

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DE SETIF 1 – SETIF

**THESE**

Présentée à la faculté des Sciences

Département de Physique

Pour l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT EN SCIENCES**

**Option : physique du solide**

**Par**

Mr. BENHAMIDA Mohamed

**Thème**

*Propriétés structurale, élastiques et électronique d'alliages de nitrure des métaux de transitions*

Soutenue le : 21/06/2014

Devant la commission d'examen :

Dr. K. KASSALI	Prof. U. SETIF 1	Président
Dr. Kh. BOUAMAMA	Prof. U. SETIF 1	Rapporteur
Dr. Ph. DJEMIA	Prof. U. PARIS13	Co-Encadreur
Dr. B. BENNACER	Prof. U. Guelma	Examineur
Dr. D. FAURIE	MC-HDR. U. PARIS13	Examineur

## *Remerciements*

*Le présent travail a été effectué entre Laboratoire d'Optoélectronique et Composants (L.O.C) à l'université de Sétif et le Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM) de l'institut Galilée à l'université de Paris 13. J'ai particulièrement apprécié de pouvoir partager ce travail de thèse entre Sétif et Paris et d'avoir eu la possibilité de rencontrer un grand nombre de personnes passionnantes et tous biens différents.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur Monsieur **Khelil BOUAMAMA**, Professeur à l'université de Sétif, qui a supervisé ce travail de recherche dont il est l'initiateur. Je le remercie pour son savoir, ses critiques précieuses, sa grande patience et sa disponibilité totale durant toute la période d'élaboration de ce travail.*

*Je tiens à remercier tous particulièrement à mon co-encadreur Monsieur **Philippe DJEMIA** Professeur à l'université de Paris 13 qui m'a accueillie au sein de son Laboratoire et qui m'a permis de poursuivre mes activités de recherche par le biais des travaux de thèse. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour son soutien et ses conseils.*

*Je remercie vivement le professeur **Dr. Kamel KASSALI** de l'Université de Sétif 1 pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury.*

*J'exprime mes profonds remerciements à **Dr. Badis BENNACER** professeur à l'Université de Guelma et **Dr. Damien FAURIE** maître de conférences à l'université de Paris 13, qui ont bien voulu accepter de faire partie de ce jury et d'examiner mon travail.*

*J'adresse mes plus sincères remerciements à Professeur **Salim-Mourad Chérif**, **Dr. Fatih Zigham** et **Dr. Yves Roussigné** de l'université de Paris 13, **Dr. Nadjib Baadji** enseignant de l'université de M'sila et **Dr. Kamal Zenat** maître de conférences à l'université de Guelma pour leurs compétences techniques et humaine durant toute la durée de ce travail..*

*Mes sentiments de reconnaissance et de remerciements vont également à l'encontre de toute personne qui a participé de près ou de loin directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.*

*Enfin rien de tout cela n'aurait été possible sans le soutien de mes parents et ma femme, auxquels j'adresse aujourd'hui une tendre pensée.*

*A mes très chers parents,  
mes enfants & ma femme.*

**ملخص:** في هذا العمل قمنا بدراسة المرونة للشبكة البلورية و الخصائص المرورية لسبائك نيتريد المعادن الانتقالية  $Ti_xM_{1-x}N$  و  $Ta_xM_{1-x}N$  (حيث  $M$  تمثل النوبيوم ، الزركانيوم او الفناديوم ) بدلالة التركيز الذري  $x$  باستخدام حساب مبادئ اولية.

الحسابات اجريت في اطار نظرية تابع الكثافة  $DFT$  باستخدام البرنامج  $ABINIT$  مع مقارنة البلورة الافتراضية  $VCA$  و الخلية العظمى  $SC$  و البرنامج  $EMTO$  مع مقارنة الكمون المتناسق  $CPA$  و لقد استخدمنا التقريب  $GGA$  لكمون التبادل و الترابط لكلا البرنامجين  $EMTO$  و  $ABINIT$ . النتائج المتحصل عليها عن طريق المقاربات الثلاث  $VCA$  ، الخلية العظمى  $SC$  و  $CPA$  تمت مقارنتها مع النتائج التجريبية المتوفرة لبعض السبائك والتي بدت متوافقة مع بعضها البعض. ولان قيم معاملات المرونة ( $C_{44}$  و  $C_{11}$  ،  $C_{12}$ ) للسبائك  $Ti_xTa_{1-x}N$  المتحصل عليها باستعمال حساب مبادئ اولية هي قيم لأحادي البلورة ، تم تحويلها من قيم احادي البلورة الى قيم متعدد البلورات من اجل مقارنتها مع النتائج التجريبية لنفس السبائك المتحصل عليها تجريبيا في مخبر  $LSPM$  بجامعة باريس 13 .

**كلمات مفاتيح:** سبائك نيتريد المعادن الانتقالية ، الخصائص المرورية ،  $DFT$ ,  $ABINIT-VCA$ ,  $SC$   $EMTO-CPA$  ، تحويل من قيم احادي البلورة الى قيم متعدد البلورات

**Résumé:** Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et les propriétés élastiques des alliages nitrure des métaux de transitions  $Ti_xM_{1-x}N$  et  $Ta_xM_{1-x}N$  ou  $M = V, Zr$  et  $Nb$  en fonction de la fraction atomique  $x$  en utilisant le calcul Ab initio (*premier principe*).

Les calculs ont été faits par l'approximation de cellule virtuelle ( $VCA$ ) et la super-cellule  $SC$  dans la méthode  $Abinit$  et l'approximation du potentiel cohérent ( $CPA$ ) dans la méthode  $EMTO$ , l'étude théorique est basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité  $DFT$  et pour les deux méthodes  $Abinit$  et  $EMTO$  on a utilisé la paramétrisation  $GGA$  du potentiel d'échange et de corrélation. Les résultats obtenus par les trois méthodes sont comparés avec les résultats expérimentaux disponibles pour les alliages étudiés et s'accordent bien entre eux. Pour améliorer l'accord entre les résultats expérimentaux obtenus au sein de laboratoire  $LSPM$  à l'université de paris 13 le passage monocristallin-polycristallin a été adopté pour les constants élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ) de l'alliage  $Ti_xTa_{1-x}N$ .

**Mots-clés :** Alliages nitrure des métaux de transistons, propriétés élastiques  $DFT$ ,  $ABINIT-VCA$ ,  $SC$ ,  $EMTO-CPA$ , passage monocristallin-polycristallin.

**Abstract:** In this work, the structural properties and elastic properties of nitride metals transitions alloys  $Ti_xM_{1-x}N$  and  $Ta_xM_{1-x}N$  or  $M = V, Zr$  and  $Nb$  as a function of atomic fraction  $x$  were investigated using first-principles calculations. The calculations were performed using the virtual cell approximation ( $VCA$ ) and the  $SC$  super-cell within  $ABINIT$  code and the coherent potential approximation ( $CPA$ ) implemented in the  $EMTO$  code. Both codes are based on the density functional theory  $DFT$  where the parameterization  $GGA$  for the exchange and correlation potential is used. The results obtained by the three approximation  $VCA$ ,  $SC$  and  $CPA$  are compared with the available experimental results for studied alloys and are in good agreement between them. To improve the agreement between the experimental results obtained in  $LSPM$  laboratory of Paris 13 university, a mono-polycrystalline transition was adopted for the elastic constant ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  and  $C_{44}$ ) of the  $Ti_xTa_{1-x}N$  alloy.

**Keywords:** Transitions metal nitride alloys, elastic properties,  $DFT$ ,  $ABINIT-VCA$ ,  $SC$ ,  $EMTO-CPA$ , mono-polycrystalline transition.

# Table des matières

<b>Introduction Générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Les nitrures binaires et ternaires</b>	
I.1 Introduction .....	3
I.2 Propriétés des nitrures des métaux de transition : les composés binaires.....	3
I.2.1 Caractéristiques générales .....	4
I.2.2 Propriétés structurales .....	5
I.2.3 Propriétés électroniques .....	6
I.2.3.1 Structure de bandes .....	6
I.2.3.2 Densité d'états .....	8
I.2.4 Propriétés mécaniques et applications .....	10
I.3 Propriétés des nitrures des métaux de transition : les composés ternaires.....	13
I.3.1 Propriétés structurales .....	13
I.3.2 Propriétés mécaniques et applications .....	13
<b>Bibliographie.</b> .....	15
<b>Chapitre II : Rappels sur les Propriétés mécaniques.</b>	
II.1 Introduction. ....	18
II.2 Rappels sur l'élasticité .....	19
II.2.1 Le tenseur de déformation .....	19
II.2.2 Les contraintes .....	21
II.2.3 Les constants élastiques .....	22
II.2.3.1 Notation de Voigt.....	22
II.2.3.2 Module de Compressions et Compressibilité.....	24
II.2.4 Equation d'état.....	24
II.2.4.1 Equation de Murnaghan .....	25
II.3. Homogénéisation: le passage du monocristal au polycristal .....	26
II.3. 1 Modèle de Reuss .....	26
II.3. 2 Modèle de Voigt .....	27
II.3. 3 Moyenne Reuss-Voigt .....	28
II.3. 4 Modèle auto-cohérent .....	28
II.3. 5 Constantes effectives $C_{ij}$ d'une couche mince polycristalline .....	29
II.4 Les méthodes expérimentales .....	29
II.4.1 La diffusion Brillouin .....	29
<b>Bibliographie</b> .....	34
<b>Chapitre III : Les méthodes numériques</b>	
III.1 Introduction .....	35
III.2 L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin .....	36

III.2.1	L'approximation de Born-Oppenheimer .....	37
III.2.2	Méthodes Hartree-Fock (HF) .....	38
III.3	<i>Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</i> .....	42
III.3.1	Introduction .....	42
III.3.2	La densité comme variable naturelle .....	42
III.3.3	Le théorème de Hohenberg-Kohn .....	43
III.4	<i>Approche Kohn-Sham</i> .....	44
III.4.1	Description de l'approche Kohn Sham .....	44
III.4.2	Approximation de la densité locale (LDA) .....	46
III.4.3	Approximations de gradient généralisé (GGA) .....	47
III.4.4	Les pseudopotentiels .....	48
III.4.4.1	Introduction .....	48
III.4.4.2	Pseudopotentiel de type Troullier Martins .....	48
III.5	<i>Code de calculs utilisés dans cette thèse</i> .....	51
III.5.1	Introduction .....	51
III.5.2	ABINIT .....	53
III.5.2.1	Le cadre théorique .....	53
III.5.2.2	Géométrie atomique .....	54
III.5.2.3	Propriétés électroniques .....	55
III.5.3	la méthode des orbitales Muffin-Tin exacts (EMTO) .....	56
III.5.3.1	Introduction .....	56
III.5.3.2	Fonction d'onde d'EMTO .....	57
III.5.3.3	Technique de la densité complète de charge (FCD) .....	59
III.6	<i>Méthodes d'approximation pour les études des Alliages</i> .....	60
III.6.1	Approximation du Cristal Virtuel (VCA) .....	60
III.6.2	Supercellule .....	60
III.6.3	L'approximation du potentiel cohérent (CPA) .....	61
	<b>Bibliographie</b> .....	65
<b>Chapitre IV : Résultats et discussion</b>		
IV.1	<i>Introduction</i> .....	69
IV.2	<i>Le nitrure de titan TiN</i> .....	69
IV.3	<i>Ti<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>N</i> .....	71
IV.3.1	Stabilité de phase, analyse des propriétés structurales .....	71
IV.3.2	Propriétés électroniques .....	76
IV.3.3	Propriétés élastiques .....	80
IV.3.3	Propriétés élastiques expérimentales.....	86
IV.4	<i>Ti<sub>x</sub>M<sub>1-x</sub>N et Ta<sub>x</sub>M<sub>1-x</sub>N (M= V, Zr et Nb)</i> .....	92
IV.4.1	<i>Cas des alliages Ta<sub>x</sub>M<sub>1-x</sub>N (M= V, Ti, Zr, Nb)</i> .....	93
IV.4.2	<i>Cas des alliages Ti<sub>x</sub>M<sub>1-x</sub>N (M= Ta, Nb)</i> .....	100
	<b>Bibliographie.</b> .....	106
	<b>Conclusion Générale</b> .....	109

## Liste des figures

I-1	Structure cristalline de type NaCl de TiN.....	5
I-2	Diagramme de bandes d'énergie pour (TaN, TiN, NbN, ZrN, VN et HfN) .....	7
I-3	Courbes de DOS totale et partielle des états pour TiN (le niveau de Fermi =0).....	8
I-4	Courbes de DOS totale et partielle des états pour MN (M=Ta, Ti, Nb, Zr, V et Hf)...	9
II-1	Axes de coordonnées pour la description d'un état déformé élastique.....	19
II-2	Contraintes s'appliquant sur les facettes d'un cube.....	21
II-3	Arrangement expérimental pour les mesures de spectroscopie Brillouin en rétrodif- fusion.....	30
II-4	Onde remplissant la condition de résonance à travers un interféromètre de Fabry Pérot.....	31
II-5	spectre Brillouin.....	32
III-1	le potentiel et la fonction d'onde totale (all electrons) en pointillé et le pseudopote- ntiel et la pseudo-fonction d'onde en contenu, le rayon de cut-off $r_c$ .....	51
III-2	Potentiel Muffin-Tin.....	57
III-3	la maille élémentaire cubique pour l'alliage $A_xB_{1-x}C$ pour les concentrations $x=$ $0/100, 25, 50$ et $75$ %. .....	61
III-4	Illustration de l'approximation du potentiel cohérent au problème alliage.....	63
IV-1	la variation de l'énergie totale par cellule, calculée par la méthode Abinit (Ligne bleu) et par la méthode EMTO en rouge.....	70
IV-2	la densité d'état (DOS) totale de TiN et la DOS partielle.....	71
IV-3	L' énergie libre de mélange de Gibbs en fonction de la fraction atomique $x$ de TiN pour l'alliage de $Ti_xTa_{1-x}N$ calculé en utilisant le GGA avec la méthode ABINIT-SC (cercles noires), EMTO-CPA (carrés rouges) et la méthode ABINIT-VCA (diamants bleus).....	73
IV-4	L'évolution de paramètres de réseau en fonction de la fraction atomique $x$ de TiN pour l'alliage de $Ti_xTa_{1-x}N$ mesurés expérimentalement (symboles vides) et calculés théoriquement (symboles plains).....	73
IV-5	La densité totale d'états (TDOS) et partielles (LDOS) pour l'alliage désordonné $Ti_xTa_{1-x}N$ pour différentes valeurs de $x$ : (a) $x=0$ ( $\delta$ -TaN), (b) $x=0.2$ ( $Ti_{0.2}Ta_{0.8}N$ ), (c) $x=0.4$ ( $Ti_{0.4}Ta_{0.6}N$ ), (d) $x=0.6$ ( $Ti_{0.6}Ta_{0.4}N$ ), (e) $x=0.8$ ( $Ti_{0.8}Ta_{0.2}N$ ), (f) $x=1$ ( $\delta$ - TiN).....	77
IV-6	La densité de charge des électrons de valence ( $\Delta n$ ) dans le plans (011) pour l'alliage désordonné $Ti_xTa_{1-x}N$ pour différentes valeurs de $x= 0(\delta$ -TaN), $0.2$ , $0.4$ , $0.6$ , $0.8$ et $1(\delta$ -TiN).....	78

IV-7	<i>La densité totale d'états (TDOS) et partielles (LDOS) pour l'alliage désordonné <math>Ti_{0,5}Ta_{0,5}N</math> calculé par: a) EMTO-CPA et b) ABINIT-VCA.....</i>	79
IV-8	<i>Les constantes élastiques <math>C_{12}</math>, <math>C'</math> et <math>C_{44}</math> pour l'alliage désordonné <math>Ti_xTa_{1-x}N</math> en fonction de la fraction atomique <math>x</math> de <math>TiN</math>, obtenues par le VCA en utilisant le GGA.....</i>	81
IV-9	<i>Les constantes élastiques <math>C_{11}</math>, et le Bulk modulus <math>B</math> pour l'alliage désordonné <math>Ti_xTa_{1-x}N</math> en fonction de la fraction atomique <math>x</math> de <math>TiN</math>, obtenues par le VCA en utilisant le GGA.....</i>	81
IV-10	<i>Le constante élastique <math>C_{44}</math>, pour l'alliage désordonné <math>Ti_xTa_{1-x}N</math> en fonction de la fraction atomique <math>x</math> de <math>TiN</math>, obtenues par le VCA en utilisant le GGA.....</i>	82
IV-11	<i>Les constantes élastiques effectives moyennes <math>\langle C_{11} \rangle</math>, <math>\langle C_{12} \rangle</math> et <math>\langle C_{44} \rangle</math> des polycristallins isotropes <math>Ti_xTa_{1-x}N</math> en fonction de la fraction atomique <math>x</math> de <math>TiN</math>.....</i>	83
IV-12	<i>le module d'Young <math>E</math> et le coefficient de Poisson <math>\nu</math> des polycristallins isotropes <math>Ti_xTa_{1-x}N</math> en fonction de la fraction atomique <math>x</math> de <math>TiN</math>.....</i>	84
IV-13	<i>Schéma de la fragilité et la ductilité pour les alliages polycristallins isotropes <math>Ti_xTa_{1-x}N</math>.....</i>	85
IV-14	<i>Mesure standard de la réflectivité acoustique picoseconde à résolution temporelle de l'alliage <math>Ti_{0,31}Ta_{0,69}N</math>.....</i>	86
IV-15	<i>La vitesse longitudinale (VL) mesuré par PU, et par BLS de l'alliage <math>Ti_xTa_{1-x}N</math> en fonction de fraction atomique <math>x</math> de <math>TiN</math>.....</i>	87
IV-16	<i>Spectres de diffraction de rayon X pour les couches minces de <math>TaN</math> juste élaborés et cuit sous vide (<math>850^\circ C</math>, 3h) sous pression 0.5 et 1 Pa.....</i>	88
IV-17	<i>Spectre de Brillouin expérimenta pour l'échantillon de <math>Ti_{0,31}Ta_{0,69}N</math> comparé à celui calculé (ci-dessous) en ne considérant que la diffusion de la lumière dynamique à partir de l'ondulation à la surface libre. L'angle d'incidence est de <math>65^\circ</math> et la longueur d'onde de la lumière incidente est de 532nm. <math>R</math> représente l'onde de surface de Rayleigh et si les ondes dites Sezawa.....</i>	88
IV-18	<i>La vitesse des ondes de surface de Rayleigh (VR) mesuré par ultrasons picoseconde (PU), et par diffusion de la lumière de Brillouin (BLS) de l'alliage <math>Ti_xTa_{1-x}N</math> en fonction de <math>x</math> de <math>TiN</math>.....</i>	89
IV-19	<i>La vitesse transversale (VT) mesuré par ultrasons picoseconde, et par diffusion de la lumière de Brillouin de l'alliage <math>Ti_xTa_{1-x}N</math> en fonction de fraction atomique <math>x</math> de <math>TiN</math>.....</i>	90
IV-20	<i>Les constantes élastiques <math>C_{33}</math> et <math>C_{44}</math>, et le module d'Young <math>E</math>, expérimentale (symboles pleins) et calculé (symbole ouvert) del'alliage <math>Ti_xTa_{1-x}N</math> en fonction de fraction atomique <math>x</math> de <math>TiN</math>. Le module d'Young expérimental est dérivé</i>	

