui s'écrit :

$$E = E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (II.12)$$

Le terme $\int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ représente l'interaction noyaux-électrons.

En conclusion, les deux théorèmes proposés par Hohenberg et Kohn permettent de déplacer le problème posé par la résolution d'une équation de Schrödinger multiélectronique. En effet, la méthode DFT nous enseigne que si la forme de la fonctionnelle est connue, il est relativement aisé, pour un potentiel externe donné, de déterminer l'énergie de l'état fondamental. Le problème qui se pose est alors la formulation de la fonctionnelle $F[\rho]$ et en particulier l'expression de l'énergie cinétique $T_e[\rho]$. En effet, il n'est pas possible, pour un système de N électrons en interaction, de trouver une expression analytique à la fonctionnelle de l'énergie cinétique .L'approche permettant de mettre à profit ces deux théorèmes dans une méthode de calcul satisfaisante apparut en 1965 : il s'agit de la méthodologie SCF de Kohn-Sham.

II.3.3 Approche Kohn-Sham :

Malheureusement, le théorème de Hohenberg -Kohn ne nous dit pas comment construire l'application $\rho(r) \rightarrow \varphi[\rho]$, qui permet de déterminer la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ et reste donc d'un intérêt limité. Après une quarantaine d'année d'effort. En 1965 Walter Kohn et Lu Sham [37] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental $\rho_{\text{fond}}(r)$.

La densité de Kohn-Sham s'écrit en fonction des N fonctions d'ondes des particules libres :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (II.13)$$

Les particules étant indépendantes, les fonctions d'ondes associées sont orthogonales et l'Hamiltonien est symétrique.

T_{ks} est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction :

$$T_{ks} = \left\langle \varphi_i(r) \left| \frac{\vec{\nabla}_i^2}{2} \right| \varphi_i(r) \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int |\vec{\nabla} \varphi_i(r)|^2 \quad (II.14)$$

Avec $E_H[\rho]$ L'énergie d'Hartree s'écrit :

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (II.15)$$

Finalement, se sépare en trois parties

$$F_{HK}[\rho] = T_{KS}[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (II.16)$$

Et E_{xc} l'énergie d'échange-corrélation est défini :

$$E_{xc}[\rho] = \{V_{ee}[\rho] - E_H[\rho] + \{T[\rho] - T_{KS}[\rho]\}\} \quad (II.17)$$

$E_{xc}[\rho]$ Comprend la correction à l'énergie cinétique pour un gaz d'électrons en interaction et la correction à l'énergie de Hartree dans l'interaction électron-électron.

Donc la fonctionnelle de la densité définie par l'équation :

$$E[\rho(r)] = T_{KS}[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int v_{ext}(r)\rho(r) dr + E_{XC}[\rho(r)] \quad (II.18)$$

Les fonctions d'onde φ sont alors obtenues par la solution d'une équation de type Schrödinger avec un potentiel effectif.

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff}\right) \varphi_{i(r)} = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (II.19)$$

Avec

$$V_{eff} = V_H + V_{ext} + V_{XC} \quad (II.20)$$

Et
$$V_{XC} = \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho} \quad (II.21)$$

$$V_H = \frac{\partial E_H[\rho]}{\partial \rho} = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (II.22)$$

L'énergie de l'état fondamental est, donc donné par :

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' - \int V_{XC}(r)\rho(r) dr + E_{XC}[\rho(r)] \quad (II.23)$$

La bonne description de la densité électronique du système de particules devient alors totalement dépendante de la qualité de la fonctionnelle et de sa partie échange-corrélation. D'une part cette fonctionnelle va permettre de prendre en compte l'énergie d'échange d'Hartree-Fock et d'autre part elle va prendre en compte l'énergie de corrélation entre les électrons.

II.3.4 L'approximation de la densité locale :

Afin d'obtenir une bonne approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho]$ Kohn et Sham proposait dès 1965 l'approximation de la densité local (LDA)[38]. L'idée de l'approximation de la densité locale est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point \vec{r} , dépendant faiblement des

variations de la densité autour de ce même point \vec{r} [39 – 40]. L'approximation locale de la densité ou LDA de l'anglais Local Density Approximation doit donc reproduire au mieux les caractéristiques physiques de la moyenne sphérique du trou d'échange-corrélation plutôt que du trou lui-même. Cette approximation est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes et peut-être définie comme suit :

$$\int E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (II.24)$$

C'est la fonctionnelle pour laquelle une forme exacte est presque connue. L'approximation de $E_{XC}(\rho)$ est basée sur le modèle du gaz d'électron uniforme où le terme $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de densité $\rho(r)$.

II.3.5 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

La plupart des corrections à la LDA utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité $\rho(r)$, à travers son gradient $\vec{\nabla}\rho(r)$. A cet effet, la LDA a été réinterprétée comme le premier terme d'un développement en série de Taylor en fonction de ce gradient. Cette approche appelée approximation du gradient généralisé (GGA) proposées par Perdew (P86) [41], Becke (B88) [42], permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille.

II.3.6 Résolution des équations de Kohn-Sham

La fonctionnelle de la densité (DFT) est considérée comme un moyen important des différentes méthodes Ab- initio de calculs de structure bandes et sont classifiées selon les représentations utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn et Sham. Les orbitales de (KS) peuvent être écrites sous la forme :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum c_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (II-25)$$

$\phi_j(\vec{r})$: sont les fonctions de base.