à partir d'expériences de nano-indentation [7]. Les symboles partiellement remplis pour TiN sont obtenus pour une pression inférieure à 0.19 Pa (rempli de la partie supérieure) et pour TaN dans la structure cubique (rempli de la partie supérieure) ou dans la structure hexagonale (rempli à partir du fond). . . . . 90

IV-21 L'évolution de paramètres de réseau en fonction de la fraction atomique  $x$  de TaN pour l'alliage de  $Ta_xM_{1-x}N$  ( $M=Ti, V, Zr$  et Nb) . . . . . 93

IV-22 L'énergie libre de mélange de Gibbs en fonction de  $x$  de TiN pour les alliages  $Ta_xNb_{1-x}N$ ,  $Ta_xTi_{1-x}N$  et  $Ta_xV_{1-x}N$  calculé en utilisant le GGA avec le SC. . . . . 94

IV-23 L'évolution de la constante élastique  $\langle C_{11} \rangle$  en fonction de la fraction atomique  $x$  de TaN pour l'alliage de  $Ta_xM_{1-x}N$  ( $M=Ti, V, Zr$  et Nb). . . . . 96

IV-24 L'évolution de la constante élastique  $\langle C_{12} \rangle$  en fonction de la fraction atomique  $x$  de TaN pour l'alliage de  $Ta_xM_{1-x}N$  ( $M=Ti, V, Zr$  et Nb). . . . . 96

IV-25 L'évolution du bulk modulus  $B$  en fonction de la fraction atomique  $x$  de TaN pour l'alliage de  $Ta_xM_{1-x}N$  ( $M=Ti, V, Zr$  et Nb). . . . . 97

IV-26 L'évolution de la constante élastique  $\langle C_{44} \rangle$  en fonction de la fraction atomique  $x$  de TaN pour l'alliage de  $Ta_xM_{1-x}N$  ( $M=Ti, V, Zr$  et Nb). . . . . 98

IV-27 Le module d'Young en fonction de la fraction atomique  $x$  de TaN pour les alliages  $Ta_xM_{1-x}N$  ( $M=Ti, V, Zr$  et Nb). . . . . 98

IV-28 Le coefficient de Poisson en fonction de la fraction atomique  $x$  de TaN pour les alliages  $Ta_xM_{1-x}N$  ( $M=Ti, V, Zr$  et Nb). . . . . 99

IV-29 Schéma de la fragilité et la ductilité pour les alliages  $Ta_xM_{1-x}N$  ( $M=Ti, V, Zr$  et Nb) 99

IV-30 L'évolution de paramètres de réseau en fonction de la fraction atomique  $x$  de TiN pour l'alliage de  $Ti_xTa_{1-x}N$  et  $Ti_xNb_{1-x}N$ . . . . . 100

IV-31 L'énergie libre de mélange de Gibbs en fonction de  $x$  de TiN pour les alliages  $Ti_xTa_{1-x}N$  et  $Ti_xNb_{1-x}N$  calculé en utilisant le GGA avec le SC. . . . . 101

IV-32 L'évolution de la constante élastique  $\langle C_{11} \rangle$  en fonction de la fraction atomique  $x$  de TiN pour l'alliage de  $Ti_xTa_{1-x}N$  et  $Ti_xNb_{1-x}N$  . . . . . 102

IV-33 L'évolution de la constante élastique  $\langle C_{12} \rangle$  en fonction de la fraction atomique  $x$  de TiN pour l'alliage de  $Ti_xTa_{1-x}N$  et  $Ti_xNb_{1-x}N$  . . . . . 102

IV-34 L'évolution du bulk modulus  $B$  en fonction de la fraction atomique  $x$  de TaN pour l'alliage de  $Ti_xTa_{1-x}N$  et  $Ti_xNb_{1-x}N$  . . . . . 103

IV-35 L'évolution de la constante élastique  $\langle C_{44} \rangle$  en fonction de la fraction atomique  $x$  de TiN pour les alliages  $Ti_xTa_{1-x}N$  et  $Ti_xNb_{1-x}N$  . . . . . 103

IV-36 Le module d'Young en fonction de la fraction atomique  $x$  de TaN pour l'alliage  $Ti_xTa_{1-x}N$  et  $Ti_xNb_{1-x}N$  . . . . . 104

IV-37	<i>Le coefficient de Poisson <math>\nu</math> en fonction de la fraction atomique <math>x</math> de TaN pour les alliages <math>Ti_xTa_{1-x}N</math> et <math>Ti_xNb_{1-x}N</math> .....</i>	104
IV-38	<i>Schéma de la fragilité et la ductilité pour les alliages <math>Ti_xNb_{1-x}N</math> et <math>Ti_xTa_{1-x}N</math>.....</i>	105

## **Liste des tableaux**

I-1	<i>Des valeurs de Températures de fusion et Micro-dureté pour quelques éléments des nitrures des métaux de transition. ....</i>	4
I-2	<i>paramètres de maille expérimentaux et calculés pour TaN, TiN, NbN, ZrN et VN).....</i>	5
I-3	<i>Constantes élastiques expérimentaux et calculés pour TaN, TiN, NbN, ZrN et 11 VN.....</i>	
I-4	<i>Module d'élasticité isostatique (bulk modulus) expérimentaux et calculés pour NMT (TaN, TiN, NbN, ZrN et VN ) .....</i>	12
I-5	<i>Paramètres de maille expérimentale et calculés pour <math>Ti_{1-x}Zr_xN</math> en fonction de <math>x</math>.....</i>	14
II-1	<i>Les coefficients de Zener pour les éléments (Al, Fe, W, Ar, I et Se).....</i>	23
IV-1	<i>Les paramètres de réseau <math>a_0</math>, les constantes élastiques <math>C_{11}</math>, <math>C_{12}</math> et <math>C_{44}</math> (en GPa) calculées pour un monocristalline et le Bulk module <math>B</math>, le module de Young <math>E</math>, Le module de cisaillement <math>G</math> et (GPa) calculés pour des alliages <math>Ti_xTa_{1-x}N</math>.....</i>	75
IV-2	<i>La vitesse de l'onde longitudinale(<math>V_L</math>), l'onde transversale(<math>V_T</math>), les ondes de surface de Rayleigh(<math>V_R</math>) et les constantes élastiques <math>C_{33}</math> et <math>C_{44}</math> expérimentales de l'alliage <math>Ti_xTa_{1-x}N</math>.....</i>	91
IV-3	<i>Les constantes élastiques <math>C_{11}</math>, <math>C_{12}</math> et <math>C_{44}</math> (en GPa) calculées pour un monocristalline en fonction de la fraction atomique <math>x</math> de TaN pour les alliages <math>Ti_xTa_{1-x}N</math>, et <math>Ti_xNb_{1-x}N</math>.....</i>	95
IV-4	<i>Les constantes élastiques <math>C_{11}</math>, <math>C_{12}</math> et <math>C_{44}</math> (en GPa) calculées pour un monocristalline en fonction de la fraction atomique <math>x</math> de TaN pour les alliages <math>Ti_xTa_{1-x}N</math>, et <math>Ti_xNb_{1-x}N</math>.....</i>	101

# Liste des abréviations

<i>APW</i>	<i>Augmented Plane Wave (method)</i>
<i>CPA</i>	<i>Coherent Potential Approximation</i>
<i>DFT</i>	<i>Density Functional Theory</i>
<i>DOS</i>	<i>Density Of States</i>
<i>EMTO</i>	<i>Exact Muffin-Tin Orbitals (method)</i>
<i>ETB</i>	<i>Empirical Tight Binding</i>
<i>FCD</i>	<i>Full Charge Density</i>
<i>GGA</i>	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
<i>HF</i>	<i>Hartree-Fock</i>
<i>KKR</i>	<i>Korringa-Kohn-Rostoker</i>
<i>LAPW</i>	<i>Linearized Augmented Plane Wave (method)</i>
<i>LCAO</i>	<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i>
<i>LDA</i>	<i>Local Density Approximation</i>
<i>LMTO</i>	<i>Linear Muffin-Tin Orbital</i>
<i>OOMT</i>	<i>Optimized Overlapping Muffin-Tin</i>
<i>PAW</i>	<i>Projected Augmented Waves</i>
<i>PBE</i>	<i>Perdew-Burke-Ernzerhof</i>
<i>PP</i>	<i>PseudoPotential</i>
<i>SC</i>	<i>SuperCell</i>
<i>SCF</i>	<i>Self Consistent Field</i>
<i>SQS</i>	<i>Special Quasirandom Structure</i>
<i>TMN</i>	<i>Transition Metal Nitrides</i>
<i>VCA</i>	<i>Virtual-Crystal Approximation</i>

# *Introduction générale*

### *Introduction générale*

Depuis cette dernière décennie, une grande quantité d'études expérimentales et théoriques ont été consacrées à l'étude des couches minces de nitrure des métaux de transition :  $XN$  (où  $X=Ti, Zr, Hf, Nb, Ta \dots$ ). Ils forment une structure cubique de type « $NaCl$ » lorsque le métal de transition appartient au groupe  $IVb$  ou  $Vb$  du tableau périodique. À l'échelle nanométrique, ils peuvent présenter de manière plus ou moins prononcée, un mélange des trois types de liaison interatomique: métallique, ionique ou covalente. Cette combinaison inhabituelle de ces interactions électroniques se manifeste dans leurs propriétés macroscopiques, par exemple mécanique (élasticité, solidité, ductilité,...). L'ajout d'un deuxième élément de métal de transition appartenant au même groupe forme habituellement une solution solide ternaire. Quelques exemples de ces solutions solides ternaires sont :  $TiZrN$ ,  $NbTiN$ ,  $TiMgN$ ,  $CrAlN$ .... Ces solutions solides ternaires de nitrure ont un grand nombre de propriétés dont la dureté, une température de fusion, une résistance à la corrosion, ... qui dépendent de la nature et de la concentration du 3<sup>e</sup> élément additionnel. Cette ingénierie du choix de l'élément chimique et de sa concentration doit permettre l'optimisation et le contrôle des propriétés de ces matériaux. La compréhension de ces effets est essentielle pour permettre le choix des matériaux et de leur composition en vue d'applications industrielles dans les domaines des traitements de surface.

Il est assez bien admis que la dureté et les modules élastiques peuvent être utilisés pour évaluer qualitativement l'efficacité d'autres propriétés mécaniques des matériaux comme la solidité ou la ductilité. Pour comprendre l'amélioration des propriétés mécaniques, on peut ainsi se contenter de réaliser des calculs théoriques des propriétés élastiques qui peuvent fournir les informations indispensables à l'identification des processus microscopiques qui conduisent à l'optimisation des matériaux de revêtement en relation avec les propriétés recherchées.

L'objet de cette thèse est d'investir théoriquement et expérimentalement les propriétés mécaniques et électroniques des nitrures de quelques métaux de transition et leurs alliages. Cette étude théorique est basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité ( $DFT$ , sigle pour Density Functional Theory). L'étude expérimentale est accomplie à l'aide de la spectroscopie Brillouin.

La *DFT*, ayant été élaborée par Hohenberg et Kohn puis Kohn et Sham dans les années 60, a connue 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 l'*EMTO*, 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. Ainsi on peut traiter les alliages soit en utilisant la supercellule ou on fait recours à des approches théoriques des milieux effectifs telle que le *VCA* (Virtual Crystal Approximation) pour l'*ABINIT* et le *CPA* (Coherent Potential Approximation) pour l'*EMTO*.

Une fois l'outil théorique est présenté, les propriétés mécaniques des *NMT* seront étudiées, d'où la répartition de la thèse sur 4 chapitres :

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à l'état de l'art et la bibliographie des nitrures des métaux de transition. Dans le deuxième chapitre, on exposera en première partie, les définitions théorique des constantes élastiques tandis que dans la deuxième partie on traitera le passage d'un milieu mono- à poly-cristallin. Finalement on citera une technique expérimentale (la spectroscopie Brillouin), qui nous a permet de mesurer les constantes élastiques de quelque nitrures de métaux de transition, faite au sein de Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (*LSPM*) à l'université de paris13.

Dans le troisième chapitre, le problème de la structure électronique est abordé en allant de l'équation de Schrödinger de système à plusieurs particule au 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*, *ABINIT* et *EMTO*, font aussi l'objet de ce chapitre.

Les résultats théoriques de la structure électronique et des propriétés mécaniques des nitrures de métaux de transition et leurs alliages sont présentés dans le quatrième chapitre. On montrera le lien entre les propriétés mécaniques et la structure électronique, et comment ces propriétés sont affectées par l'alliage et le désordre.

Finalement, nous conclurons sur les résultats théoriques des métaux de transition et leurs alliages présentés dans ce document et nous proposerons des perceptives de recherche dans le prolongement des travaux réalisés.

Chapitre

**1**

*Les nitrures binaires et ternaires.*

# Chapitre I

## *Les nitrures binaires et ternaires*

### **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 III<sub>B</sub>, IV<sub>B</sub>, V<sub>B</sub>, VII<sub>B</sub>, VIII<sub>B</sub>. Le remplissage progressif des couches d donne une grande stabilité chimique. Les nitrures de matériaux de transition (*TMN*) étudiés dans ce chapitre peuvent être simplement séparés en deux catégories:

- 1) les nitrures de métaux de transition binaire comme *TiN*, *TaN*, *NbN*, *VN* et *ZrN*.
- 2) les nitrures de métaux de transition ternaire comme *TiTaN*, *TaNbN*, *TaVN* et *TaZrN*.

Dans ces deux sections, chaque type de nitrure sera décrit en fonction de ses propriétés (y compris structurales, mécaniques, électriques) ainsi que de ses applications. Particulièrement, les propriétés fonctionnelles (mécaniques électriques) seront décrites en fonction de la structure de ces matériaux. Un des enjeux de ce travail est de faire une revue de l'ensemble de ces matériaux, comme nous le verrons dans le chapitre 4. Le but ultime est d'étudier l'ensemble des ternaires cités plus haut, une première étape sera de bien examiner les matériaux binaires, qui devront servir de référence.

### **I.2 Propriétés des nitrures des métaux de transition : les composés binaires**

Dans cette partie, le matériau de référence, celui qui a été le plus étudié, sera le nitrure de titane (*TiN*), aussi bien pour les propriétés électroniques que pour les propriétés mécaniques. Nous verrons aussi, que les données théoriques ou expérimentales sont très rares pour les autres composés.

### I.2.1 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 (voir le tableau I-1) [1-3] jusqu'aux métaux les plus durs après le diamant (*TiN*, *ZrN*, *TaN* [6]). Dans cette vaste gamme des propriétés on trouvera aussi ces propriétés optiques intéressantes où l'utilisation des Nitrures des métaux de transition tel que *TiN*, *ZrN* et *HfN*... dans les capteurs solaires à haute performance [6, 10]. En outre, quelque nitrure des métaux de transitions présentent aussi des propriétés magnétiques, comparables à celles des phases pures des métaux de transition, dus à leur organisation interne (*ZrN*, *HfN*, *VN*, *NbN*, *CrN*,...) [1, 7]. 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. Dans le cadre de cette thèse, on s'intéressera essentiellement aux propriétés mécaniques dictées par la structure électronique de quelque nitrure de métaux de transition.

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 varient d'un semi-conducteur [2-4] (tel que *GaN* utilisé dans des diodes électroluminescente) au supraconducteur (tel que *NbN* qui a une température critique élevée) passant par un bon conducteur (tel que de même, leur conductivité électrique est comparable à celle des métaux [1, 8-10]).

**Tableau I-1:** Des valeurs de Températures de fusion et Micro-dureté pour quelques éléments des nitrures des métaux de transition.

Elément	TiN	ZrN	HfN	VN	NbN	TaN
Température de fusion (K)	3320	3250	3600	2620	--	--
Micro-dureté (GPa)	17	15	15,9	5,7	11	32

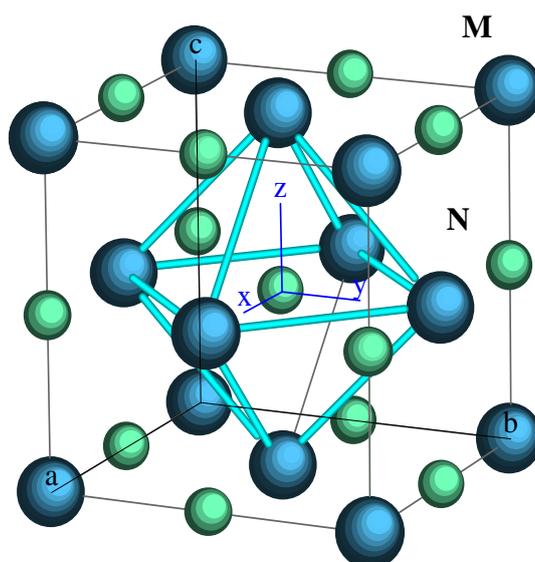
### I.2.2 Propriétés structurales

La plupart des nitrures des métaux de transition (comme notre cas :  $TaN$ ,  $TiN$ ,  $NbN$ ,  $ZrN$ ,  $VN$ ) cristallisent dans le système cubique à faces centrées ( $cf$ ), de type  $NaCl$  [13-22]. Son groupe spatial est  $Fm3m$  (225). Le tableau I-2 donne les paramètres de maille expérimentaux et calculés pour ces éléments. Dans la maille, les atomes de métal forment un réseau cubique à faces centrées, alors que les atomes d'azote sont localisés dans les interstices octaédriques (figure I-1).

**Tableau I-2 :** Paramètres de maille expérimentaux et calculés pour NMT ( $TaN$ ,  $TiN$ ,  $NbN$ ,  $ZrN$  et  $VN$ ).

		TiN	ZrN	VN	NbN	TaN
A (Å)	Expt.	4.244 [13]	4.566 [13]	4.134 [13]	4.391 [13]	4.385 [16]
		4.239 [14]	4.585 [14]	4.136 [14]	4.394 [14]	4.33 [14]
		4.240 [20]		4.141 [20]		
	Calc.	4.275 [15]	4.583 [15]	4.11 [15]	4.41 [15]	4.408 [15]
		4.260 [16a]	4.570 [16a]	4.120 [16a]	4.42 [16a]	4.42 [16a]
		4.180 [16b]	4.530 [16b]	4.060 [16b]	4.36 [16b]	4.37 [16b]
		4.180 [17]				
		4.160 [19]		4.030 [19]		4.395 [18]

Référence [16]: Calcule (a) GGA (b) LDA



**Figure I-1:** Structure cristalline de type  $NaCl$  de  $TiN$ .

### I.2.3 Propriétés électroniques.

Dans cette section, on décrit les résultats d'études théoriques de la structure électronique et propriétés des nitrures réfractaires et nous considérerons les composés avec des réseaux cristallins idéaux, sans défauts ou impuretés. La structure électronique dans des nitrures stœchiométrique sera discutée.