Et

c_{ij} : les coefficients de développement en série de $\psi_i(\vec{r})$

La solution des équations de KS permettent de déterminer les c_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent bien évidemment l'énergie totale. La résolution des équations de **KS** pour les points de symétrie dans la première zone de **Brillouin** permet de simplifier les calculs. L'équation séculaire est définie comme suit :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (II-26)$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement

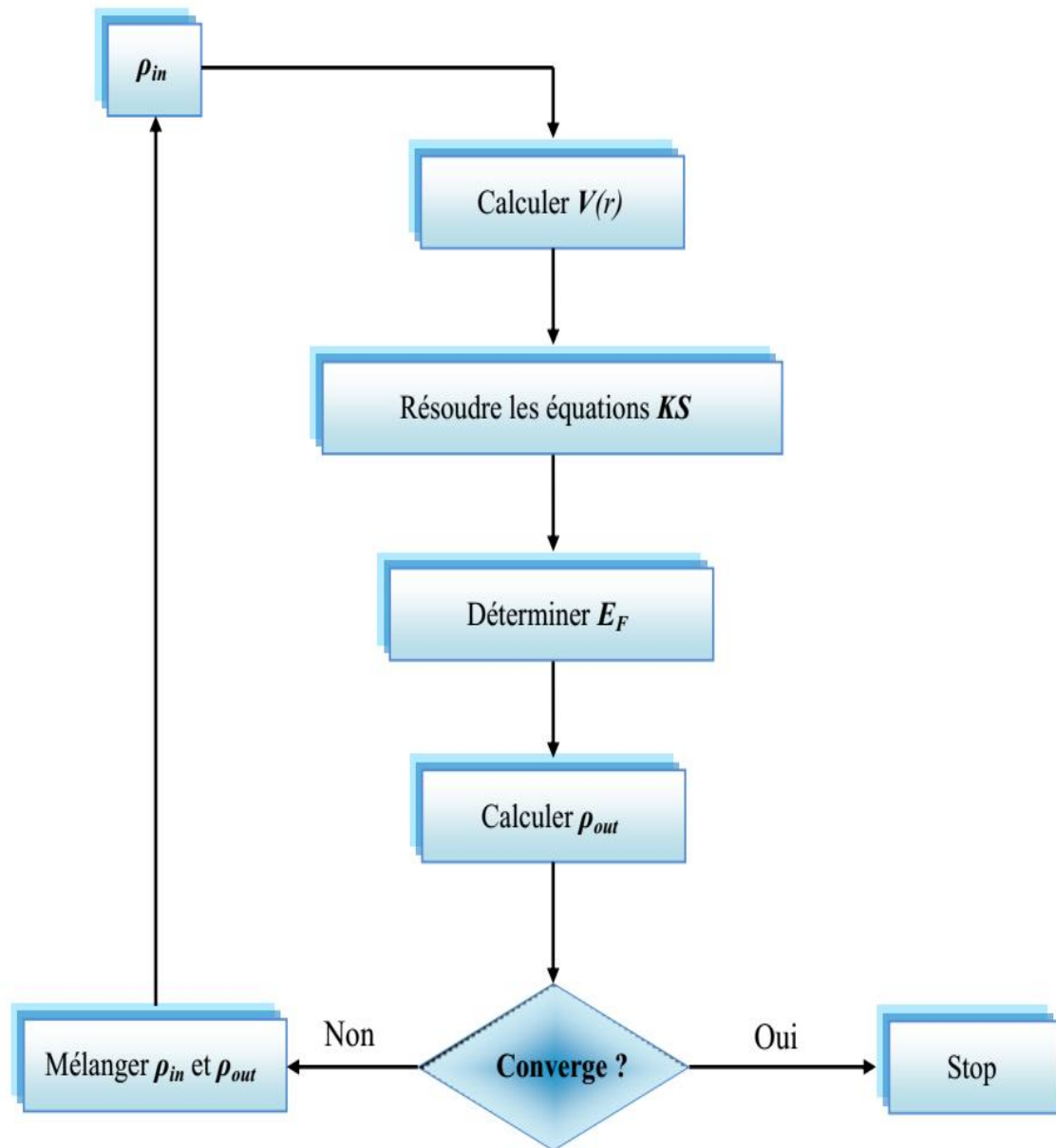


Figure II.1. Le diagramme du calcul self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.

II.4 Code de calculs : ABINIT

Le code ABINIT est principalement basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (*DFT*) [43, 44]. Pour étudier la structure électronique, les fonctions de réponse, tel les propriétés des vibrations, propriétés diélectriques ou piézo-électriques, des versions spécialisées de la *DFT* ainsi que la théorie des perturbations Fonctionnelle de la Densité [45, 46] a été mis en place, offrant une efficacité et une facilité d'utilisation. (Voir l'article de revue 47). Ces deux aspects constituent le point fort de l'*ABINIT*. Toutefois, pour certaines propriétés électroniques, en particulier de la prédiction des bandes interdites électroniques (et le caractère métallique ou isolante), *DFT* est notoirement peu fiables. En *ABINIT*, ces propriétés électroniques peuvent être calculées avec précision grâce à une mise en œuvre de la théorie de perturbation à N corps, le soi-disant «approximation *GW*» [48]. Density Functional Theory, qui est en principe exacte, doit être approchée pour permettre à la mise en application de *DFT*. Différentes approximations à la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation ont été mises en œuvre, y compris les différents saveurs de l'approximation de densité locale et approximation du gradient généralisée. Avec de telles approximations, les longueurs de liaison et les angles sont généralement prédit à quelques pour cent près.

ABINIT est basée sur un développement sur des ondes planes des fonctions d'onde électroniques, avec une représentation du système périodique dans une cellule, dans des conditions limites périodiques (Bloch). Cette représentation est particulièrement adaptée pour les études de cristal : La zone est considérée comme la cellule de l'unité primitive. Prendre une cellule non primitif (ou super-cellule) permet l'étude des systèmes dans lesquels la symétrie de translation est réduite. Ainsi, on peut s'adresser à des défauts cristallins, les interfaces et, dès que les systèmes images dans les super-cellules voisins sont suffisamment éloignés les uns des autres, des surfaces ou des systèmes placés dans le vide. Pour donner une idée de la taille des systèmes autorisés (qu'on peut calculer), mentionnons que l'*ABINIT* a été utilisé pour des tests allant jusqu'à 250 atomes, alors que la plupart des routines *ABINIT DFT* ne dépasse pas 50 atomes, et même, dans le cas des études les plus exigeantes (*GW* par exemple), pas même un dizaines d'atomes. Pseudopotentiel permettent d'éliminer le traitement explicite des électrons de cœur, et de se concentrer sur la formation des liaisons et des propriétés de réponse des électrons de

valence. *ABINIT* possède une vaste bibliothèque des pseudopotentiels normés conservés, pour toute la table périodique. Récemment, la technique des ondes projetées et augmentée (Projected Augmented Waves *PAW*) [49] a été mise en œuvre. Métaux ainsi que les isolants peuvent être facilement étudiés : des grilles, de vecteurs d'onde sont nécessaires échantillonner les contributions électroniques à la densité dans la zone de Brillouin, sont générés automatiquement. Pour les métaux, les différents systèmes de *smearing* (maculage) permettent de maintenir le nombre de vecteurs d'onde raisonnablement petit. Le magnétisme est correctement traité : ferromagnétique ainsi que des antiferromagnétiques sont aussi accessibles que les non-magnétiques. Les calculs y compris couplage spin-orbite et non colinéaire magnétisme sont également possibles

III.4.1 Supercellule

Généralement pour la modélisation des solides infinis on considère souvent des structures ordonnées et on impose la condition au limite périodique (théorème de Bloch) autrement dit la formule chimique des solides est contenue dans un volume élémentaire. Dans le cas des alliages ordonnés, la maille élémentaire de l'alliage est la somme des mailles élémentaires de chaque une de ses constituants.

CHAPITRE III

Résultats et discussion

III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons utiliser une méthode de calculs ab-initio pour explorer les propriétés structurales de ce composé. Les calculs ont été réalisés en utilisant le code Abinit. On détermine le paramètre de maille, le bulk modulus .

III.2 Détails de calcul

Nos calculs ab initio ont été effectués à l'aide de la DFT en utilisant le code ABINIT. Nous avons traité le potentiel d'échange et de corrélation par l'approximation de gradient généralisé (GGA).

Le calcul de l'énergie totale est obtenu à partir d'un calcul d'optimisation de l'équation de *Murnaghan* à fin d'obtenir le paramètre de maille, le module de compression et la dérivée de la pression.

III.3 Propriétés structurales de TiN

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés (mécanique)

TiN se cristallise dans le système cubique à face s centrées (*fcc*), de type *NaCl* :

Dans cette structure la maille élémentaire contient deux atomes occupant les positions suivantes :

Ti (0, 0, 0)

N (1/2, 1/2, 1/2)

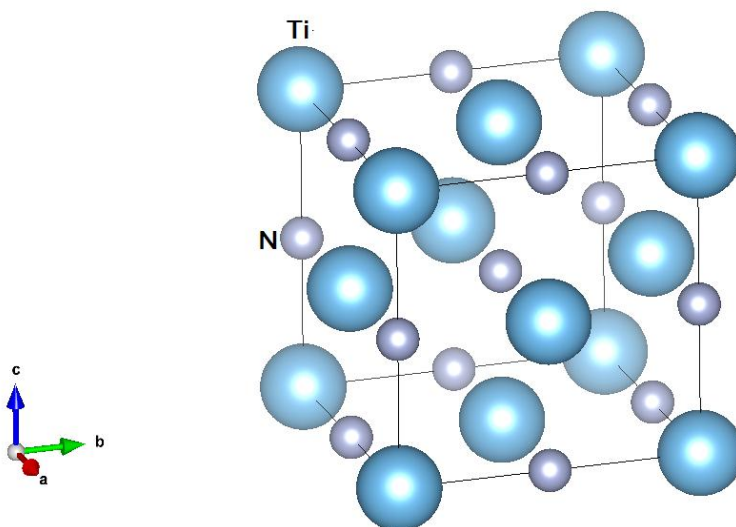


Figure III.1. Structure cristalline de type *NaCl* de TiN.

III.4 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 [50] 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 :

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

- Il a été trouvé que les composés se cristallisent à pression et température ambiante dans la structure NaCl
- Le paramètre du réseau d'équilibre est le minimum de la courbe représentante de l'énergie totale de TiN en fonction du volume sur les Fig .III .2
- Les calculs sont effectués en utilisant l'approximation GGA .