Les structures de bandes de quelques métaux de transition sont représentées sur la figure I.2. Le  $TiN$  [16,23] (Figure I-2a) peut être considéré comme un bon exemple de structure électronique de ces composés qui se cristallisent avec une structure  $B1$  ( $NaCl$ ). Les densités d'états totale et partielles des ces nitrures sont présentés sur la figure I-4 [26], on discute les  $DOS$  de  $TiN$ , qui le composé typique, illustrées dans la Figure I-3[25].

#### I.2.3.1 Structure de bandes.

Les diagrammes de bandes d'énergie des  $TiN$  stœchiométrique sont représentés sur la figure I-2a entre  $-18 eV$  et  $+14.0 eV$ ; le niveau de Fermi dans ce cas est pris égal à zéro. Les bandes d'énergie sont situées de part et d'autre du niveau de Fermi ( $E_F$ ). En dessous de  $E_F$  les bandes observées appartiennent à l'azote; la plus basse correspond aux états électroniques de type  $2s$  tandis que les autres correspondent aux états électroniques de type  $2p$ . Au dessus de  $E_F$ , cinq bandes sont observées; elles sont propres aux états électroniques de type «  $d$  » du Titane avec une faible contribution des états électroniques de type «  $p$  ». La bande la plus haute est celle des états électroniques de type  $4s$  du Titane; elle est repoussée vers les hautes énergies à cause de la répulsion qu'elle subit de la part de la bande  $2s$  de l'azote. On note, alors trois types de bandes:  $s$ ,  $p$  et  $d$ . Nous avons présenté le diagramme de bandes d'énergie du  $TiN$  pour connaître les propriétés électroniques des différents composés que nous avons étudiés.

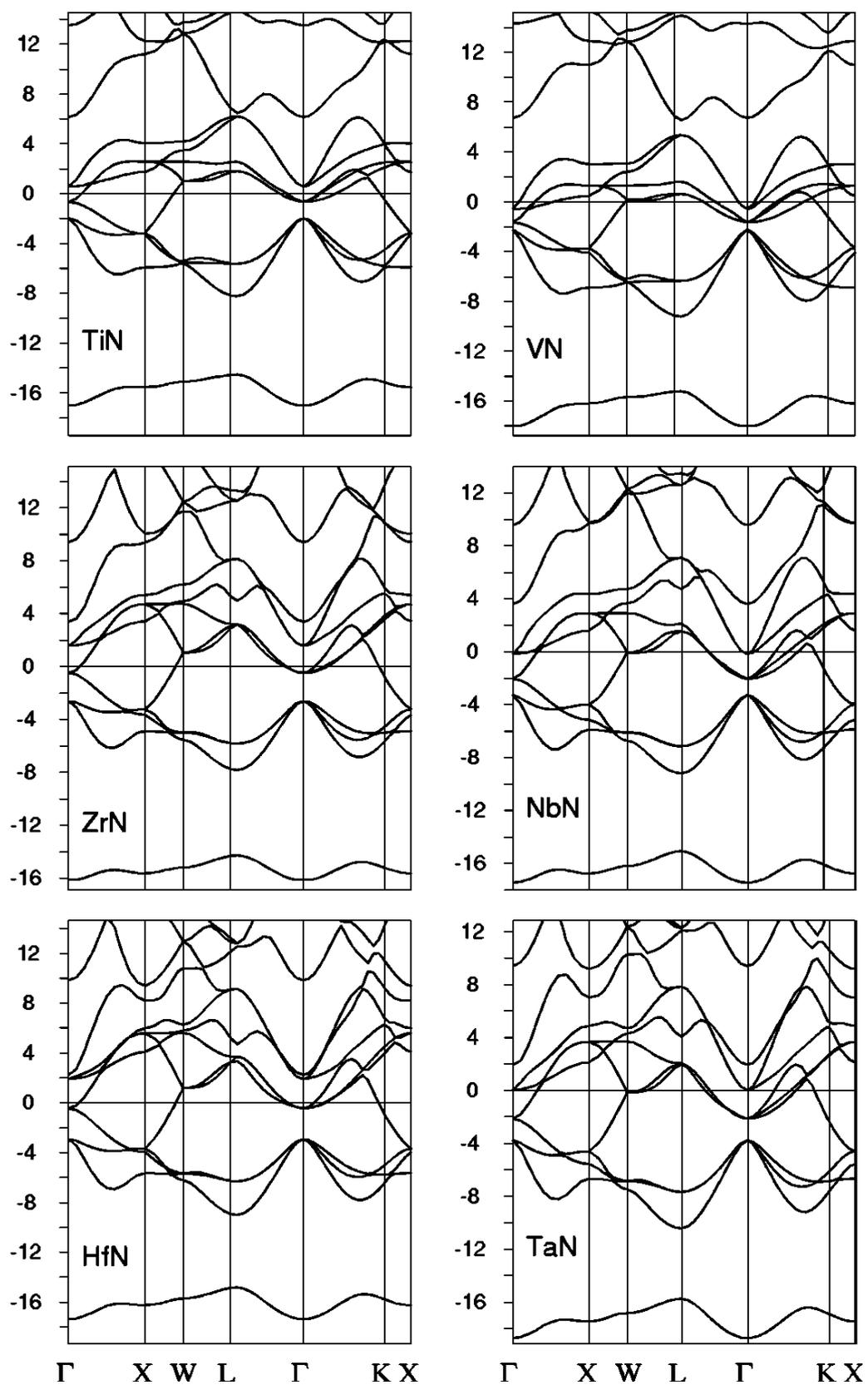


Figure I-2: Diagramme de bandes d'énergie pour (TaN, TiN, NbN, ZrN, VN et HfN) [16].

### I.2.3.2 Densité d'états.

Sur la figure I-3 sont représentées les densités d'états (DOS) totale et partielle de  $TiN$  stœchiométrique calculées par Z. Deridi et al. par la méthode APW (*Full-Potential*) [25]. Les courbes de densités d'états électroniques se distinguent par deux régions de part et d'autre du niveau de Fermi  $E_F$  ; elles sont représentées entre -20 et +10 eV.

La courbe de densité d'états (DOS) du composé stœchiométrique est dominée par trois structures [24]: la première centrée autour de -15 eV, en dessous de  $E_F$ , correspond aux états électroniques de type  $2s$  de l'azote ( $N2s$ ) en présence d'une faible densité d'états de type  $3d$  de Titane ( $Ti3d$ ) ; la deuxième, a deux sous structures centrées à environ -7 eV et -5 eV, correspond aux états électroniques de type «  $p$  » de l'azote, sa largeur est de 5.6 eV et s'étale entre -8.25 eV et -2.66 eV ; elle est fortement hybridée (hybridation  $N2p \rightarrow Ti3d$ ). Quand à la troisième, elle est en très grande majorité due aux états électroniques de type  $3d$  de  $Ti$  ; sa largeur est d'environ 14 eV et correspond aux états électroniques occupés ( $< E_F$ ) et inoccupés ( $> E_F$ ) et compte une densité d'états à  $E_F$  en majorité due aux électrons  $3d$  de  $Ti$  et une faible densité d'états électronique de type  $N2p$ . On remarque qu'au dessus de  $E_F$  existe une densité d'états non négligeable due aux états électroniques de type  $N2p$ .

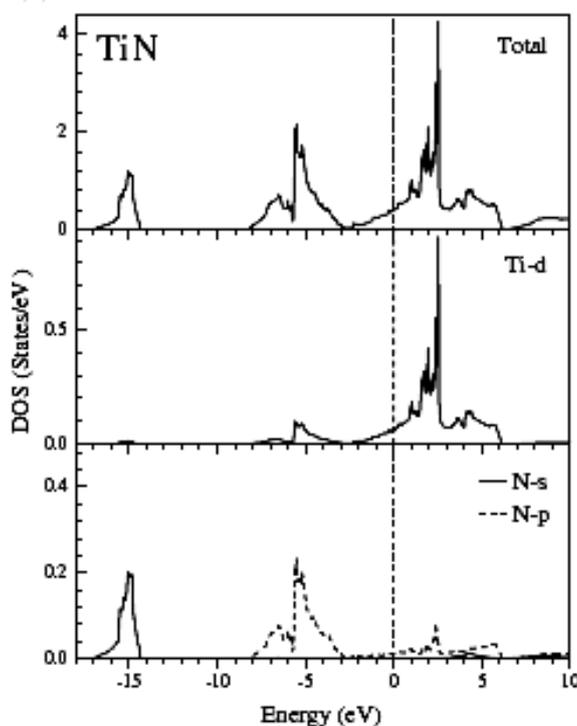


Figure I-3: Courbes de DOS totale et partielle des états pour  $TiN$  (le niveau de Fermi =0) [25].

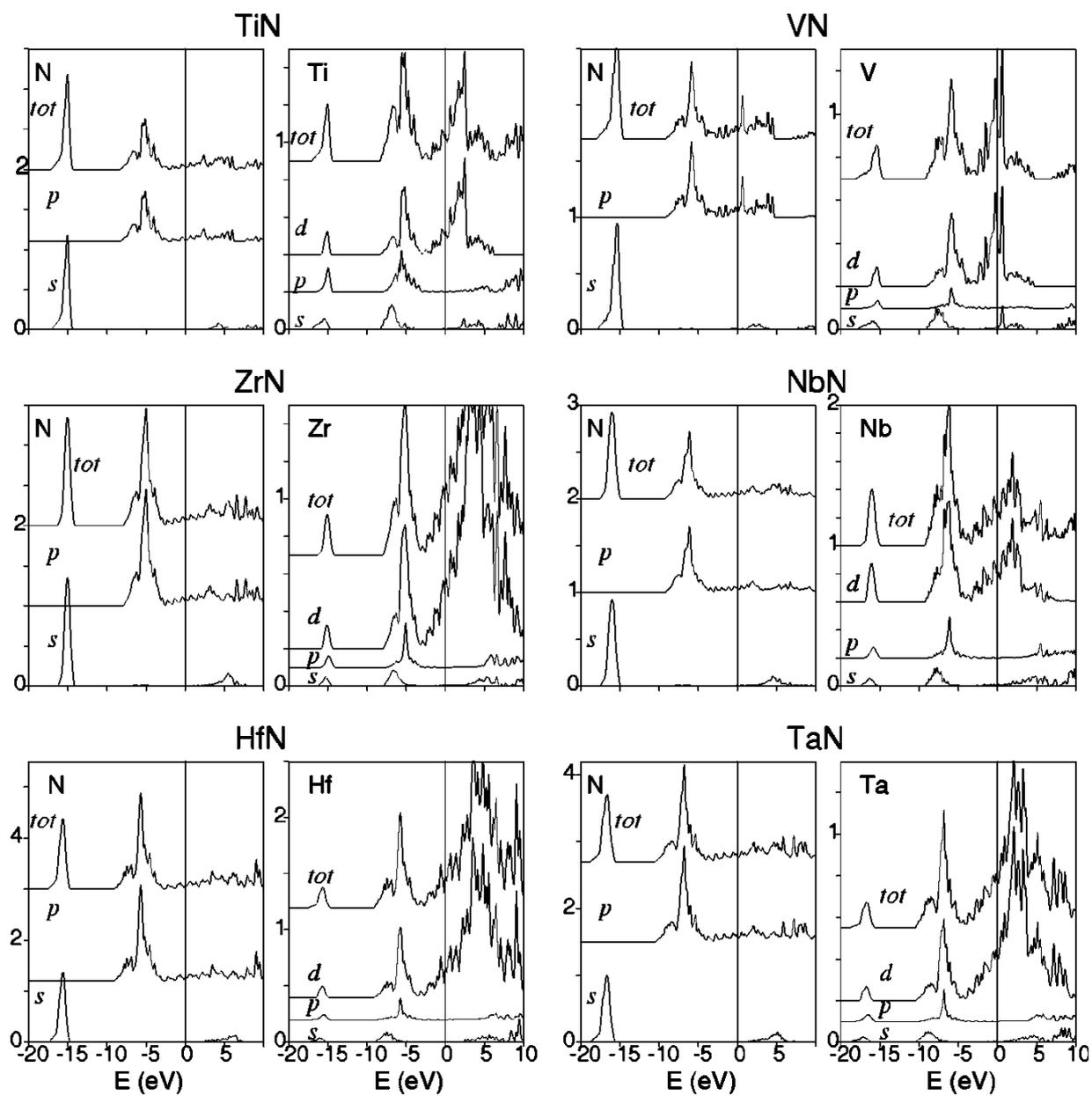


Figure I-4: Courbes de DOS totale et partielle des états pour (TaN, TiN, NbN, ZrN, VN et HfN) [16].

### I.2.4 Propriétés mécaniques et applications

Les revêtements à base de nitrures de métaux de transition (*Ti*, *Cr*, *V*, *Nb*...) élaborés par *PVD* présentent des propriétés mécaniques qui permettent divers type d'applications. En premier lieu, ils possèdent une très grande résistance à l'abrasion ce qui en font de très bons candidats pour des couches de protection d'outils et spécialement d'outils tranchants (*TiN* [26], *ZrN* [30-32], *TaN* [35-36]. Plus généralement, ils ont une vocation à être utilisés comme revêtements de protection (*TiN* [27], *ZrN* [33-34], *TaN*, *VN*, *NbN* [35-36], *CrN* [28-29]). 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. Les nitrures sont utilisés le plus souvent sous forme de particules. Dans certains cas, les nitrures sont utilisés en tant que matrice du composite (*TiN*, *TiB2*).

Concernant les propriétés élastiques de ces nitrures, un certain nombre de travaux théoriques ou expérimentaux ont été effectués. Particulièrement, le composé *TiN* a été largement étudié, et les résultats expérimentaux et théoriques sont en relative convergence. Cependant, pour les autres composés, certaines données sont plus rares voire manquent encore, comme le calcul théorique des  $C_{ij}$  pour le composé *VN*, ou leurs déterminations expérimentales pour le composé *TaN*. Globalement, comme le montre le tableau I-3 et I-4 ci-dessous, ces matériaux semblent tous être très rigides comme l'attestent, par exemple, les valeurs de  $C_{11}$ , allant de  $\sim 500$  *GPa* à  $\sim 700$  *GPa* suivant les composés et les sources de la littérature.

Tableau I-3 : Constantes élastiques expérimentaux et calculés pour TaN, TiN, NbN, ZrN et VN.

		TiN	ZrN	VN	NbN	TaN
<b>C11 (GPa)</b>	Expt.	625 [21]	471 [42] <sup>a</sup>	533 [21]	556 [21] 608 [42] <sup>a</sup>	
	Calc.	507 [40] 600 [38] <sup>a</sup> 704 [38] <sup>b</sup> 516 [39] 610 [40] <sup>a</sup> 735 [40] <sup>b</sup> 585 [41]	611 [43] <sup>b</sup> 616 [56]		739 [43] <sup>b</sup> 739 [46]	783 [46] 676 [44] <sup>a</sup> 887 [44] <sup>b</sup>
<b>C12 (GPa)</b>	Expt.	165 [21]	88 [42] <sup>a</sup>	135 [21]	152 [21] 134 [42] <sup>a</sup>	
	Calc.	96 [45] 120 [38] <sup>a</sup> 125 [38] <sup>b</sup> 129 [39] 100 [40] <sup>a</sup> 93 [40] <sup>b</sup> 137 [41]	117 [42] <sup>b</sup> 117 [46]  118 [41]		161 [42] <sup>b</sup> 161 [46]	167 [46] 154 [44] <sup>a</sup> 162 [44] <sup>b</sup>
<b>C44 (GPa)</b>	Expt.	163 [21]	138 [42] <sup>a</sup>	133 [21]	125 [21] 117 [42] <sup>a</sup>	
	Calc.	192 [43] 163 [45] 159 [38] <sup>a</sup> 168 [38] <sup>b</sup> 132 [39] 168 [40] <sup>a</sup> 250 [40] <sup>b</sup> 165 [41]	129 [42] <sup>b</sup> 130 [46]  120 [41]	149 [43]	142 [43]  76 [42] <sup>b</sup> 75 [46]	20 [46] 267 [44] <sup>a</sup> 356 [44] <sup>b</sup>

Référence [21]: Expérimentale

Référence [38]: Calcule (a) PW91 (b) LDA

Référence [39]: Calcule

Référence [40]: Calcule (a) GGA (b) LDA

Référence [41]: Calcule (GGA)

Référence [42]: (a) Expérimentale (b) Calcule

Référence [43]: Expérimentale

Référence [44]: Calcule (a) GGA (b) LDA

Référence [45]: Expérimentale

Référence [46]: Calcule

**Tableau I-4 :** Module d'élasticité isostatique (bulk modulus) expérimentaux et calculés pour NMT (TaN, TiN, NbN, ZrN et VN).

		TiN	ZrN	VN	NbN	TaN
<b>B (GPa)</b>	Expt.	288 [20]		233 [20]		329 [37]
	Calc.	318 [21]		268 [21]	287 [21]	
		264 [15]	250 [15]	313 [15]	309 [15]	329 [15]
		286 [16] <sup>a</sup>	264 [16] <sup>a</sup>	333 [16] <sup>a</sup>	317 [16] <sup>a</sup>	338 [16] <sup>a</sup>
		322 [16] <sup>b</sup>	292 [16] <sup>b</sup>	376 [16] <sup>b</sup>	354 [16] <sup>b</sup>	378 [16] <sup>b</sup>
		318 [17]				375 [18]
		278 [19]		282 [19]		
		272.5 [22]	257.80 [22]			
		280 [38] <sup>a</sup>				328 [44] <sup>a</sup>
		318 [38] <sup>b</sup>				404 [44] <sup>b</sup>
		261 [39]				
		287 [40]	258 [40]			

Référence [16]: Calcule (a) GGA (b) LDA

Référence [17]: Calcule (LDA)

Référence [18]: Calcule (GGA)

Référence [19]: Calcule (LDA)

Référence [20]: Expérimentale

Référence [21]: Expérimentale

Référence [22]: Calcule (GGA)

Référence [37]: Expérimentale

Référence [38]: Calcule (a) PW91 (b) LDA

Référence [39]: Calcule

Référence [40]: Calcule (GGA)

Référence [41]: Calcule (a) GGA (b) LDA

### I.3. Propriétés des nitrures des métaux de transition: les composés ternaires

Nous avons pour l'instant fait un état de l'art sur les propriétés des alliages binaires, qui constitueront pour ce travail les références, avant de s'intéresser aux alliages ternaires. Nous verrons que la bibliographie est moins fournie sur ces derniers, notamment en ce qui concerne les propriétés dynamiques du réseau et les propriétés électroniques. Dans cette partie, nous allons faire un bilan des travaux existant sur les propriétés structurales et mécaniques des alliages ternaires auxquels nous nous intéressons, puis nous discuterons rapidement des applications.

#### I.3.1 Propriétés structurales

Dans les composés de type  $\text{TM}(x)\text{Me}(1-x)\text{N}$ , on observe dans la littérature une structuration de type NaCl pour les composés TiZrN, TiNbN, TiHfN et TiTaN. Généralement, il a été observé une évolution linéaire du paramètre de maille en fonction de la concentration  $x$  (Voire le tableau I.5). A titre d'exemple, nous avons référencé les paramètres de maille de l'alliage TiZrN pour différents travaux [47-51] et pour différentes concentrations  $x$ , cet alliage étant un des plus étudiés de cette famille. Les différentes sources donnent une évolution similaire du paramètre de maille. De plus, les valeurs limites à  $x=0$  et  $x=1$  sont concordantes avec les valeurs trouvées généralement pour les binaires correspondants (TiN et ZrN). Cependant, la plupart des travaux référencés font états de valeurs déterminées expérimentalement, leurs évaluations par méthodes de calcul sont beaucoup très rares. Par ailleurs, les textures cristallographiques généralement observées pour ces composés sont un mélange de fibre  $\{111\}$  et  $\{100\}$ , dépendant de manière complexe des conditions de dépôt et de la stœchiométrie.

#### I.3.2 Propriétés mécaniques et applications

Concernant les propriétés élastiques, on peut citer un article récent de T. Chihi *et al* [50], portant sur des calculs *ab initio* avec le logiciel CASTEP (approximation GGA). Ces derniers observent une légère évolution des constantes élastiques en fonction de  $x$ . Par exemple, ces derniers trouvent une décroissance du Bulk modulus de 272 GPa à 258 GPa. Notons que Hoerling A. et al [47]. Trouvent également une décroissance un peu plus importante, avec globalement des valeurs de Bulk modulus plus grande (10 à 30 GPa suivant la composition). Ces derniers utilisent un potentiel de type FP-LMTO avec l'approximation LDA. Ceci montre bien que la méthode de calcul est très influente sur le résultat que l'on peut obtenir en termes de constantes élastiques.

Tableau I.5 : Paramètres de maille expérimentaux et calculés pour  $Ti_{1-x}Zr_xN$  en fonction de  $x$ 

Ref [47]	Concentration de Zr	0.18	0.33	0.39	0.53	0.75	0.90		
	$a_0$ (Å°)	4.29	4.36	4.37	4.43	4.51	4.54		
Ref [48]	Concentration de Zr	0		0.4		0.6	0.8	1.0	
	$a_0$ (Å°)	4.23		4.44		4.49	4.57	4.58	
Ref [49]	Concentration de Zr	0	0.25		0.5		0.75	1	
	$a_0$ (Å°)	4.271	4.385		4.478		4.553	4.615	
Ref [50]	Concentration de Zr	0	0.33	0.42	0.55	0.66	0.74	0.8	1
	$a_0$ (Å°)	4.296	4.388	4.427	4.474	4.512	4.538	4.549	4.645
	$a_0$ (Å°)	4.264	4.360	4.016	4.450	4.493	4.516	4.535	4.612
Ref [51]	Concentration de Zr	0		0.4		0.6	0.7	0.8	1
	$a_0$ (Å°)	4.292		4.380		4.520		4.583	4.609
	$a_0$ (Å°)	4.257		4.403			4.550		4.623

**Bibliographie.**

1. Gillan, E.G. and R.B. Kaner, *Inorg. Chem.* **33**, 5693 (1994)
2. Dwilinski R., Wysmolek A., Baranowski J., Kaminska M., Doradzinski R., Garczynski J., Sierzputowski L., Jacobs H., *Act. Phys. Polonica A.* **88 (5)** 833 (1995)
3. Dwilinski R., Doradzinski R., Garczynski J., Sierzputowski L. Baranowski J.M., Doradzinski R., *Mater. Sci. Eng. B.* **50**, 46 (1997)
4. Collado, C., G. Demazeau, B. Berdeu, A. Largeteau, J.-C. Garcia, J.-L. Guyaux, J. Massies, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC – Chemistry*, **2**, 483 (1999).
5. Hirao, K., Y. Miyamoto, M. Koizumi, *Advances in ceramics*, 289 (1987).
6. C. Troadec, R. Fillit, P. Goeuriot, P. Verdier, Y. Laurent, J. Vicens, G. Boitier, J. L. Chermant and B. L. Mordike, *Materials Science Forum*, **217-222**, 1877 (1996).
7. Graziani, T., C. Melandri, A. Bellosi, *J. Hard Mater.* **4**, 29 (1993).
8. 9. M. D. Aguas, A. M. Nartowski, I. P. Parkin, M. MacKenzie, A. J. Craven. *J. Mater. Chem.* **8**, 1875 (1998).
9. Iwama, S., K. Hayakawa, and T. Arizumi, *J. Cryst. Growth*, **66**, 189 (1984).
10. Fitzmaurice J.C., A.L. Hector, I.P. Parkin, *J. chem. society dalton trans.* 2435 (1993).
11. Wolfenden, A., C.M. Miller, and M.G. Hebsur, *J. Mater. Sci. Lett.* **17**, 1861 (1998).
12. Ribbing, C.G. and A. Roos, *SPIE.* **3133**, 148 (1997).
13. A.I. Gusev, A. A. Rempel, A. J. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds, Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Springer (2001).
14. P. Villars and L. D. Calvet, *Pearson's A Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, American Society for Metals, Metals Park, OH, (1985).
15. E. I. Isaev et al, *J. Appl. Phys.* **101**, 123519 (2007)
16. C. Stampfl, W. Mannstadt, R. Asahi and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B.* **63** 155106 (2001).
17. A. Zaoui, B. Bouhafs, P. Ruterana, *Mater. Chem. Phys.* **91**, 108 (2005).
18. Erjun Zhao, Zhijian Wu, *J. Phys. Chem. Solids*, **49(7)**, 841 (1988).
19. Poonam Ojha, Bipul Rakshit, G Pagare and Sankar P. Sanyal, *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, **46**, 375 (2008).
20. V. P. Zhukov, V. A. Gubanov, O. Jepsen, N. E. Christensen, and O. K. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* **49**, 841 (1988).

21. J. O. Kim, J. D. Achenbach, P. B. Mirkarimi, M. Shinn, and S. A. Barnett, *J. Appl. Phys.* **72**, 1805 (1992).
22. T. Chihi, S. Boucetta and D. Maouche, *ACTA Physica Polonica A* **116(6)**, 1085 (2009).
23. A Neckel, P Rastl, R Eibler, P Weinberger and K Schwarz, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **9** (1975) 579
24. M. Benhamida, A. Meddour, S. Zerkot, S. Achour, *Journal of Molecular Structure*, **777** (1-3), 41-44 (2006)
25. Z. Dridi, B. Bouhafis, P. Ruterana et H. Aourag, *J. Phy. Cond. Mat.* **14**, 10237 (2002).
26. F. Yongqing, D. Hejun, Z. Sam, *Surface and Coating Technology*, **167**, 129 (2003).
27. Carvalho S., Rebouta L., Cavaliero A., Rocha L., Gomez J., Alves E., *Thin Solid Films*, **398**, 391 (2001).
28. Yang Q., Seo D. Y., Zhao L. R., Zeng X. T., *Surface and Coatings Technology*, **188-189**, 168 (2004).
29. Ding X. Z., Zeng X. T., *Surface and Coatings Technology*, **200**, 1372 (2005).
30. Budke E., Krempel-Hesse J., Maidhof H., Schussler H., *Surface and Coatings Technology*, **112**, 108 (1999).
31. Jonhson P. C., Randhawa H., *Surface and Coatings Technology*, **33**, 53 (1987).
32. Van Leaven L., Alias M. N., Brown R., *Sur. and Coatings Technology*, **53**, 25 (1992).
33. Probst J., Gbureck U., Thull R., *Surface and Coatings Technology*, **148**, 226 (2001).
34. Holleck H., *Surface and Coatings Technology*, **36**, 151 (1988).
35. R. Buhl, H. K. Pulker and E. Moll, *Thin Solid Films*, **80**, 265 (1981).
36. Sundgren J. E., *Thin Solid Films*, **128**, 21 (1985).
37. X. Chen, V. V. Struzhkin, S. Kung, H.-K. Mao, R. J. Hemley, A. N. Cristensen, *Phys. Rev. B* **70**, 014501 (2004).
38. M. Marlo et V. Milman, *Phys. Rev. B* **62**, 2899 (2000).
39. M. Zhang et J. He, *Surf. Coat. Technol.* **142-144**, 125 (2001).
40. R. Ahuja, O. Eriksson, J. M. Wills and B. Johansson , *Phys. Rev. B* **53**, 3072 (1996) .
41. S. Nagao, K. Nordlund and R. Nowak, *Phys. Rev. B* **73**, 144113 (2006).
42. X.-J. Chen, V.V. Struzhkin, Z. Wu, M. Somayazulu, J. Qian, S. Kung, A.N. Christensen, Y. Zhao, R.E. Cohen, H.-K. Mao and R.J. Hemley. *PNAS*, **102**, 3198 (2005).
43. P.B. Mirkarimi, M. Shinn, S.A. Barnett, S. Kumar; M. Grimsditch. *J. Appl. Phys.* **71**, 4955 (1992).

44. M. Sahnoun, C. Daul, M. Driz, J.C. Parlebas, C. Demangeat. *Comput. Mater. Sci.* **33**, 175 (2005).
45. W.J. Meng and G.L. Eesley. *Thin Solid Films*, **271**, 108 (1995).
46. Zhigang Wu, Xiao-Jia Chen, Viktor V. Struzhkin, Ronald E. Cohen, *Phys. Rev. B* **71**, 214103 (2005).
47. A. Hoerling, J. Sjöln, H. Willmann, T. Larsson, M. Odén, L. Hultman, *Thin Solid Films* **516**, 6421(2008).
48. Hiroyuki Hasegawa, Ayako Kimura, Tetsuya Suzuki, *Surface and Coatings Technology* **132**, 76 (2000).
49. P. Jin, S. Nakao, S. Tanemura, S. Maruno, *Thin Solid Films* **271**, 19 (1995).
50. T. Chihi, S. Boucetta and D. Maouche, *ACTA Physica Polonica A* **116**(6), 1085 (2009).
51. L.A. Donohue, J. Cawley, J.S. Brooks, *Sur. and Coatings Technology* **72**, 128 (1995).

Chapitre

2

*Rappels sur  
les Propriétés mécaniques.*

## *Chapitre II*

### *Rappels sur les Propriétés mécaniques*

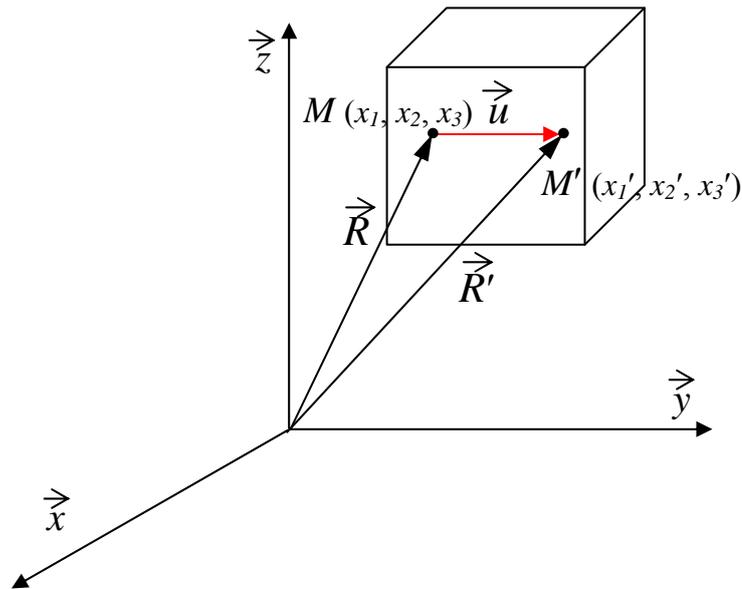
#### **II.1.1. Introduction.**

L'élasticité d'un milieu est sa capacité de regagner sa forme initiale après la suppression de la contrainte appliquée. Elle permet de relier les déformations aux contraintes appliquées. Ces déformations doivent être réversibles et donc linéairement proportionnelles aux forces exercées. Les coefficients de proportionnalité nous donnent les constantes élastiques qui seront l'objectif principal de cette thèse. Dans cette section, on exposera brièvement un rappel sur l'élasticité et les propriétés mécaniques associées d'un milieu cristallin. Pour cela on divise ce chapitre sur trois parties : la première sera consacrée à l'aspect théorique de l'élasticité d'un milieu monocristallin, tandis que dans la deuxième partie on traitera le passage d'un milieu mono à polycristallin. Finalement on citera une technique expérimentale qui permet de mesurer les constantes élastiques.

## II.2. Rappels sur l'élasticité.

### II.2.1 Le tenseur de déformation

On considère un corps qui se déforme (Fig. II-1) : le point M se déplace en M' au cours de la déformation. Soit  $\vec{R}$  le vecteur position du point M



**Figure II-1** : Axes de coordonnées pour la description d'un état déformé élastique.

$$\vec{R} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \rightarrow \vec{R}' \begin{pmatrix} x_1' \\ x_2' \\ x_3' \end{pmatrix} \quad (\text{II-1})$$

On définit le vecteur déplacement :  $\vec{u} = \vec{R}' - \vec{R}$

$$\vec{u} \begin{pmatrix} u_1 = x_1' - x_1 \\ u_2 = x_2' - x_2 \\ u_3 = x_3' - x_3 \end{pmatrix} \quad (\text{II-2})$$

Comment décrire les allongements du matériau ? Soient 2 points  $A$  et  $B$  voisins qui se déplacent en  $A'$  et  $B'$  respectivement au cours de la transformation (Fig. II-1). On a :

$$\overline{OA} \begin{pmatrix} x_{1A} \\ x_{2A} \\ x_{3A} \end{pmatrix}, \overline{OB} \begin{pmatrix} x_{1B} \\ x_{2B} \\ x_{3B} \end{pmatrix} \rightarrow \overline{OA'} \begin{pmatrix} x'_{1A} \\ x'_{2A} \\ x'_{3A} \end{pmatrix}, \overline{OB'} \begin{pmatrix} x'_{1B} \\ x'_{2B} \\ x'_{3B} \end{pmatrix} \quad (\text{II-3})$$

$$\overline{AB} = \overline{OB} - \overline{OA} \rightarrow \overline{A'B'} = \overline{OB'} - \overline{OA'} \quad (\text{II-4})$$

$$\overline{AB} \begin{pmatrix} dx_1 = x_{1B} - x_{1A} \\ dx_2 = x_{2B} - x_{2A} \\ dx_3 = x_{3B} - x_{3A} \end{pmatrix} \rightarrow \overline{A'B'} \begin{pmatrix} dx'_1 = x'_{1B} - x'_{1A} \\ dx'_2 = x'_{2B} - x'_{2A} \\ dx'_3 = x'_{3B} - x'_{3A} \end{pmatrix} \quad (\text{II-5})$$

Avec :  $dx'_i = x'_{iB} - x'_{iA} = (x_{iB} + u_{iB}) - (x_{iA} + u_{iA}) = dx_i + du_i$

$$\|\overline{AB}\| = dl \rightarrow \|\overline{A'B'}\| = dl' \quad (\text{II-6})$$

$$dl'^2 = \sum_i dx_i'^2 = \sum_i (dx_i + du_i)^2 = \sum_i dx_i^2 + du_i^2 + 2dx_i du_i \quad (\text{II-7a})$$

$$dl'^2 = dl^2 + \sum_i du_i^2 + 2\sum_i dx_i du_i \quad (\text{II-7b})$$

Ou  $du_i = \frac{\partial u_i}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial u_i}{\partial x_2} dx_2 + \frac{\partial u_i}{\partial x_3} dx_3 = \sum_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_k$

$$dl'^2 = dl^2 + \sum_i \left( \sum_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_k \right)^2 + 2\sum_i \sum_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_i dx_k$$

$$dl'^2 = dl^2 + \sum_i \left( \sum_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_k \right) \left( \sum_l \frac{\partial u_i}{\partial x_l} dx_l \right) + \sum_i \sum_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_i dx_k + \sum_i \sum_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_i dx_k$$

$$dl'^2 = dl^2 + \sum_i \sum_k \sum_l \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \frac{\partial u_i}{\partial x_l} dx_k dx_l + \sum_i \sum_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_i dx_k + \sum_k \sum_i \frac{\partial u_k}{\partial x_i} dx_i dx_k$$

$$dl'^2 = dl^2 + \sum_l \sum_k \sum_i \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \frac{\partial u_l}{\partial x_i} dx_k dx_i + \sum_i \sum_k \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) dx_i dx_k \quad (\text{II-8})$$

On définit :

$$\varepsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \sum_l \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \frac{\partial u_l}{\partial x_i} \right) = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) + \left( \sum_l \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \frac{\partial u_l}{\partial x_i} \right) \right] \quad (\text{II-9})$$

$$dl'^2 = dl^2 + \sum_{i,k} 2\varepsilon_{ik} dx_i dx_k \quad (\text{II-10})$$

Les  $\varepsilon_{ik}$  sont les composantes d'un tenseur d'ordre 2 : le tenseur des déformations :

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

Pour les petites déformations, on néglige le terme d'ordre 2 :  $\frac{\partial u_l}{\partial x_k} \frac{\partial u_l}{\partial x_i}$

$$\varepsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) \quad (\text{II-12})$$

### II.2.2. Les contraintes.

Considérons maintenant un cube dont les arêtes sont portées par les vecteurs de référence d'un système de coordonnées orthonormé (figure II-2). Il est alors possible de donner une signification plus "physique" aux différentes composantes du tenseur des contraintes.

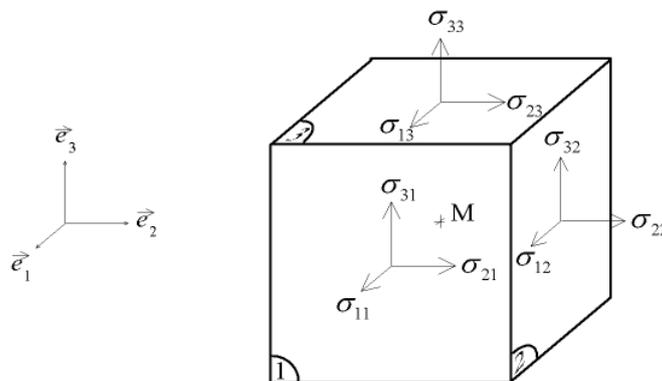


Figure II-2 : Contraintes s'appliquant sur les facettes d'un cube

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

En effet,  $\sigma_{xx}$  représente la contrainte normale appliquée au solide dans la direction  $\vec{x}$ , tandis que  $\sigma_{xy}$  et  $\sigma_{xz}$  sont les composantes de la contrainte tangentielle agissant sur cette même facette. D'une façon plus générale, on voit donc que les composantes  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$  et  $\sigma_{zz}$  sont des contraintes normales tandis que les autres sont des contraintes tangentielles.

### II.2.3. Les constants élastiques

Lorsqu'un solide cristallin est soumis à une contrainte ( $\sigma$ ), la déformation qu'il subit est proportionnelle à cette contrainte, tant que la déformation reste faible  $\left( \varepsilon = \frac{\Delta l}{l} < 10^{-4} \right)$

C'est la loi de Hooke :

$$\sigma = C \cdot \varepsilon \quad (\text{II-14a})$$

La constante C est équivalente à la raideur d'un ressort et s'appelle la constante élastique.

Lorsqu'on considère un solide à trois dimensions, la loi de Hooke généralisée s'écrit :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{II-14b})$$

$C_{ijkl}$  est un tenseur d'ordre 4 qui a 81 éléments.