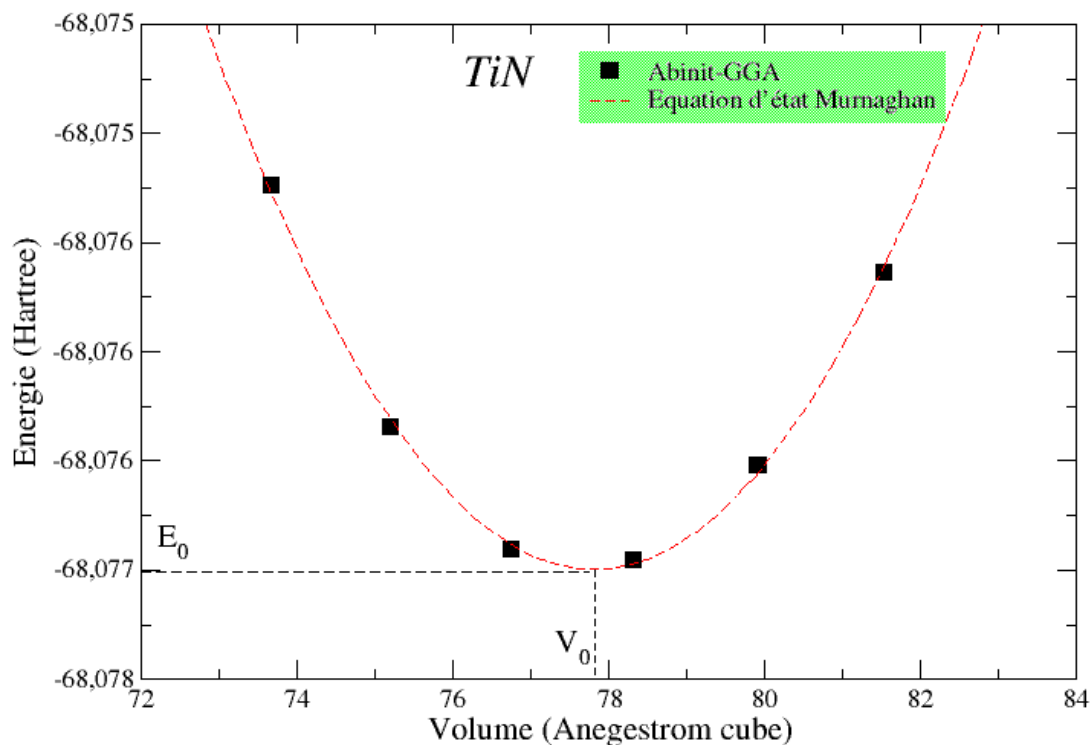


Figure III.2. La variation de l'énergie en fonction du volume du TiN calculée par GGA

➤ L'ensemble des résultats des paramètres structuraux de l'état fondamental de TiN est regroupant dans le tableau (Tab III.1)

	GGA	Expérimental	Calcule
a (Å)	4.2726	4.244 [51] 4.239 [52] 4.24 [55] 4.16 [54] 4.18 [53]	4,253[58] 4,254[59] 4,275[60]
B_0 (GPa)	105	275 [56] 319 [57]	275[58] 290[59] 264[60]
B'_0	4.476		

Tableau III.1. le paramètre du réseau, le module de compressibilité B_0 et B'_0 pour TiN .

- Ti_xN_{x-1} :

Pour connaissance les changements se produire sur le paramètre de maille quand Changement les position des atome, réalisé par technique Supercellule, nous substitution position les atomes de N avec les atomes de Ti(Ti_3N) et le même pour les atomes de Ti (TiN_3).

- ✓ L'ensemble des résultats structuraux de chaque structure est montré Dans la figure III (4), et figure III(6).

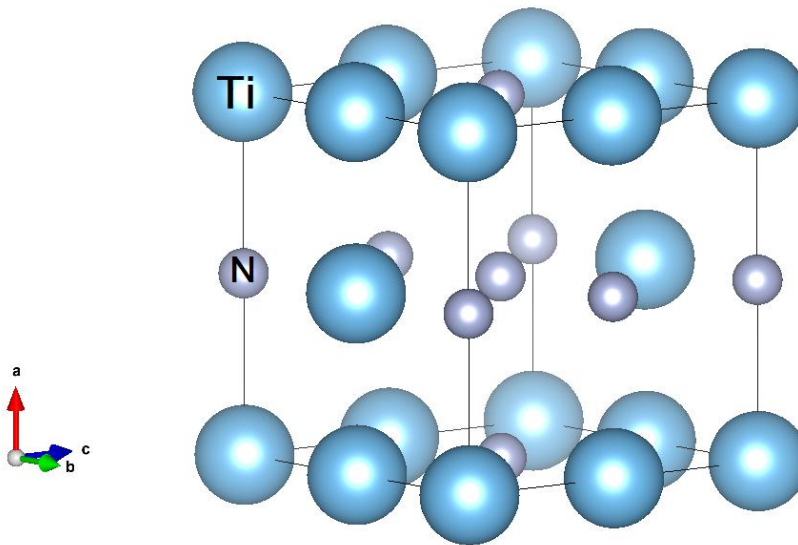


Figure III.3. Structure cristalline de type NaCl de Ti_3N .