#### II.2.3.1. Notation de Voigt

$\varepsilon$  et  $\sigma$  étant des matrices symétriques, on peut réduire leur représentation à un vecteur de dimension 6. Le changement de représentation s'applique aussi à la matrice des constantes élastiques. La première paire d'indices correspond à l'indice de  $\sigma$  et la deuxième paire correspond à l'indice de  $\varepsilon$  :  $C_{ijkl} \rightarrow C_{IJ}$  Avec  $ij \rightarrow I$  et  $ik \rightarrow J$ . La relation entre la contrainte et déformation s'écrit :

$$\sigma_I = C_{IJ} \varepsilon_J \quad (\text{II-15})$$

On peut alors écrire sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (\text{II-16})$$

Le nombre totale de constante élastiques est 36, ce nombre se réduit selon la symétrie du cristal, si le cristal possède une symétrie triclinique, par exemple, le nombre total de constante élastiques est égal à 21, pour un cristal cubique le nombre de constantes élastique est égal a 3,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  les autres composantes sont nulles, la matrice des constantes élastiques s'écrit; dans ce cas :

$$\underline{\underline{C}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{II-17})$$

Avec  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  les 3 composantes indépendantes non nulles.

Connaissant ces 3 constantes, on peut définir l'anisotropie du monocristal, défini par le coefficient de Zener  $A=2C_{44}/(C_{11}-C_{12})$ . Ce coefficient est égal à 1 dans le cas d'un cristal isotrope (tungstène).

**Tableau II-1 :** Les coefficients de Zener pour les éléments (Al, Fe, W, Ar, I et Se)

Matériau	Al	Fe	W	Ar	I	Se
Coefficient de Zener	1.215 [52]	2.346 [52]	1 [52]	2.92 [53]	12.34 [53]	7.12 [53]

### II.2.3.2. Module de Compressions et Compressibilité :

Soit une dilatation uniforme  $e_{xx} = e_{yy} = e_{zz} = \frac{1}{3}\delta$ , pour cette déformation, la densité d'énergie d'un cristal cubique est

$$U = \frac{1}{6}(C_{11} + 2C_{12})\delta^2 \quad (\text{II-18})$$

On définit le module de compression B par  $U = \frac{1}{2}B\delta^2$ , soit pour un cristal cubique

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{II-19})$$

La compressibilité  $K$  est définie par  $K = \frac{1}{B}$ , plus B augmente plus le matériau est peu compressible.

On définit le module de cisaillement  $C_s$  pour un cristal cubique par :

$$C_s = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (\text{II-20})$$

### II.2.4 Equation d'état.

Les variables thermodynamiques, la pression P, le volume V et la température T, mesurables expérimentalement, ne sont pas indépendantes elles sont reliés par une équation d'état qui peut se formaliser sous la forme :

$$f(P, V, T) = 0, \quad \text{à l'équilibre}$$

La technologie actuelle permet d'atteindre une gamme de pression et de température de plus en plus étendue et une précision de plus en plus grande sur la mesure de ces variables. Les équations d'état utilisées dans la physique des milieux condensés sont des formulations mathématiques qui formalisent précisément une relation P-V-T. Elles sont généralement utilisées à température constante (elles étaient aux débuts dévolus à une relation P-V à température ambiante), et permettent ainsi de travailler sur plusieurs isothermes dans le plan P-V. Les équations d'état sont multiples [2] et ont des domaines de validité spécifiques (en pression et en température) ; il faut alors choisir le modèle d'équation d'état suivant la gamme expérimentale (P-V-T) d'étude et aussi suivant le matériau d'étude. Il existe trois équations d'état qui sont couramment utilisées dans la littérature : l'équation d'état de Murnaghan [3], de Birch-Murnaghan [4], et celle de Vinet [5]. On exposera ici la méthode de Murnaghan.

### II.2.4.1 Equation d'état de Murnaghan.

L'équation d'état de Murnaghan [1, 2] provient de l'observation que le dérivé du module de compression par rapport à la pression montre la dépendance de pression négligeable. Par conséquent, nous pouvons faire le rapproche suivant:

$$\frac{\partial B}{\partial P} \approx B'_0 = \left. \frac{\partial B}{\partial P} \right|_{V=V_0} \quad (\text{II-21})$$

Où  $V_0$  est le volume d'équilibre. En utilisant la définition du module de compression, à partir de l'équation (6.3), nous obtenons:

$$B'_0 = -\frac{V}{B} \frac{\partial B}{\partial V} \quad (\text{II-22})$$

Après l'intégration entre  $V_0$  et  $V$ , ce qui conduit à

$$B(V) = B_0 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} \quad (\text{II-23})$$

une deuxième intégration permet d'obtenir l'expression de la pression

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (\text{II-24})$$

et l'énergie totale

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (\text{II-25})$$

Où  $E_0$  est l'énergie correspondant au volume de l'équilibre.

La fonction Murnaghan implique quatre paramètres indépendants:  $E_0$ ,  $V_0$ ,  $B_0$  et  $B'_0$ . Alors que  $E_0$ ,  $V_0$ ,  $B_0$  varient considérablement d'un matériau à l'autre, la valeur de  $B'_0$  est assez constante pour de nombreuses substances [3].

### II.3. Homogénéisation: le passage du monocristal au polycristal.

Comme nous l'avons vu, un monocristal peut être anisotrope élastiquement. Concernant les polycristaux, il s'agit d'un ensemble de grains cristallins dont les orientations sont réparties plus ou moins aléatoirement dans l'espace. De fait, si les cristaux (grains) sont intrinsèquement anisotropes, le comportement du polycristal sera forcément hétérogène. Idéalement, afin de modéliser parfaitement l'élasticité d'un polycristal, il faudrait connaître l'orientation et la forme de chaque grain, ainsi que leurs interactions en tout point. Evidemment, un calcul englobant toutes ces informations serait beaucoup trop long à mettre en œuvre. Pour palier à une méconnaissance partielle de la microstructure d'un matériau polycristallin, on utilise généralement des fonctions de distribution d'orientation et/ou de formes. Concernant les orientations cristallines, la fonction de distribution peut être estimée par diffraction des rayons X. Par ailleurs, afin d'évaluer les propriétés élastiques effectives du polycristal, il est nécessaire d'appliquer des modèles de changement d'échelle, s'appuyant sur des hypothèses concernant la distribution des contraintes et déformations dans le matériau (grain à grain).

Les modèles les plus basiques supposent des hypothèses fortes comme :

- une contrainte égale dans chaque grain (modèle de Reuss)
- une déformation égale dans chaque grain (modèle de Voigt)

#### II.3. 1. Modèle de Reuss.

On définit respectivement les déformations et contraintes dans chaque grain noté  $\varepsilon_{ij}^g$ ,  $\sigma_{ij}^g$  et macroscopique  $\varepsilon_{ij}$ ,  $\sigma_{ij}$ .

Le modèle de Reuss [4] dit que la contrainte à l'échelle du grain est égale à la contrainte macroscopique ( $\sigma_{ij}^g = \sigma_{ij}$ ).

La loi de Hooke à l'échelle du grain en termes de souplesses :

$$\varepsilon_{ij}^g = S_{ijkl}^g \sigma_{kl}^g \quad (\text{II-26})$$

Si l'on moyenne l'ensemble, on obtient :

$$\langle \varepsilon_{ij}^g \rangle = \langle S_{ijkl}^g \sigma_{kl}^g \rangle \quad (\text{II-27})$$

$$\langle \varepsilon_{ij}^g \rangle = \langle S_{ijkl}^g \rangle \sigma_{kl} \quad (\text{II-28})$$

Ainsi le tenseur des souplesses effectives pour le modèle de Reuss s'écrit :

$$\tilde{S}_{ijkl}^R = \langle S_{ijkl}^g \rangle \quad (\text{II-29})$$

Le tenseur des rigidités effectives correspondant s'écrit :

$$\tilde{C}_{ijkl}^R = \left( \tilde{S}^{R^{-1}} \right)_{ijkl} = \left( \langle \tilde{S}^R \rangle^{-1} \right)_{ijkl} \quad (\text{II-30})$$

### II.3. 2. Modèle de Voigt.

Le modèle de Voigt [5] dit que la déformation à l'échelle du grain est égal à la déformation macroscopique  $\varepsilon_{ij}^g = \varepsilon_{ij}$ .

La loi de Hooke à l'échelle du grain en termes de rigidités :

$$\sigma_{ij}^g = C_{ijkl}^g \varepsilon_{kl}^g \quad (\text{II-31})$$

Si l'on moyenne l'ensemble, on obtient :

$$\langle \sigma_{ij}^g \rangle = \langle C_{ijkl}^g \varepsilon_{kl}^g \rangle \quad (\text{II-32})$$

$$\langle \varepsilon_{ij}^g \rangle = \langle C_{ijkl}^g \rangle \varepsilon_{kl} \quad (\text{II-33})$$

Ainsi le tenseur des souplesses effectives pour le modèle de Voigt s'écrit :

$$\tilde{C}_{ijkl}^V = \langle C_{ijkl}^g \rangle \quad (\text{II-34})$$

Le tenseur des rigidités effectives correspondant s'écrit

$$\tilde{S}_{ijkl}^V = \left( \tilde{C}^{V^{-1}} \right)_{ijkl} = \left( \langle \tilde{C}^V \rangle^{-1} \right)_{ijkl} \quad (\text{II-35})$$

### II.3. 3. Modèle de Hill (moyenne de Voigt-Reuss).

Une manière très simple de s'approcher du comportement réel du matériau consiste à effectuer la moyenne arithmétique de Voigt et de Reuss pour les tenseurs des constants élastiques effectifs. Il s'agit du modèle de Neerfeld-Hill [6-7]. On a ainsi :

$$\tilde{C}_{ijkl}^H = (\tilde{C}_{ijkl}^V + \tilde{C}_{ijkl}^R) / 2 \quad (\text{II-36})$$

$$\tilde{S}_{ijkl}^H = (\tilde{S}_{ijkl}^V + \tilde{S}_{ijkl}^R) / 2 \quad (\text{II-37})$$

Un modèle plus complexe, le modèle *auto-cohérent* est connu pour être plus représentatif des fluctuations des contraintes et déformations dans un polycristal, mais donne des résultats assez proches du modèle de Neerfeld-Hill. Dans ce travail, nous appliquerons également ce modèle sans en donner une description mathématique très détaillée, en donnant les références nécessaires.

### II.3. 4. Modèle auto-cohérent.

Les modèles de Voigt et Reuss sont évidemment simplistes, mais permettent à eux deux d'encadrer le comportement réel d'un polycristal. Afin d'estimer au mieux les constantes élastiques effectives de tels matériaux, les mécaniciens des matériaux utilisent souvent le modèle numérique dit *auto-cohérent* (self-consistent) de Eshelby-Kröner [8-9] qui est considéré comme réaliste quant à la fluctuation des contraintes et déformations dans un polycristal. En 1957, Eshelby [8] considère une inclusion ellipsoïdale soumise à une déformation élastique arbitraire uniforme. L'inclusion est noyée dans un milieu infini non chargé, élastiquement isotrope. Ultérieurement, Kroner [9], en se basant sur les résultats d'Eshelby étend le calcul au cas où la matrice subit aussi une déformation plastique.

Le modèle *auto-cohérent* de Eshelby-Kröner prône une meilleure rigueur en terme d'équilibre des contraintes et de compatibilité des déformations ce qui lui confère une représentation plus réaliste des interactions inter-granulaires et donc une adéquation accrue avec les mesures expérimentales.

### II.3.5 Constantes effectives $C_{ij}$ d'une couche mince polycrystalline.

Une couche mince polycrystalline présente généralement une orientation cristallographique privilégiée dans la direction perpendiculaire au plan de la couche, tandis que les orientations des grains dans le plan sont généralement distribuées aléatoirement. Cette microstructure particulière amène à une symétrie dite « isotropie transverse ». Cette symétrie est caractérisée par le tenseur des rigidités effectives comme suit :

$$\tilde{C}_{ij} = \begin{pmatrix} \tilde{C}_{11} & \tilde{C}_{12} & \tilde{C}_{13} & 0 & 0 & 0 \\ \tilde{C}_{12} & \tilde{C}_{11} & \tilde{C}_{13} & 0 & 0 & 0 \\ \tilde{C}_{13} & \tilde{C}_{13} & \tilde{C}_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \tilde{C}_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \tilde{C}_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12}}{2} \end{pmatrix} \quad (\text{II-38})$$

Avec  $\tilde{C}_{11}$ ,  $\tilde{C}_{12}$ ,  $\tilde{C}_{13}$ ,  $\tilde{C}_{33}$  et  $\tilde{C}_{44}$  les constantes indépendantes de ce tenseur. La valeur de ces constantes va fortement dépendre de la texture cristallographique.

## II.4 Les méthodes expérimentales.

### II.4.1 La diffusion Brillouin.

Une vibration du réseau cristallin d'amplitude  $u$  module la permittivité du milieu :

$$\delta\varepsilon_{ij} = A_{ijk} u_k . \quad (\text{II-39})$$

Si une onde électromagnétique d'amplitude  $E$  se propage dans ce milieu, elle est diffusée par la vibration du réseau : la polarisation induite par la vibration du réseau s'écrit :

$$P_i = \delta\varepsilon_{ij} E_j ; \quad (\text{II-40})$$

Cette polarisation est la source de l'onde diffusée.

Pour 
$$u = u^0 \cos(qx - \omega t) \quad (\text{II-41})$$

et

$$E = E^0 \cos(Qx - \Omega t), \quad (\text{II-42})$$

La polarisation induite par la vibration s'écrit :

$$P_i = \delta \varepsilon_{ij} E_j = A_{ijk} u_k^0 \cos(qx - \omega t) E_j^0 \cos(Qx - \Omega t) \quad (\text{II-43})$$

C'est-à-dire

$$P_i = \frac{1}{2} A_{ijk} u_k^0 E_j^0 [\cos((Q+q)x - (\Omega+\omega)t) + \cos((Q-q)x - (\Omega-\omega)t)]. \quad (\text{II-44})$$

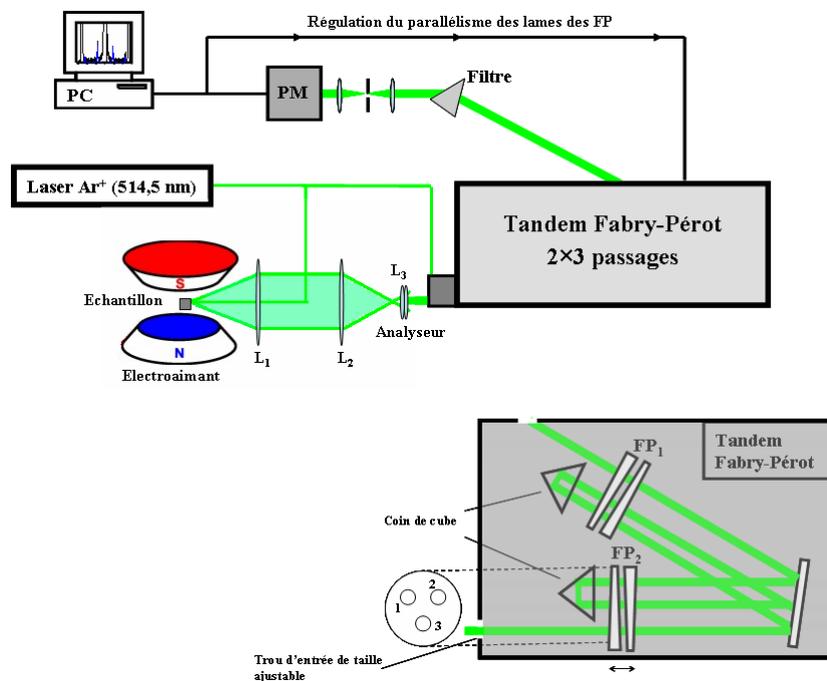
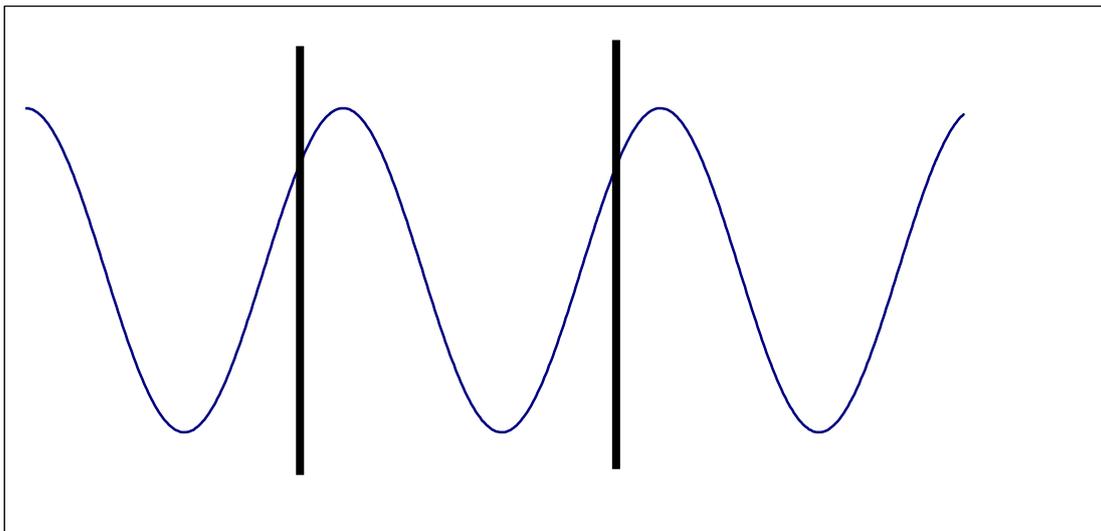


Figure II-3. Arrangement expérimental pour les mesures de spectroscopie Brillouin en rétrodiffusion

Il apparaît donc deux ondes électromagnétiques de fréquences déplacées de  $\pm\omega$ . Il s'agit d'une diffusion inélastique de la lumière c'est-à-dire avec changement de fréquence par rapport à l'onde incidente.

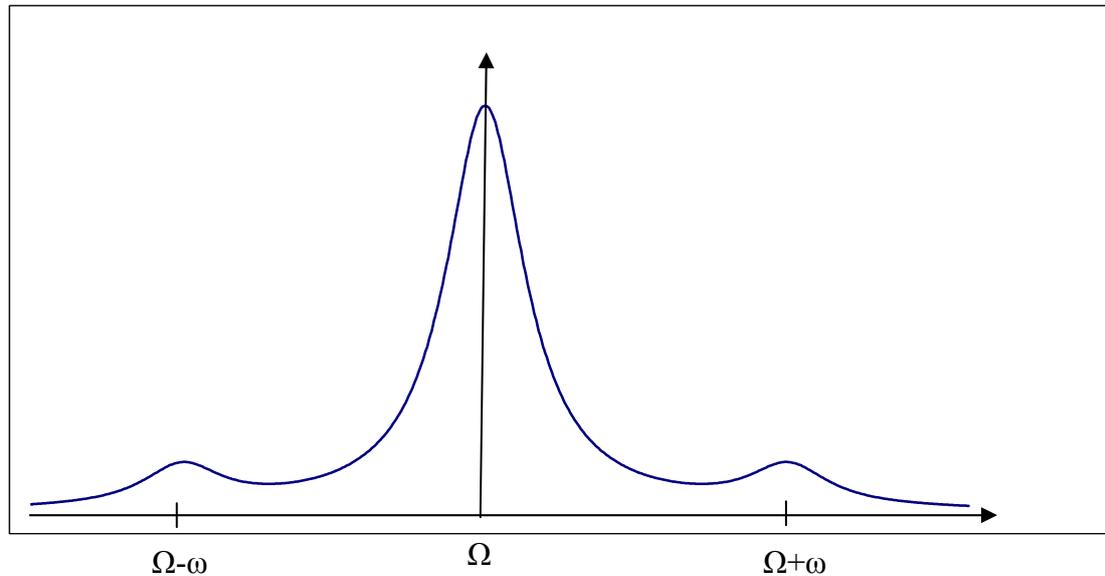
La spectroscopie Brillouin (comme la spectroscopie Raman) est une méthode expérimentale qui permet de mesurer le décalage de la fréquence.

L'interféromètre de Fabry Péro (composé de 2 miroirs semi réfléchissants) est le dispositif qui permet d'analyser la lumière diffusée : lorsque la distance séparant les deux miroirs coïncide avec un multiple de la demi-longueur d'onde de la lumière analysée, cette lumière peut traverser le dispositif (illustration sur la figure II-4)



**Figure II-4 :** Onde remplissant la condition de résonance à travers un interféromètre de Fabry Péro.

En faisant varier la distance entre miroirs, on choisit la fréquence pour laquelle on mesure l'intensité lumineuse ; on obtient un spectre Brillouin c'est à dire l'intensité diffusée en fonction de la fréquence (illustration sur la figure II-5)



*Figure II-5 : spectre Brillouin*

L'intensité traversant le spectromètre est mesurée à l'aide d'un photomultiplicateur (dispositif qui recevant un photon émet des électrons). Comme l'intensité lumineuse analysée est très faible, on accumule un grand nombre de spectres pour obtenir un résultat analysable. Typiquement, une expérience dure entre 10 minutes et plusieurs heures selon l'efficacité du processus de diffusion de la lumière par l'échantillon étudié. Cette méthode permet de mettre en évidence des déplacements de fréquence variant de  $f_{min}=3 \text{ GHz}$  à  $f_{max}=100 \text{ GHz}$ . D'autre part, le vecteur d'onde de la lumière incidente et celui de la lumière diffusée (donc par différence, le vecteur d'onde de la vibration) sont imposés par la configuration de l'expérience : on choisit la direction du faisceau incident et l'on choisit la direction dans laquelle on collecte la lumière. Le faisceau incident présente une longueur d'onde visible de l'ordre 500 nm ; les vibrations observables ont donc une longueur d'onde  $\lambda$  du même ordre de grandeur et leur vitesse est comprise entre  $\lambda f_{min} = 1,5 \text{ km/s}$  et  $\lambda f_{max} = 50 \text{ km/s}$ . Cette technique permet donc de mesurer la vitesse de propagation des ondes acoustiques dans les métaux et même dans les matériaux durs tels que le diamant ( $v = 18 \text{ km/s}$ ). Typiquement la vitesse de propagation d'une onde acoustique s'exprime sous la forme  $v = \sqrt{C/\rho}$  où  $C$  est le constant élastique et  $\rho$  est la masse volumique du matériau. Des mesures Brillouin donnent accès aux différents constants élastiques en choisissant différentes configurations

expérimentales. Par exemple, si l'on sonde une vibration se propageant selon un axe cristallographique d'un cristal cubique, on observe deux raies Brillouin :

La première de plus basse fréquence correspond au mode transverse

$$\omega_T = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}q \quad (\text{II-45})$$

Et la seconde correspond au mode longitudinal

$$\omega_L = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}q \quad (\text{II-46})$$

Bien entendu, dans le cas d'une couche mince polycristalline, le formalisme est plus complexe. Nous avons à dispositions au laboratoire LSPM les outils numériques pour modéliser les spectres Brillouin dans de tels matériaux, et ainsi de déterminer certaines constantes élastiques.

***Bibliographie.***

1. F.D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **30** (1944) 244
2. C. -L. Fu, K. -M. Ho, *Phys. Rev. B*, **28** (1983) 5480
3. G. Grimvall, *Thermophysical Properties of Materials*. North-Holland, Amsterdam (1999).
4. Voigt, W., *Lehrbuch der Kristallphysik*. Teubner (Leipzig-Berlin). (1910)
5. Reuss, A., *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Mechanik*, **9** (1929) 49-58
6. Neerfeld, H., *Mitt. K.-Wilh.-Inst. Eisenforschg.* **24** (1942) 61-70
7. Hill, R., *Proc. Phys. Soc.*, London, **65** (1952) 349-354
8. A.V. Hershey, *J. Appl. Mech.*, **21** (1954) 226-240
9. E. Kröner, *Z. Phys.*, **151** (1958) 504

Chapitre

3

*Les méthodes numériques.*

# Chapitre III

## Les méthodes numériques

### III.1 Introduction.

Les propriétés physique et chimique de la matière dans ses formes, atomique, liquide et solide peuvent être décrites par le comportement de ses constituants « électron et noyau » et leurs interactions. Le comportement des électrons et des noyaux peut se manifesté par des différents expériences grâce au progrès des techniques de caractérisation. Ainsi, on a pu étudier, d'une part, un seul atome déposé sur un substrat ou les effets quantiques d'un nombre limité des électrons dominant, et d'autre part les interactions entre un nombre gigantesque des électrons donnent naissance à des propriétés des solides. Cependant, on a dû recourir à des modèles théoriques afin d'expliquer et mieux comprendre la complexité et l'imprédictibilité de l'expérience. Ces modèles peuvent être empiriques, semi-empiriques or microscopiques. Une première catégorie constituée par les méthodes empiriques recourant à ce type de paramètres d'ajustement pour l'adaptation de leurs résultats avec ceux de l'expérimental, la méthode de liaisons-fortes (*ETB*) [1-3], mettant en œuvre des orbitales construites sur la base de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (*LCAO*) est l'une des méthodes empiriques les plus usuelles pour le traitement du magnétisme des systèmes métalliques à base d'éléments de métaux de Transition [4]. La catégorie des modèles semi-empiriques englobant les méthodes (*APW* et *KKR*) développées respectivement par *Slater* (1937) [5] et *korringa-Kohn-Rostoker* (1954) [6,7].

Finalement, les méthodes ab-initio (les méthodes de premier-principe) (*LMTO* et *LAPW*) développées par *Andersen* (1975) [8, 9] et celle du pseudopotentiel (PP) de *Phillips-Kleinman* (1959) [10-12], des méthodes démarrant du zéro et nécessitant aucun usage de paramètres ajustables à partir des données expérimentales (largeur de bande, moment magnétique. Ces derniers modèles ont comme fondement la mécanique quantique et plus précisément l'équation de Schrödinger de plusieurs particules en interaction, et comme le nombre de particules est généralement énorme, ce qui rend la solution de l'équation de

Schrödinger impossible, d'autres alternatives à été proposées pour surmonter cette difficulté. L'une d'eux la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) qui est considérée comme la méthode la plus utilisée pour décrire la propriété de la matière. Dans ce chapitre on essaye de décrire la théorie de la *DFT* et les aspects de ses implémentations pratiques notamment la version où on utilise les ondes planes (*ABINIT*) et la version où on utilise les orbitales Muffin-tin (*EMTO*).

### III.2 L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin.

Les propriétés physiques d'un système solide, illustré par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude. Une description complète d'un système quantique à  $N$  électrons requiert le calcul de la fonction d'onde correspondante. En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

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

Où  $\Psi$  est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système,  $E$  est l'énergie totale et  $H$  est L'hamiltonien total correspondant du système et décrivant l'ensemble des interactions s'y produisant est exprimé sous sa forme exacte suivante :

$$\hat{H} = (T_e + T_n + V_{ee} + V_{ne} + V_{nn}) \quad (\text{III-2})$$

Tels que :

$$T_e = \sum_{i=1} T_i = \sum_i \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m_e} \right) \quad \text{est l'opérateur d'énergie cinétique des électrons,}$$

$$T_n = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M} \right) \quad \text{est l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux,}$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad \text{est l'opérateur d'énergie de répulsion électron/électron,}$$

$V_{ne} = -\sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} = \sum_i \sum_\alpha V_{i\alpha}$  est l'opérateur d'énergie d'attraction noyaux /électron

$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} V_{\alpha\beta}$  est l'opérateur d'énergie de répulsion noyau / noyau.

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

plus de clarté :  $m_e = 1$ ,  $\frac{\hbar^2}{M} = 1$  et  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$ .

$\hat{H}$  peut s'exprimer d'une façon simple :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_\alpha \Delta_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (\text{III-3})$$

$r_i$  et  $R_\alpha$  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  $\alpha$ , centrés sur ses sites atomiques. Les indices  $i$  ( $= 1 \dots N$ ) et  $\alpha$  ( $= 1 \dots Z$ ) sont ainsi adoptées de manière à distinguer les grandeurs électroniques des grandeurs nucléaires.

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

$$(T_e + T_n + V_{ee} + V_{ne} + V_{nn})\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (\text{III-4})$$

Vu le nombre élevé de degrés de liberté ( $3N+3Z$ ) et d'interactions mises en jeu dans ce type problèmes, leur traitement exact s'est révélé une tâche impossible à réaliser. L'une des solutions préconisée est le recours à des approximations appropriées et simplificatrices. En premier lieu on trouve l'approximation de **Born-Oppenheimer**.

### III.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer.

La première approximation que nous pouvons faire a été élaborée conjointement par Born et Oppenheimer en 1927 [13]. Elle consiste à prendre en compte l'énorme différence de masse qui existe entre les noyaux et les électrons. Les noyaux bougent ainsi beaucoup plus lentement que les électrons. Nous pouvons donc considérer, avec une bonne approximation, que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des noyaux fixes dans l'espace. Du point de vue quantique, on peut supposer l'interdépendance du mouvement nucléaire par rapport au mouvement électronique. Les électrons accompagnent les noyaux en modifiant leur fonction d'onde instantanément selon l'échelle de temps rapportée aux noyaux.

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

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{III-5})$$

L'Hamiltonien décrit dans l'équation (III-2) peut se réduire à un hamiltonien électronique :

$$\hat{H} = H_e + H_n \quad \text{et} \quad \hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (\text{III-6})$$

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

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{III-7})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau.

### III.2.2 Méthodes Hartree-Fock (HF).

Les premières méthodes en mécanique quantique furent basées sur l'approximation établie par Hartree décrivant la fonction d'onde multiélectronique d'un système à N électrons comme le produit des fonctions à une particule (mono-électronique), appelées orbitales,  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Phi_1(r_1) \Phi_2(r_2) \dots \Phi_N(r_N)$  [14]. Si  $\Psi$  est écrite sous cette forme, connue sous le nom de produit de Hartree, la probabilité de trouver un électron particulier  $i$  à la position  $x_i$  ne dépend pas des positions ou des spins des autres électrons, en d'autres termes les positions des électrons et leurs spins ne sont pas corrélés. L'équation de Schrödinger mono-électronique s'écrit en tenant compte du potentiel efficace  $V_H(r)$  pour l'interaction électron-électron :

$$\left( -\frac{1}{2} \Delta - \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{|r - R_\alpha|} + \sum_k \int \frac{\Phi_k^*(r') \Phi_k(r')}{|r - r'|} dr' \right) \Phi_i(r) - \sum_k \int \frac{\Phi_k(r) \Phi_k^*(r')}{|r - r'|} \Phi_i(r') dr' = E_i \Phi_i(r) \quad (\text{III-8a})$$

$$\left( -\frac{1}{2} \Delta - \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{|r - R_\alpha|} + V_H(r) \right) \Phi_i(r) - \int V_x(r, r') \Phi_i(r') dr' = E_i \Phi_i(r)$$

C'est l'équation Hartree-Fock composée respectivement par le terme (opérateur) d'énergie cinétique, le terme d'interaction coulombienne électron-noyau, le terme de répulsion coulombienne  $V_H(r)$  électron-électron et le terme (opérateur) d'échange  $V_x(r, r')$  [15, 16].

$$V_H(r) = \sum_k \int \frac{\Phi_k^*(r') \Phi_k(r')}{|r-r'|} dr' = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{III-8b})$$

$$\hat{V}_x(r, r') = \sum_k \frac{\Phi_k^*(r') \Phi_k(r)}{|r-r'|} \quad (\text{III-8c})$$

Les méthodes de calculs basées sur cette équation, sont résolues avec des méthodes auto-cohérentes *SCF* (« Self Consistent Field »). Plusieurs cycles sont effectués à partir d'une fonction d'onde de départ donnée, jusqu'à l'obtention d'une fonction d'onde auto-cohérente  $\Phi^n = \Phi^{n-1}$ . Le terme d'échange est dû au fait que la fonction d'onde est antisymétrique (cas des fermions tels que les électrons), soit  $\Psi(\dots, r_i, \dots, r_k, \dots) = -\Psi(\dots, r_k, \dots, r_i, \dots)$  pour des électrons arbitraires  $i$  et  $k$ . La fonction d'onde de tous les électrons est formée par une combinaison linéaire appropriée du produit des fonctions d'ondes mono-électrons (solutions de l'équation de Hartree-Fock) et de ses permutations en fonction de la coordonnée électronique  $r_i$ . Par exemple pour une fonction bi-électronique.

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1(x_1)\Phi_2(x_2) - \Phi_1(x_2)\Phi_2(x_1)) \quad (\text{III-10})$$

Cette fonction généralisée à N électrons s'écrit :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(x_1) & \Phi_2(x_1) & \dots & \Phi_{N_e}(x_1) \\ \Phi_1(x_2) & \Phi_2(x_2) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(x_n) & \dots & \dots & \Phi_{N_e}(x_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{III-11})$$

C'est un déterminant de Slater. Le déterminant de Slater permet donc d'obtenir une fonction d'onde multiélectronique antisymétrique respectant la règle de Pauli. Puisque le terme non local  $V_x(r, r')$  dépend des orbitales de tous les autres électrons  $k \neq i$ , l'équation Hartree-Fock précédente doit être résolue itérativement jusqu'à ce qu'un ensemble de fonctions (orbitales)

auto-cohérentes  $\psi_i$ ,  $i=1, \dots, N$  soit atteint. On peut montrer que ce procédé mène à l'énergie totale minimale  $E_{tot}$  qui est possible pour une fonction d'essai sous forme de déterminant de Slater ou sous forme de produit de Hartree, selon l'opérateur  $\hat{V}_x(r)$  inclus dans l'équation de Schrödinger mono-électronique ou non. Dans le premier cas, le procédé est la méthode de Hartree-Fock, dans le dernier cas c'est l'approximation de Hartree. L'énergie totale électronique  $E_{tot}$  n'est pas égale à la somme des énergies mono-électroniques  $\sum_i \epsilon_i$  car l'interaction électron-électron entre les électrons serait comptée deux fois. L'énergie totale électronique peut être écrite comme une somme d'un terme d'énergie cinétique et de trois termes d'énergie potentielle, telle que

$$E_{HF} = E_{cin} + E_{n_e} + E_{Coul} + E_x \quad (\text{III-12})$$

$$E_{cin} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \Phi_i^*(r) \nabla^2 \Phi_i(r) dr \quad (\text{III-13})$$

$$E_{n_e} = \int U(r) \rho(r) dr \quad (\text{III-14})$$

$$E_H = E_{Coul} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r') \rho(r)}{|r' - r|} dr' dr \quad (\text{III-15})$$

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_k \int \frac{\Phi_l^*(r) \Phi_k^*(r') \Phi_l(r) \Phi_k(r')}{|r' - r|} dr' dr \quad (\text{III-16})$$

$E_{n_e}$  et  $E_{Coul}(E_H)$  représentent les énergies potentielles classiques d'une distribution ou densité de charge  $\rho(r)$  dans un potentiel externe  $V_{ext}(r)$ . La troisième contribution à l'énergie potentielle, l'énergie d'échange  $E_x$ , n'a pas d'analogue en physique classique et n'apparaît pas si la fonction d'onde est écrite sous forme de produit de Hartree. Dans l'approximation de Hartree, l'antisymétrie de la fonction d'onde est seulement prise en considération par le principe de Pauli, ne permettant pas à deux électrons de même spin d'avoir la même orbitale  $\psi_i$ . Cela signifie qu'un électron particulier est attribué à une orbitale particulière, contrairement au fait que les électrons soient indiscernables.

Elle représente une interaction stabilisante entre deux électrons de même spin qui se repousse par interaction coulombienne. Dans la méthode Hartree-Fock, l'interaction d'un électron particulier avec lui-même, nommée « self-interaction », s'annulent puisqu'elle est incluse dans le potentiel  $V_H(r)$  (III-8b et III-8c) et dans l'opérateur d'échange  $\hat{V}(x)$ . Cette annulation de l'auto-interaction (« self-interaction ») est une chance dans la méthode de Hartree-Fock. Pour des méthodes DFT, l'annulation de la « self-interaction » n'est pas complète et est un problème, car l'interaction Coulombienne classique  $E_{Coul}$  est calculée de façon exacte, tandis que l'énergie d'échange  $E_x$  est calculée seulement de façon approximative. La différence restante entre les énergies calculées et mesurées pour un système étudié, est principalement due à l'absence de corrélation électronique, car la fonction d'onde est écrite comme un produit de Hartree ou comme un déterminant de Slater. La prise en compte supplémentaire de la corrélation des positions des électrons mène à une réduction de toute l'énergie électronique puisque les électrons peuvent s'éviter. L'énergie Hartree-Fock est donc supérieure à la valeur exacte (réelle). L'énergie de corrélation électronique peut être alors définie comme la différence entre l'énergie exacte  $E_{(exacte)}$  et l'énergie Hartree-Fock  $E_{HF}$  selon :

$$E_c = E_{(exacte)} - E_{HF} \quad (\text{III-17})$$

La prise en compte de la corrélation électronique mène à la séparation des électrons dans l'espace. On distingue généralement deux types de corrélation électronique suivant la façon dont les électrons sont séparés : la corrélation dynamique, principalement d'origine atomique, correspond aux interactions à courte distance alors que la corrélation non dynamique est exclusivement moléculaire et modifie la répartition des électrons sur deux centres. Des approches furent récemment développées pour prendre en compte la corrélation électronique. La première consiste à développer la fonction d'onde électronique sur plusieurs déterminants de Slater comme dans le cas des méthodes post-Hartree-Fock multiconfigurationnelles telles que les méthodes d'interaction de configuration (CI) ou les méthodes *MCSCF* [17] (« Multi-configuration Self-Consistent Field »). Certaines méthodes post-HF sont des méthodes perturbatives basées sur la théorie des perturbations de Moller-Plesset à différents ordres (*MP2*, *MP3*...) [18] sachant que celles d'ordres supérieurs requièrent beaucoup plus de ressources informatiques. Malheureusement les méthodes post-HF ne sont pas adaptées à des gros systèmes moléculaires tels que les complexes de métaux de transition ou les composés chimiques de coordination en général.

Une autre méthode récente permet de prendre en compte la corrélation électronique et peut être utilisée sur de gros systèmes tels que les complexes de métaux de transition. Ces méthodes sont mono-déterminantales, elles consistent à décrire le système en fonction de sa densité mono-électronique, ce sont les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle densité (méthodes *DFT*) [15, 16].