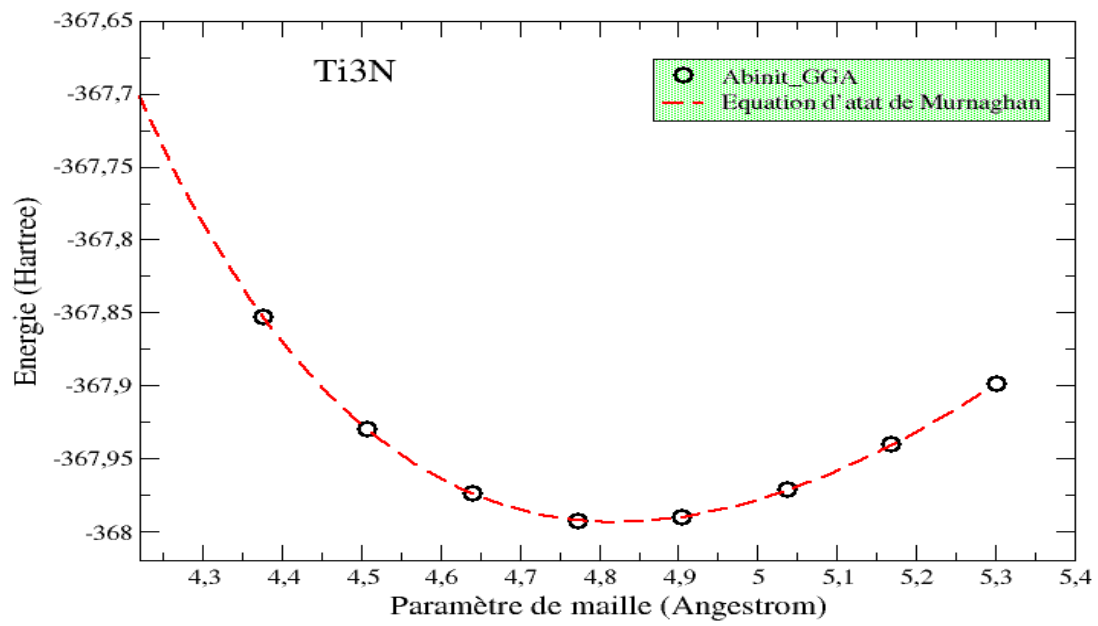


Figure III.3. La variation de l'énergie en fonction du volume du Ti₃N calculée par GGA.

	GGA
a (\AA)	4.8220
B_0 (GPa)	42
B'_0	3.827

Tableau III.2. le paramètre du réseau, le module de compressibilité B_0 et B'_0 pour Ti_3N .

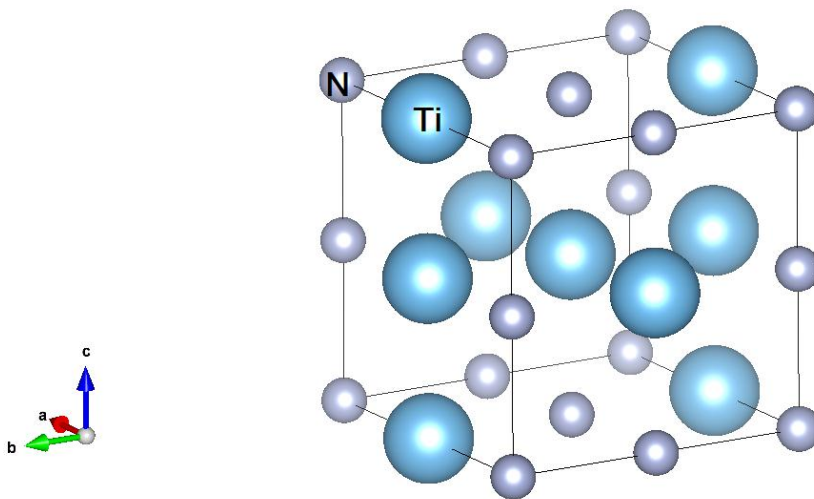


Figure III.5. Structure cristalline de type NaCl de Ti_3N

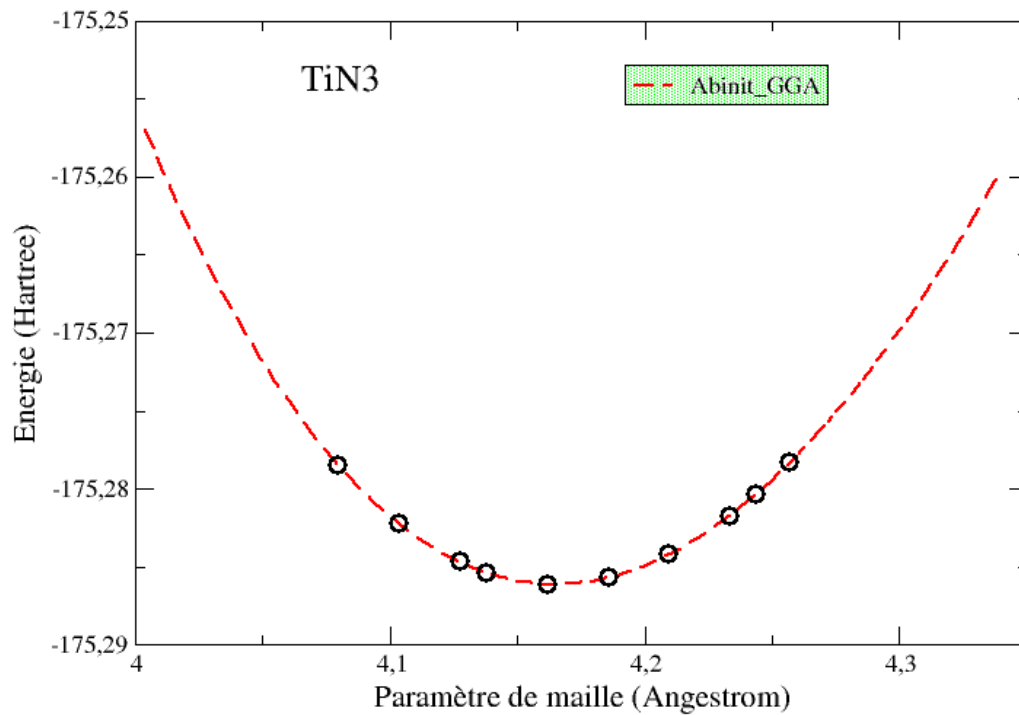


Figure III.6. La variation de l'énergie en fonction de paramètre de maille du TiN3

	GGA
a (Å)	4.1650
B₀(GPa)	91,5
B'₀	4.251

Tableau III .3. Le paramètre du réseau, le module de compressibilité B₀ et B'₀ pour TiN3.

III.5 propriété mécanique

Le module de compression:

Parmi les paramètres mécaniques qui indiquent le bulk modulus, est une constante numérique qui décrit les propriétés élastiques d'un solide ou d'un fluide lorsqu'il est sous pression sur toutes les surfaces. La pression appliquée réduit le volume d'un matériau, qui revient à son volume d'origine lorsque la pression est supprimée. C'est égal au quotient de la pression appliquée divisé par la déformation relative.

Dans cette étude dans la Structure cristalline de type NaCl est se trouve bulk modulus Avoir une dureté élevée dans la structure de type NaCl de TiN plus que dans la structure de type NaCl de Ti₃N et TiN₃.

- ✓ L'ensemble des résultats de la valeur de bulk modulus pour chaque structure est rassemblé dans le tableau (**Tab III.**), est représentant dans la **Figure .III** :

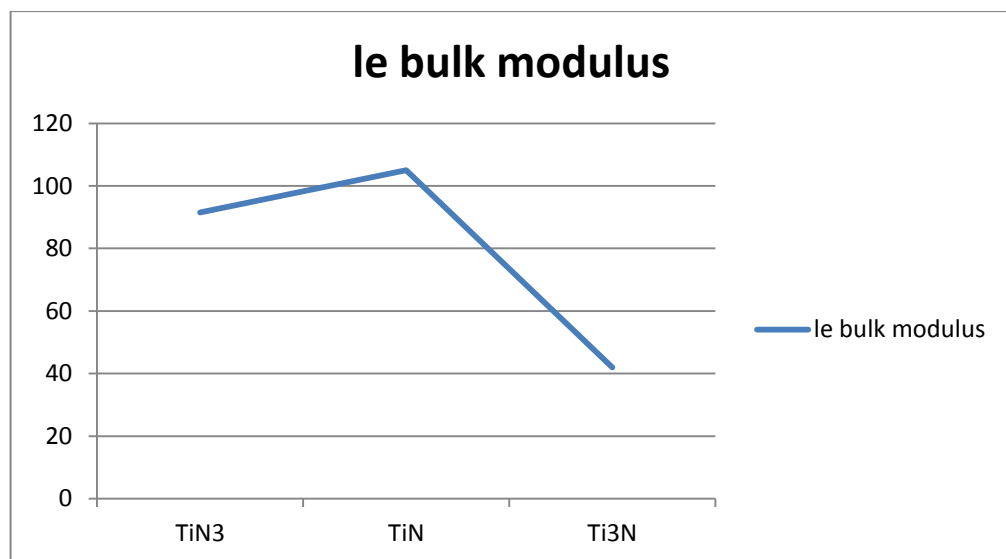


Figure III.7. le bulk modulus pour chaque structure cristallin

Structure cristallin	le bulk modulus
TiN3	91.5
TiN	105
Ti3N	42

Tableau III.4. Les valeurs de bulk modulus pour chaque structure cristallin.

Pour chaque structure cristallin de type NaCl nous avons trouvé Le paramètre de maile de Ti3N plus grand que celle de TiN et plus grand que celle de TiN3.

- ✓ Les résultats est rassemblé dans le tableau III est représentant dans la Figure III