### III.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

#### III.3.1 Introduction

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*: Density Functional Theory) est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn 1964 [19] puis Kohn et Sham en 1965 [20]. Elle permet en substance de réduire le problème complexe d'un gaz d'électrons interagissant fortement (en présence de noyaux atomiques), à savoir la description par la mécanique quantique des systèmes physiques réels (non relativistes), au problème plus simple de l'évolution d'un seul électron circulant dans un potentiel effectif non local. C'est le cas de la plupart des études actuelles par calculs premier principe.

Historiquement, Hohenberg et Kohn ont dans un premier temps prouvé que l'énergie totale est une fonctionnelle unique de la densité électronique, que la densité électronique minimisant cette énergie était l'état fondamental du système, et que cette densité était exactement celle de l'état fondamental à une particule. En clair, la densité électronique, et non plus la fonction d'onde, suffit à décrire l'état fondamental d'un système. Par la suite, Kohn et Sham ont montré comment il était possible, formellement, de remplacer le problème à plusieurs électrons interagissant par un système exact d'équations auto-cohérentes à un électron. Cela permet de découpler tous les électrons au niveau de l'échange et de la corrélation.

#### III.3.2 La densité comme variable naturelle

La densité électronique est définie comme l'intégrale multiple du carré de la fonction d'onde sur les coordonnées de spin de tous les électrons et sur toutes les variables d'espace, excepté une [21] :

$$\rho(\vec{r}) = \langle \psi | \psi \rangle = \sum_{\sigma=1}^N \int \psi_{\sigma}^* (\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi_{\sigma} (\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N \quad (\text{III-18})$$

Les occupations électronique du système étant exprimées par :  $N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}$   
 $\rho(\vec{r})$  est une observable mesurée par la diffraction de rayon  $X$ .

### III.3.3 Le théorème de Hohenberg-Kohn

Même si les noyaux et les électrons peuvent être découplés, il est nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger appliquée à des centaines voire des milliers d'atomes. Un premier pas vers cette résolution s'était produit dès 1920, année où Thomas et Fermi montrèrent que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons est fonction de sa densité électronique [22, 23]. L'idée de Hohenberg et Kohn en 1964 fut de généraliser cette approche à tout système électronique [19].

**Théorème 1 :** la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  du système dans son état fondamental non dégénéré, détermine de manière unique le potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$ .

Soit un Hamiltonien  $H_1$  associé à un potentiel extérieur donné  $V_1$ , à cet Hamiltonien correspond l'état fondamental  $E_1$  du système décrit par la fonction d'onde  $\psi_1$  et la densité  $\rho$ . Soit l'état fondamental  $E_2$ , décrit par la fonction d'onde  $\psi_2$  associée à l'Hamiltonien  $H_2$  lui-même dépendant du potentiel  $V_2$ , auquel correspond la même densité  $\rho$ .

Si  $E_1$  est l'état fondamental du système  $\psi_1$  alors  $\langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle = E_1 < \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle$ . Donc

$$\langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle = E_1 < \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle = E_2 + \int (V_1 - V_2) \rho(r) dr \quad (\text{III-19})$$

On fait de même en partant de l'état fondamental  $E_2$ , on aboutit à :

$$\langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle = E_2 < \langle \psi_1 | H_2 | \psi_1 \rangle = E_1 + \int (V_2 - V_1) \rho(r) dr \quad (\text{III-20})$$

En additionnant les deux inégalités (III-19) et (III-20), on obtient l'inégalité :

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1.$$

Ce qui prouve par l'absurde qu'il y a bijection entre la densité et le potentiel et qu'à une densité donnée on associe un et un seul état, ainsi la densité d'un système dans son état fondamental suffit pour connaître son énergie.

**Théorème 2 :** il existe une fonctionnelle universelle de la densité,  $F[\rho]$ , indépendante du potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$ , qui s'écrit :

$$F[\rho] = \langle \psi_0^{[\rho]} | T_e + V_{ee} | \psi_0^{[\rho]} \rangle = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{III-21})$$

Où  $T_e[\rho]$  et  $V_{ee}[\rho]$  sont respectivement les fonctionnelles de la densité relatives à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron et  $\psi_0^{[\rho]}$  est la fonction d'onde de l'état fondamental non dégénéré.

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité, qui s'écrit :

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

Par ces théorèmes, Hohenberg et Kohn déplacent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique (Equation III.8). La *DFT* dit que, si l'on connaît la forme de la fonctionnelle, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. Tout le problème réside donc maintenant dans la formulation de cette fonctionnelle  $F[\rho]$ .

### III.4 Approche Kohn-Sham

#### III.4.1 Description de l'approche Kohn Sham

Puisqu'il existe une solution unique pour la densité de l'état fondamental, il ne manque plus que la façon de calculer cette densité. En 1965 Kohn et Sham [20] mettent alors en place une méthode pratique pour réaliser ce calcul de manière approchée. L'idée géniale est de remplacer le système de particules réelles par un système équivalent à particules indépendantes, tel que dans l'état fondamental ces deux systèmes aient la même densité. Ainsi le système de départ est remplacé par un système fictif de particules indépendantes plongées dans un potentiel moyen. Le minimum d'énergie du système fictif de Kohn-Sham correspond à l'état fondamental souhaité pour lequel on obtient la densité associée.

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

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{III-23})$$

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

La fonctionnelle de Kohn-Sham s'écrit

$$E_{KS}(\rho) = T_{KS} + E_H(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (\text{III-24})$$

Avec  $T_{KS}$  l'énergie cinétique

$$T_{KS} = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(r) | \frac{\vec{\nabla}_i^2}{2} | \varphi_i(r) \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\vec{\nabla} \varphi_i(r)|^2 \quad (\text{III-25})$$

$E_H(\rho)$  L'énergie d'Hartree

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{III-26})$$

Et  $E_{xc}(\rho)$  l'énergie d'échange-corrélation.

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

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff} \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{III-27})$$

$$\text{Avec } V_{eff} = V_H + V_{ext} + V_{xc} \quad (\text{III-28a})$$

Et

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (\text{III-28b})$$

$$V_H(r) = \frac{\delta E_H[\rho]}{\delta \rho} = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{III-28c})$$

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.

### III.4.2 Approximation de la densité locale

La fonctionnelle d'échange-corrélation est une grandeur dépendant a priori de plusieurs paramètres (densité électronique, énergie cinétique...). Cette dépendance est complexe et, auparavant, seule la fonctionnelle du système du gaz uniforme d'électrons était bien connue. Par conséquent, les premières fonctionnelles d'échange-corrélation utilisées étaient celles de ce gaz d'électrons qui approchaient localement la fonctionnelle du système réel. Ainsi, dans le cadre de cette approximation, nous pouvons écrire :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{III-29})$$

Où  $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$  est l'énergie d'échange-corrélation par électron pour un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho(r)$ . Dès leur article original, Kohn et Sham ont remarqué que les solides peuvent souvent être considérés comme proches de la limite du gaz d'électrons homogène pour lequel les effets d'échange et de corrélation sont locaux. L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation, *LDA*) consiste à choisir pour l'énergie d'échange-corrélation celle d'un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho(r)$

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(r)) = \varepsilon_{xc}^{gaz}(\rho(r)) \quad (\text{III-30})$$

Le potentiel d'échange-corrélation s'écrit alors

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{d\varepsilon_{xc}^{LDA}}{d\rho} \quad (\text{III-31})$$

La première méthode de la fonctionnelle densité qui décrit avec succès un système réel, fut introduite par Dirac et Slater [24]. L'idée fut de remplacer le terme d'échange Hartree-Fock par la fonctionnelle d'échange locale définie par :

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right) \rho(\vec{r})^{1/3} \quad (\text{III-32})$$

Enfin, Ceperley et Adler [25], et plus récemment Ortiz et Ballone [26], ont déterminé numériquement la contribution des corrélations par des simulations de type Monte-Carlo quantique.

### III.4.3 Approximations de gradient généralisé

On utilise pour la *LDA* le modèle du gaz d'électron uniforme. Cependant, de manière générale la densité n'est pas uniforme, et on peut introduire une prise en compte de ces variations en utilisant les méthodes dites *GGA* (pour Generalized Gradient Approximation, approximation du gradient généralisé). On considère alors un gaz d'électron uniformément variant. L'énergie ne dépend plus alors de la seule densité mais aussi de la variation de celle-ci.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho, \nabla\rho] dr \quad (\text{III-33})$$

Ces fonctionnelles améliorent dans de nombreux cas les résultats structuraux et énergétiques. Les plus utilisées sont celles proposées par Perdew (P86) [27], Becke (B88) [28], Perdew et Wang (*PW86* et *PW91*) [29, 30] et par Perdew, Burke et Ernzerhof (*PBE*) sous sa forme initiale [31] ainsi que sous sa forme modifiée [22]. La fonctionnelle d'échange corrélation reste la seule approximation liée à la *DFT*, même si sa qualité s'améliore constamment avec par exemple l'apparition de fonctionnelles non locales [33]. La partie échange est calculée sur la même base que pour la *LDA*, mais en ajoutant un facteur d'amélioration  $f(\zeta)$  dépendant du gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{\text{hom.}}[\rho(r)] f(\zeta) dr \quad (\text{III-34a})$$

$$\text{Avec} \quad f(\zeta) = \frac{|\nabla\rho|^2}{\left[2(3\pi^2)^{1/3}\right]^2 n^{5/3}} \quad (\text{III-34b})$$

Les *GGA* semi-empiriques obtiennent de très bons résultats pour les systèmes particuliers comme les petites molécules, mais échouent dans ce cas-là à reproduire le comportement des électrons délocalisés d'un gaz d'électron homogène (comme par exemple dans un métal). La deuxième méthode est moins spécialisée mais plus robuste est la *GGA-PBE* [21,31] que nous utiliserons dans nos calculs. Nous avons vu qu'il était possible de réduire le problème de plusieurs électrons interagissant à un problème à une particule dans un potentiel effectif (voir III-8 et III-28). Cependant, malgré cette simplification, l'étude des propriétés d'un cristal, même nano-scopique, serait impossible si l'on devait simuler le comportement indépendant du millier ou plus d'atomes qui le composent. On peut surmonter

ce problème en effectuant les calculs sur un système périodique, qui serait donc virtuellement infini. On utilise pour cela notamment le théorème de Bloch [32].

### III.4.4 Les pseudopotentiels

#### III.4.4.1 Introduction

Afin d'éviter de calculer les orbitales de cœur qui ne participent pas directement aux liaisons dans le matériau, on utilise la méthode du pseudopotentiel. Pour tous les éléments on ne traite que les électrons de valence et on gèle les électrons du cœur. Cette méthode s'est affinée avec la capacité des moyens de calculs. Ainsi dans les premiers modèles de liaisons fortes, le but du pseudopotentiel était de mimer le potentiel pour un matériau donné, alors qu'en DFT, le pseudopotentiel est propre à chaque espèce atomique. Il reproduit le potentiel vu par les électrons extérieurs au cœur de l'atome. Donc en DFT le pseudopotentiel total d'un matériau est la somme des pseudopotentiels atomiques. En théorie le pseudopotentiel d'un atome peut être transféré d'un matériau à un autre, en pratique il est préférable de vérifier que le pseudopotentiel n'apporte pas d'anomalie dans le calcul (problème de transférabilité). Ainsi l'introduction du pseudopotentiel  $V^{psp}(r)$ , qui se substitue à  $V^{ext}$ , modifie l'équation de Schrödinger III-27 :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \left[ \int \frac{\rho_v(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}[\rho_v(r)] + V^{psp}(r) \right] \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{III-35})$$

Où  $\rho_v$  est la densité électronique de valence. Il est facile de voir que  $V^{psp}$  englobe le potentiel dû à  $\rho_c$  la densité de cœur. Afin de comprendre le fonctionnement des pseudopotentiels, le paragraphe suivant sert à expliquer la méthode pour calculer un pseudopotentiel de type Troullier-Martins [34].

#### III.4.4.2 pseudopotentiel de type Troullier Martins

Le calcul du pseudopotentiel débute par le calcul complet (en DFT) pour un atome isolé (calcul "all electrons"). Le potentiel est considéré central et à symétrie sphérique, l'Hamiltonien (ici on considère un système non polarisé en spin pour simplicité, le cas des systèmes polarisés est une simple généralisation) est donné par [34]:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + [V_h(r) + V_{xc}(r) + V_I] \right) \varphi_{nlm}(r) = \varepsilon_{nl} \varphi_{nlm}(r) \quad (\text{III-36})$$

Où  $\varphi_{nlm}(r) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\Omega_r)$  est l'orbitale de composantes  $n, l, m$ , avec  $R_{nl}(r)$  sa partie radiale et  $Y_{lm}(\Omega_r)$  sa partie angulaire (harmonique sphérique). On peut alors retrancher la partie cinétique à l'énergie de la composante qui nous intéresse pour obtenir le potentiel écranté (screened) :

$$V_{nl}^{scr}(r) R_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} R_{nl}(r) - \left[ \frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] R_{nl}(r) \quad (\text{III-37})$$

En considérant les potentiels coulombien et d'échange corrélation en fonction de la densité, le potentiel ionique  $V_{nl}^{ion}(r)$  est obtenu en retranchant la contribution due aux électrons de valence du potentiel écranté  $V_{nl}^{scr}(r)$

$$V_{nl}^{ion}(r) = V_{nl}^{scr}(r) - (V_h[\rho_v(r)] + V_{xc}[\rho_v(r)]) \quad (\text{III-38})$$

Ainsi l'effet des électrons de cœur peut être pris en compte pour un atome donné et on définit l'opérateur pseudopotentiel pour l'atome

$$V^{psp}(r) = \sum_i V_{nl}^{ion}(r) \hat{P}_{lm} \quad (\text{III-39})$$

Grâce à un opérateur de projection  $\hat{P}_{lm} = |Y_{lm}(\Omega_r)\rangle \langle Y_{lm}(\Omega_r)|$ .

En faisant agir  $V^{psp}$  sur une orbitale  $\varphi_{nlm}$  on retrouve l'équation de Schrödinger tout électron de départ pour  $R_{nl}$

La forme de ce projecteur (ne dépendant pas de  $n$ ) implique qu'une seule composante de pseudopotentiel par moment angulaire est possible. En effet les fonctions d'ondes des couches inférieures sont supprimées (elles sont incluses dans la densité de cœur). Cette condition permet de lisser la fonction d'onde de chaque électron de valence ainsi sélectionné. Le nombre quantique principale des pseudo-fonctions d'ondes est égal au nombre quantique orbital angulaire augmenté de  $l$ , le nombre de nœuds d'une orbitale étant  $(n-l-1)$ , elles n'ont donc pas de nœuds. Cela apporte un intérêt tout particulier pour les codes en ondes

planes en réduisant le nombre de coefficients de Fourier dans la description de la fonction d'onde.

Pour que le pseudopotentiel soit transférable, on impose souvent de respecter la condition dit de « conservation de la norme » (*norm conserving*) : au delà d'un certain rayon de coupure  $r_c$  (Voire la figure III-1) la pseudo-fonction d'onde est égale à la fonction d'onde *all electrons*, et la charge totale contenue par la pseudo-fonction d'onde est égale à celle de la fonction d'onde *all-electrons*.

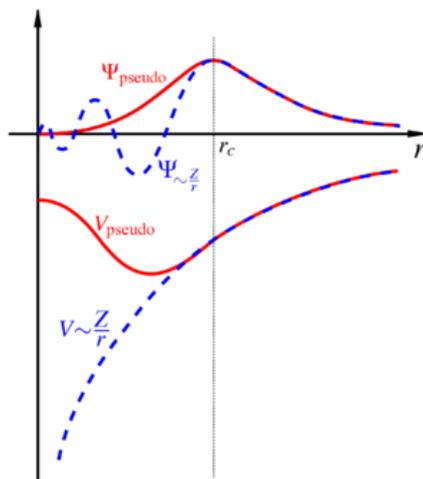
En pratique, grâce à la condition de conservation de la norme, en faisant agir l'opérateur, on va calculer des orbitales qui sont identiques aux orbitales tout électron au delà de  $r_c$ , et avec la même charge contenue que la fonction d'onde *all-electrons*. Et comme le but du pseudopotentiel est de reproduire les effets du cœur pour tous les électrons à l'extérieur. On introduit la partie locale du pseudopotentiel, en principe cette partie peut avoir n'importe quelle allure dans le cœur si au-delà d'un certain rayon (appelé rayon de coupure du pseudopotentiel, noté  $r_c^{psp}$ ) elle reproduit le potentiel dû au cœur de l'atome. Le pseudopotentiel est alors séparé en deux parties, la partie locale agissant sur l'extérieur de l'atome et la partie non-locale agissant sur les électrons de valence :

$$\hat{V}^{psp}(r) = V_{local}(r) + \hat{V}_{NL}(r) \quad (\text{III-40})$$

où

$$\hat{V}^{psp}(r) = V_{local}(r) + \hat{V}_{NL}(r) = \sum_{nl} [V_{nl}^{ion}(r) - V_{local}(r)] \hat{P}_{nl} \text{ est le pseudopotentiel non-local}$$

En général, on choisit pour la partie locale une des composantes du pseudopotentiel ce qui évite de faire la projection sur cette composante dans la partie non-locale. Ainsi, l'idéal est de pouvoir choisir la composante de moment cinétique la plus élevée pour faire le moins de projections possibles. La partie non-locale est mise sous la forme de Kleinman-Bylander [35] pour accélérer les calculs. Il faut savoir que ce changement dans la forme du pseudopotentiel peut introduire des artefacts dits « états fantômes » lors de la résolution de l'équation de Schrödinger. Heureusement il existe plusieurs règles pour éviter qu'un état fantôme ne soit présent dans le calcul [36, 37]. Sans entrer dans le détail, précisons que le choix de la composante  $l = 0$  du pseudopotentiel pour la partie locale permet en général d'éviter de rencontrer ces états fantômes.