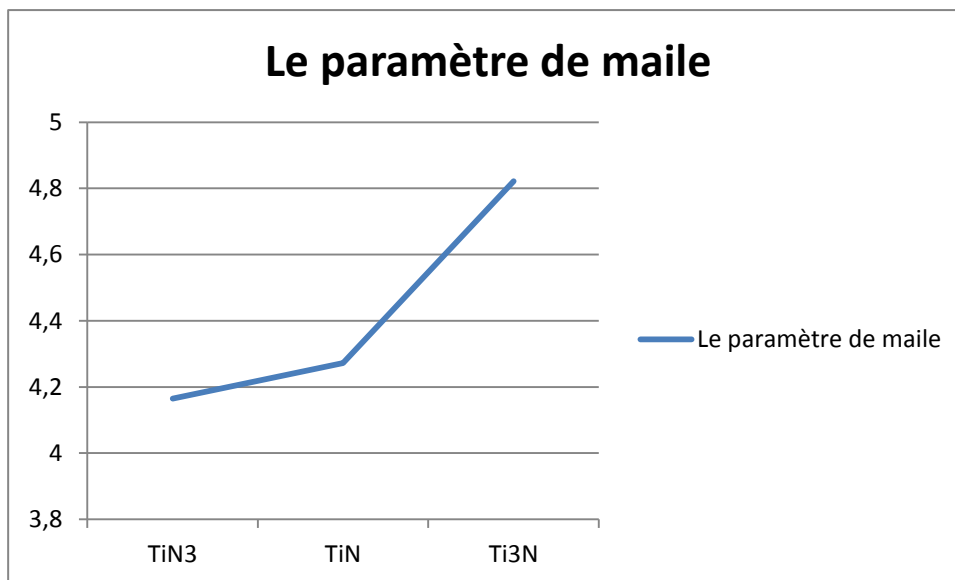


Figure III : paramètre de maile pour chaque structure cristallin

Structure cristallin	Le paramètre de maile
TiN3	4,165
TiN	4,272
Ti3N	4,822

Tableau III.5. les valeurs de paramètre de maile pour chaque structure cristallin.

Conclusion générale

Dans le cadre de cette mémoire on a étudié les propriétés structurales telles que les paramètres de réseau, le *Bulk Modulus* B et les propriétés mécaniques de nitrure de titane. Les calculs ont été effectués dans le cadre de la fonctionnelle de la Densité (DFT) implémentée dans le code ABINIT. On utilise l'approximation GGA pour le terme d'échange corrélation.

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

Bibliographie

1. R.C. Haushlteret L.A Mundi. Chem. Mater. (1992)4-31.
2. K. Amezewa.et H. Maekawa, Solid State Ionics 145(2001)233-240.
3. J.W. Anthony. Amer. Mineral. (1957) 42- 904.
4. N. Arul-Dhas. Russian Journal of Applied Chemistry 202 (1993) 137-141.
5. A.I. Gusev, A. A. Rempel, A. J. Magerl, Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds, Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides, Springer (2001).
6. T. Chihi, S. Boucetta and D. Maouche, ACTA Physica Polonica A 116(6), 1085 (2009).
7. E.G. Gillan,, and R.B. Kaner, *Inorg. Chem.* **33**, 5693 (1994)
8. R. Dwilinski, Doradzinski R., Garczynski J., Sierzputowski L. Baranowski J.M., Doradzinski R., *Mater. Sci. Eng. B.* **50**, 46 (1997).
9. T.Graziani, C. Melandri, A. Bellosi, *J. Hard Mater.* **4**, 29 (1993).
10. C. Troadec ,et al0.,AlNdispersion reinforced.aluminium.matrix composite.Mater.Sci.Forum,1996.**217-222** :p.1877-1882.
11. T.Graziani, ,C.Melandri,andA.Bellosi,Fabrication of monolithic TiN and TiN-20 .vol . % TiB2.Composites .J.Hard Mater . ,1993.4 :p .29-36.
12. Aguas, M.D. ,et al . ,Chromim nitrides(CrN ,Cr2 N) from Solid .State .metathesis reaction :effects of dilution and nitriding reagent .J .Mater .Chem .,1998.8(8) :p .1875-1880 .
13. S. Iwama,. ,K.Mayakawa , and T.Arizumi, Growth of ultrafine particles of transition metal nitrides by the reactive gas evaporation technique with electron baem heating .J.Cryst .Growth,1984 .66 :p .189-194.
14. R. Dwilinski ., Wysmolek A., Baranowski J., Kaminska M., Doradzinski R., Garczynski .J, Sierzputowski L., Jacobs H., Act. Phys. Polonica A. 88 (5)833 (1995)
15. Collado , C., G. Demazeau, B. Berdeu, A. Largeteau, J.-C. Garcia, J.-L. Guyaux,

Massies, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC – Chemistry2, 483

.(1999).

16. M. D. Aguas, A. M. Nartowski, I. P. Parkin, M. MacKenzie, A. J. Craven. *J. Mater Chem.* 8, 1875 (1998).
17. J.C. Fitzmaurice, A.L. Hector, I.P. Parkin, *J. chem. society dalton trans.*2435 (1993).
18. F. Yongqing, D. Hejun, Z. Sam, *Surface and Coating Technology*, 167, 129 (2003).
19. R. C. Weast and M. J. Astle, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, BocaRaton, Florida, 63 ème édition, (1982-1983).
20. M. Guemmaz, G. Moraitis, A. Mosser, M. A. Khan and J.-C. Parlebas, Band structure of substoichiometric titanium nitrides and carbonitrides: spectroscopical and theoretical investigations, *Journal of physical condensed matter*, 9 (1997) 8453-8463.
21. W. Kress, P. Roedhammer and H. Bilz, Phonon anomalies in transition-metal nitride TiN, *Physical review B*, 17 (1) (1978) 111-113.
22. A. Bellosi, F. Monteverde, C. Melandri, and S. Guicciardi, Sintering behavior, microstructure and properties of fine silicon nitride ceramics, *Ceramic Microstructure: Control at the Atomic Level*, 1998, Plenum Press, New York, A.P. Tomsia and A. Glaeser 263-275.
23. J. Adlerborn, M. Burstroem, L. Hermansson, and H.T. Larker, Development of high temperature high strength silicon nitride by glass encapsulated hot isostatic pressing, *Materials and Design*, 1987, 8(4), 229-232.
24. O.V.D. Biest, S. Valkiers, L. Garguet, P. Tambuyser, and I. Baele, Creep, Oxidation and Microstructure in Silicon Nitrides, *British Ceramic Proceedings*, 1987(39), 33-44.
25. R.K. Govila, Fracture and intermediate temperature instability in yttria-doped hot-pressed silicon nitrides, *American Ceramic Society Bulletin*, 1986, 65(9), 1287-1292.

26. k.VandierVandierenndonck,M. Van Stappenonck,M. Van Stappen,Study of the performance of PVD and PCVD Coated Cermets for different. Cutting application ,Surf. Coated .Technol.,Vol.97,p.218-223(1997).
27. J.Kohlscheen,H.-R.Stock,P.Mayr.Substoichiometric titanium nitride coating as machinable surface in ultraprecision cutting, surf. coat technol .,Vol.120.121,p.740-745(1999).
28. H.O.Pierson:<<Handbook of refractory carbides and nitrides .Properties, Characteristics, Processing and .application.>>.Noyes Publication, New Jersey, USA.,(19996).
29. H.HollecK.Materials Selection for hard.coatings,J.vac.Sci.Technol.A,Vol,4,p.2661-2669(1986).
30. T.Kdase.M.Hampden-smith:<< the chemistry of metal CVD>>.VCH, weinheim .NY. BaSel, Cambridge, Tokyo ,(1994).
31. M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, (1927) 457.
32. D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, (1928) 89.
33. V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, (1930) 795.
34. L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, (1930) 376.
35. E. Fermi, Z. Phys., 48, (1928) 73.
36. P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 864, (1964) 136.
37. W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. B 140, (1965) 1133.
38. R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (1985), (Plenum, NewYork).
39. A. D. Becke, Phys. A 38, (1988) 3098.
40. J. P, S. H. . Perdew, J. A. Chevary Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh.
41. J.P. Perdew, Phys. Rev. B, 33, 8822 (1986), ibid, 34, 7406 (1986).

42. A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
43. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
44. W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
45. (Baroni S., Giannozzi P., Testa A., *Phys. Rev. Lett.* **58**1861 (1987.40).
46. Baroni S., de Gironcoli S., D. Corso A., Giannozzi P., *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515 (2001).
47. L.H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
48. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
49. D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
50. F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **30**, 244 (1944).
51. A.I. Gusev, A. A. Rempel, A. J. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds, Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Springer (2001).
52. P. Villars and L. D. Calvet, *Pearson's A Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, American Society for Metals, Metals Park, OH, (1985).
53. A. Zaoui, B. Bouhafs, P. Ruterana, *Mater. Chem. Phys.* **91**, 108 (2005).
54. P. Ojha, B. Rakshit, G Pagare and Sankar P. Sanyal, *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, **46**, 375 (2008).
55. V. P. Zhukov, V. A. Gubanov, O. Jepsen, N. E. Christensen, and O. K. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* **49**, 841 (1988)
56. D. Holec, M. Friäk, J. Neugebauer, P.H. Mayrhofer, *Phys. Rev. B.*, **85** (2012) 064101
57. P. B. Mirkarimi, M. Shinn, S. A. Barnett, S. Kumar, M. Grimsditch, *J. Appl. Phys.*, **71** (1992) 4955.

- 58.** D. Holec, M. Friák, J. Neugebauer, P.H. Mayrhofer, *Phys. Rev. B.*, 85 (2012). 064101.
- 59.** D.G. Sangiovanni, V. Chirita, L. Hultman, *Phys. Rev. B.*, 81 (2010) 10410.
- 60.** .E. I. Isaev, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, R. Ahuja, Yu. Kh. Vekilov, M. I. Katsnelson, I. Lichtenstein, B. Johansson, *J. Appl. Phys.*, 101 (2007) 12351 .

ملخص:

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص البنيوية والميكانيكية لسبائك نيتريد التيتان باستخدام حساب مبادئ أولية. الحسابات أجريت في إطار نظرية تابع الكثافة *DFT* باستخدام البرنامج *ABINIT* و لقد استخدمنا تقريب التدرج المعمم *GGA* لبرنامج *ABINIT*. النتائج المتحصل عليها تمت مقارنتها مع النتائج التجريبية المتوفرة لبعض السبائك والتي بدت متوافقة مع بعضها البعض. أما بالنسبة للخواص الميكانيكية (bulk modulus) استخدمنا تقريب التدرج المعمم (*GGA*) وجدنا أن النتائج المتحصل عليها قريبة من النتائج العملية.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et mécaniques de nitrure de titanium, utilisant le calcul Ab-initio. Les calculs effectués dans le cadre d'une théorie de la densité *DFT* en utilisant *ABINIT* on a utilisé la paramétrisation *GGA*. Les résultats obtenus ont été comparés avec les résultats expérimentaux disponibles pour certains alliages et qui semblaient compatibles entre eux.

Pour les propriétés mécaniques (bulk modulus), on utilisé l'approximation du gradient généralisé (*GGA*), y compris la note que les résultats obtenus à proximité des résultats pratiques

Mots clé : bulk modulus, *DFT*, *ABINIT*.

Abstract :

In this work we studied the structural properties of titanium nitride, using first-principles calculations. The calculations were performed using *ABINIT* code, the codes is based on the density *functional* theory *DFT* where the parameterization *GGA*.

The results obtained were compared with experimental results available for some alloys and that seemed compatible with each other.

The results of the mechanic properties (bulk modulus)obtained using the approximation (*GGA*), we note that the resultants obtained close to the resultants of this process.

Keywords: bulk modulus, *DFT*, *ABINIT*.