**Figure III-1:** le potentiel et la fonction d'onde totale (all electrons) en pointillé et le pseudopotentiel et la pseudo-fonction d'onde en contenu, le rayon de cut-off  $r_c$

### III.5. Code de calculs utilisés dans cette thèse

#### III.5.1. Introduction.

Avant d'entamer la méthode de calcul, on rappelle brièvement comment le problème de la structure électronique a été abordé dans le passé. Dans ce contexte nous notons que les méthodes traditionnelles peuvent être divisées en celles qui expriment les fonctions d'onde comme une combinaison linéaire de certaines fonctions de bases fixes, telles que les ondes planes ou les orbitales atomiques, et celles qui utilisent des méthodes cellulaires ou la fonction d'onde est décrites par des ondes partielles telle que les orbital muffin-tin et les ondes planes augmentées. L'approche la plus simple sans doute est de représenter la fonction d'onde comme une série de Fourier, mais puisqu'un nombre extrêmement grand d'ondes planes est exigé pour décrire les oscillations rapides près des noyaux, cette méthode n'est pas pratique. Elle est devenu actuellement plus efficace pour les matériaux à orbitales délocalisées en combinant le pseudo-potentielle avec la méthode des ondes planes projetées (*PAW*). Cette approche est utilisée dans le code *ABINIT* qui sera le sujet de la section suivante. Pour des bandes étroites comme les bandes des métaux de transition, on doit ajouter les orbitales localisées aux ondes planes, la méthode résultante est dite hybride. Dans la méthode des liaisons fortes Tight Binding ou de *LCAO*, on emploie comme fonctions de base des états

liés des atomes libres, et la fonction d'onde pour un électron dans le solide est alors exprimée en termes de sommes de Bloch de ces orbitales atomiques.

$$\psi_{\vec{k}}^j(\vec{r}) = \sum_{Rlm} C_{lm}^j e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} i^l R_l \left( |\vec{r} - \vec{R}| \right) y_l^m(r \wedge R) \quad (\text{III-41})$$

Par des techniques variationnelles standard on obtiendra un ensemble d'équations linéaires.

$$\sum_{L'} \left( H_{LL'} - E_j(\vec{k}) O_{LL'} \right) C_{L'}^j = 0 \quad (\text{III-42})$$

La méthode *LCOA* est une méthode typique de base fixe, et ses avantages sont la description locale atomique et l'utilisation du problème algébrique pour déterminer les valeurs et les vecteurs propres. Les difficultés se situent dans le choix de la base de fonctions d'un ensemble nécessaire pour calculer les éléments de matrice de l'hamiltonien. Pour résoudre ce problème, Slater [38] a proposé la méthode des ondes planes augmentées *APW* et l'approximation dite Muffin-Tin *MT*, là on parle des méthodes cellulaires. Cette approximation consiste à représenter le cristal par un réseau de sphères sans recouvrement, centrées sur les différents sites atomiques. Dans chaque sphère le potentiel est remplacé par sa moyenne sphérique. La zone interstitielle entre les sphères, le potentiel est supposée constant, égal à sa valeur moyenne (zéro muffin-tin). Dans la région interstitielle un développement en ondes planes est utilisé. Ceci s'avère être un problème maniable. Cette méthode est la plus largement répandue pour calculer les propriétés électroniques des solides. La méthode de Korringa [6], Kohn, et Rostoker *KKR* [7] utilise une expansion à l'intérieur des sphères *MT* semblable à celle de la méthode *APW*. Dans la région interstitielle entre les sphères, cependant, le potentiel doit être constant et les fonctions d'ondes sont supposées de symétrie sphérique et augmentées par des ondes partielles (fonctions de Bessel). L'état de frontière peut être exprimé comme condition pour l'interférence destructive des queues de ces ondes. La formulation algébrique de la condition assortie, diffère pour les diverses méthodes des ondes partielles, mais en général le résultat est un ensemble d'équations linéaires et homogènes de la forme :

$$M(E).B = 0 \quad (\text{III-43})$$

Contrairement à l'équation III-42, la matrice séculaire  $M$  a une dépendance en énergie compliquée et non-linéaire. Les énergies d'un électron doivent être trouvées individuellement en traçant les racines du déterminant de  $M$  en fonction de  $E$ . Même pour les matrices de taille modérée, la méthode *KKR* est numériquement très lourde. En outre, le formalisme de cette méthode est compliqué, et il est difficile d'ajouter des perturbations. La méthode *KKR*, cependant, a l'avantage de fournir des solutions très précises pour un potentiel muffin-tin. Les méthodes linéaires conçues par Andersen [8] sont caractérisées en employant une base des fonctions indépendantes de l'énergie construites à partir des ondes partielles et de leurs premières dérivées par rapport à l'énergie. Ces méthodes mènent donc aux équations séculaires qui sont linéaires en énergie, conduisant à un problème d'algèbre aux valeurs propres (III-42).

Les méthodes linéaires combinent ainsi les ingrédients des méthodes de bases fixes et celles des ondes partielles. C'est le cas de la méthode de l'orbital muffin-tin linéarités (*LMTO*) et récemment une version dite exacte *EMTO* décrites dans la section (III.5.3).

### III.5.2 ABINIT

#### III.5.2.1 Le cadre théorique

Le code ABINIT est principalement basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (*DFT*) [19, 20]. 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 [39-43] a été mis en place, offrant une efficacité et une facilité d'utilisation. (Voir l'article de revue 44). 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*» [45].

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 différentes saveurs de l'approximation de densité locale et approximation du gradient généralisée (voir la section précédente III.4.2). 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.

Pseudopotentiels (section III.4.4) 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) [46] 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 anti-ferromagnétiques sont aussi accessibles que les non-magnétiques. Les calculs y compris couplage spin-orbite et non colinéaire magnétisme sont également possibles.

### III.5.2.2 Géométrie atomique.

Pour une géométrie donnée, ABINIT est capable de calculer analytiquement les forces sur les atomes et les contraintes sur la cellule. Ces informations doivent permettre de démarrer une optimisation de la position atomique et les paramètres de maille élémentaire: des nouvelles géométries d'essai sont générées, dont les forces et les contraintes correspondantes sont évaluées. Basé sur la répétition de cette étape de base, différents algorithmes sont disponibles pour optimiser la géométrie [47]. Après quelques itérations quelques dizaines, en général, les exigences sur les forces et les contraintes résiduelles, telles que définies par les utilisateurs, sont remplies, et la géométrie est considéré comme convergée. Tel que mentionné

précédemment, la précision typique sur les paramètres géométriques tels est de l'ordre de quelques pour cent. Dans certains cas, l'utilisateur est intéressé par la dynamique classique de son système: *ABINIT* peut compter sur un thermostat de Noseé pour échantillonner l'ensemble canonique et simuler le comportement du système à des températures différentes (état liquide, la génération de l'état amorphe. . .). Parfois, l'utilisateur voudra explorer l'espace de très grand nombre de configurations atomiques possibles (y compris les grands réarrangements atomiques). La dynamique de Langevin fournit une méthodologie intéressante pour de telles études [47].

Dans le traitement de l'état cristallin, symétries jouent un rôle important. En *ABINIT*, une base de données des groupes de l'espace (230 Fedorov) et les 1191 (Shubnikov) groupes magnétiques a été mis en place. Grace à cette base de données, les différentes opérations peuvent être réalisées: la reconstruction des coordonnées atomiques de la cellule complète primitive de sa partie irréductible, l'identification du groupe d'espace si les coordonnées atomiques sont fournis, la détermination automatique des opérations de symétrie. Cette base de données suit les conventions utilisées dans les Tables Internationales de Cristallographie.

### ***III.5.2.3 Propriétés électroniques.***

Densités de charges électroniques sont un résultat de base de la *DFT*. Dans l'*ABINIT*, en raison de l'utilisation de pseudopotentiels, porte sur une densité de charge de valence, les électrons étant supposé noyau gelé. Dans les régions interstitielles ou de liaison, une telle densité de charge est tout à fait exact, tout proche du noyau, les modifications dues à des pseudopotentiels ne doit pas être oublié.

Comme déjà mentionné, l'utilisation de la *DFT* pour prédire la structure de bande est discutable, et doit donc être limitée à des analyses qualitatives. Ceci est particulièrement important pour l'étude du comportement métallique / isolant, soit la prédiction quantitative de la bande interdite (le soi-disant « Problème de gap » de *DFT*).

La méthodologie *GW* [45], au contraire, est généralement en mesure de parvenir à une description très satisfaisante de la structure de bande et leurs largeurs de gap, avec écart type inférieur à 0,2 eV par rapport aux données expérimentales. Un calcul *GW* doit être effectuée pour une géométrie fixe (de préférence celui optimisé, ou l'expérimental), après un calcul *DFT* a déjà été effectuée (*DFT* fonctions d'onde électroniques sont nécessaires). Autres propriétés électroniques sont disponibles: *DOS*, sa projection sur les états atomiques.

### III.5.3. la méthode des orbitales Muffin-Tin exacts (EMTO)

#### III.5.3.1 Introduction

L'approximation muffin-tin (*Muffin Tin Approximation, MTA*) suggérée pour la première fois par *Slater* (1937), consiste à remplacer le cristal par un réseau de sphères muffin-tin de rayons  $R_s$  et centrées sur les différents sites  $R$  du réseau cristallin, Figure III-2. A l'intérieur de chaque *MT*-sphère le potentiel possède une symétrie sphériques tandis que dans la région interstitielle (entre les sphères) un potentiel presque constant  $U$ . cette approximation est due au fait que le potentiel réel varie de la même manière que le potentiel *MT*. Les méthodes Korringa-Kohn-Rostoker (*KKR*) [6, 7] et *KKR*-écranée (screened-*KKR*) [48] sont basées sur l'approximation dite des sphères atomiques (atomic sphere approximation : *ASA*) [9, 49-51]. Les grandes sphères qui se chevauchent peuvent être utilisées pour une représentation précise du potentiel exacte, d'un seul électron, conduit à la méthode des orbitales Muffin-Tin exacts (*EMTO*). L'*EMTO*, qui est une amélioration de la méthode *KKR*-écranée, est développé par Andersen et ses collaborateurs [51] et mis en œuvre par Vitos [53-56].

On peut calculer presque exactement les états d'une particule, tandis que le potentiel peut inclure certaines approximations. Dans l'approximation du *chevauchement* des sphères *Muffin tin* le potentiel effectif de l'électron libre (donné dans l'équation (III-28)) est approximé par des puits de potentiel sphérique  $V_R(r_R) - V_0$  centré sur sites  $R$  du réseau plus un potentiel constant  $V_0$ .

$$V(r) \approx V_{mt}(r) \equiv V_0 + \sum_R [V_R(r_R) - V_0] \quad (\text{III-44})$$

$V_R(r_R)$  devient égal à  $V_0$  en dehors de la sphère de potentiel de rayon  $S_R$ . Pour les sphères à potentiel fixe, les potentiels sphérique et constant sont déterminés en optimisant la moyenne de l'écart quadratique entre  $V_{mt}(r)$  et  $V_R(r)$ , c'est à dire en minimisant la fonction :

$$F_V[\{V(r)\}, V_0] = \int \{V(r) - V_0 - \sum_R [V_R(r_R) - V_0]\}^2 dr \quad (\text{III-45})$$

L'intégrale est réalisée sur l'ensemble de cellule unitaire. Ou  $F_v$  est une fonction des potentiels sphériques, la minimisation est exprimée alors que

$$\int \delta V_R(r) \frac{\delta F_U[\{V_R(r_R)\}, V_0]}{\delta V_R(r)} dr = 0 \quad \text{qlq soit } R \quad (\text{III-46})$$

où  $\delta/\delta v_R(r)$  représente le dérivé fonctionnel, et

$$\frac{\delta F_U[\{V_R(r_R)\}, V_0]}{\delta V_R(r)} = 0 \quad (\text{III-47})$$

La solution de ces équations intégrales-différentielles donne la  $V_R$  optimale ( $r_R$ ) et  $V_0$ , et conduit au potentiel optimisé du chevauchement muffin-tin (optimized overlapping muffin-tin *OOMT*).

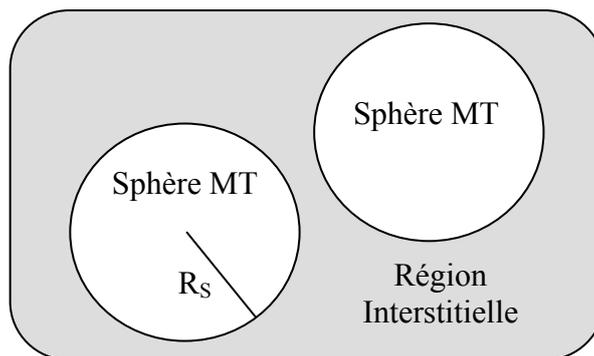


Figure III-2 : Potentiel «Muffin-Tin»

### III.5.3.2 Fonction d'onde d'EMTO

Nous résolvons l'équation de l'électron libre (III-27) pour le potentiel de muffin-tin défini dans l'équation (III-44), en développant l'orbitale de Kohn-Sham  $\varphi_i(r)$  en termes des orbitales exactes muffin-tin  $\bar{\psi}_{RL}^a(\varepsilon_j, r_R)$

$$\varphi_i(r) = \sum_{RL} \psi_{RL}^a(\varepsilon_i, r_R) c_{RL,i}^a \quad (\text{III-48})$$

Les coefficients de développement,  $c_{RL,i}^a$ , sont déterminés à partir de la condition  $\varphi_i(r)$  doit être la solution de l'équation (III-27) dans tout l'espace. Dans le formalisme *EMTO*, la formulation algébrique de cette condition d'égalité (matching) est dite l'équation annulation des noeuds (kink cancellation equation) [53, 56, 57]. Les orbitales muffin-tin exactes sont construites en utilisant des fonctions simples à l'intérieur des sphères de potentiel et dans la région interstitielle. 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. Les conditions limites pour l'équation de Schrödinger de l'électron libres sont donnés en collaboration avec des sphères qui ne se chevauchent pas, appelées sphères dures (*hard spheres*) centrées sur site du réseau  $R$  et de rayon  $a_R$ . Ces fonctions sont appelées ondes sphériques écrantées (screened spherical waves) [53]. Les ondes sphériques écrantées sont définies comme des solutions à électron libre qui se comportent comme des harmoniques réelles de leur propre sphère  $i$  centrée au site  $R$  et s'annulent dans tous les autres sites. 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 [25] pour le potentiel sphérique et les harmoniques sphériques. Parce que l'onde sphérique écrantées se comporte comme une harmonique sphérique sur sa propre sphère  $i$ , la condition de correspondance entre les deux fonctions de base devrait être mise en place à l'intérieur de cette sphère. D'autre part, et comme nous le savons, 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 continument et dérivable à  $S_R$  et en continu l'onde sphérique écrantée à  $a_R$ . Enfin, les orbitales muffin-tin exactes sont réalisés 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 densité d'électrons peuvent être déterminées avec le formalisme de fonction de Green.

### III.5.3.3. Technique de la densité complète de charge (FCD).

La technique de la densité complète de charge (Full Charge Density : *FCD*) [58-60] est conçu pour maintenir un rendement élevé mais en même temps, à améliorer les énergies totales avec une précision comparable à celle des méthodes de potentiel complet (Full-Potential : *FP*). L'idée principale derrière la technique *FCD* est d'utiliser la densité de charge totale pour calculer la fonctionnelle de l'énergie totale donnée par l'équation III-23. La densité totale peut être prise à partir d'un calcul selfconsistent utilisant certaines approximations. Dans le cas présent, nous utilisons la densité *EMTO* qui est donnée par :

$$n(r) = \sum_R n_R(r_R) \quad (\text{III-49})$$

Ici, nous divisons la densité totale  $n(r)$  en  $R$  composants  $n_R(r_R)$  définie à l'intérieur des cellules de Wigner-Seitz [61]. Autour de chaque site du réseau nous développons les composants en termes des harmoniques sphériques.

$$n_R(r_R) = \sum_L n_{RL}(r_{RL}) Y_L(\hat{r}_R) \quad (\text{III-50})$$

Pour calculer les différents termes de l'énergie de l'équation III-23, nous devons établir des techniques pour calculer les intégrales spatiales sur les cellules de Wigner-Seitz. Pour cela nous adoptons la technique de fonction de forme (*shape function technique*) [62]. Avec la fonction de forme, l'intégrale sur toute la cellule peuvent être transformées en une intégrale sur la sphère qui entoure la cellule. La fonction de forme est une fonction échelon à 3D correspond à 1 intérieur de la cellule de Wigner-Seitz et zéro autrement. En combinant la *FCD* et la technique de fonction de la forme, l'énergie totale peut être calculée. Elle contient les termes de, l'énergie cinétique, l'énergie d'échange-corrélation et l'énergie électrostatique. Celle-ci est divisée en deux contributions intra- et intercellulaires. Ensuite, l'énergie totale devient

$$E_{tot} = T_S[n] + \sum_R (E_{intraR}[n_R] + E_{xcR}[n_R] + E_{inter}[n]) \quad (\text{III-51})$$

Où le terme intracellulaire  $E_{intraR}[n_R]$  et l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xcR}[n_R]$  ne dépendent que de la densité de charge dans la cellule actuelle ( $R$ ), alors que le terme intercellulaire  $E_{inter}[n]$  dépend des distributions de charges autour des différentes cellules et  $T_S$  est un fonctionnel non local de la densité. Ces termes sont calculés avec précision dans la technique *FCD*.

### III.6 Méthodes d'approximation pour les études des Alliages

#### III.6.1 Approximation du Cristal Virtuel (VCA)

Dans l'approximation du cristal virtuel (*Virtual-Crystal Approximation VCA*), on considère que les alliages construits par plusieurs types d'atomes  $A$  et  $B$  par exemple est aléatoirement distribuée sur les sites d'un réseau cristallin. Le potentiel représentatif de l'alliage par site est considéré comme la superposition des potentiels atomiques de chaque type  $A$  et  $B$  en proportion de leurs concentrations. En terme mathématique [63] :

$$V_{VCA} = xV_A + (1-x)V_B \quad (\text{III-52})$$

Où  $x$  est la concentration atomique de l'atome de type  $A$  et  $V_A$ ,  $V_B$  est le potentiel atomique de l'atome  $A$ ,  $B$  respectivement. Ainsi on construit un Hamiltonien effectif où le potentiel est remplacé par  $V_{eff}$ . Les valeurs propres (énergies) et les vecteurs propres de ce Hamiltonien représentent donc l'alliage complètement désordonné.

Malgré sa simplicité apparente le *VCA* décrit qualitativement les propriétés physiques des alliages avec une précision acceptable [64-70]. Pour améliorer le *VCA* on a utilisé *VCAA* et un bon accord est obtenu. En ce qui concerne le paramètre de réseau de l'alliage suit à peu près la loi de Vegard, avec une petite déviation quadratique (car la dépendance quadratique de potentiel est négligée dans le *VCA*).

#### III.6.2 Supercellule

Généralement pour la modélisation des solides infinis on considère souvent des structures ordonnées et on impose la condition aux limites périodiques (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. Dans le cas particulier de notre alliage ( $A_xB_{1-x}C$ ) et concentrations ( $x = 0, 25, 50, 75$  et  $100\%$ ), la maille élémentaire des phases pures ( $x = 0$ )  $AC$  ou  $BC$  est rhomboédrique (Cellule rouge sur la figure III-3), cependant, pour  $x = 25\%$  la formule chimique du solide ordonné  $AB_3C_4$ , la maille élémentaire est cubique voir la figure III-2, l'atome  $C$  occupe les sommets  $(0\ 0\ 0)$  et les centres des faces  $(0.5\ 0\ 0.5)$ ,  $(0.5\ 0.5\ 0)$  et  $(0\ 0.5\ 0.5)$  tandis que  $B$  occupe le centre du cube  $(0.5\ 0.5\ 0.5)$  et les atomes  $A$  occupent les milieux des arêtes  $(0\ 0\ 0.5)$ ,  $(0.5\ 0\ 0)$  et  $(0\ 0.5\ 0)$ . Pour  $x = 75\%$  les  $A$  et  $B$  s'échangent leurs positions. Pour  $x=50\%$  ( $ABC_2$ ) la maille élémentaire est cubique et peut être comme des alternances des plans atomiques  $AC$  et  $BC$ .

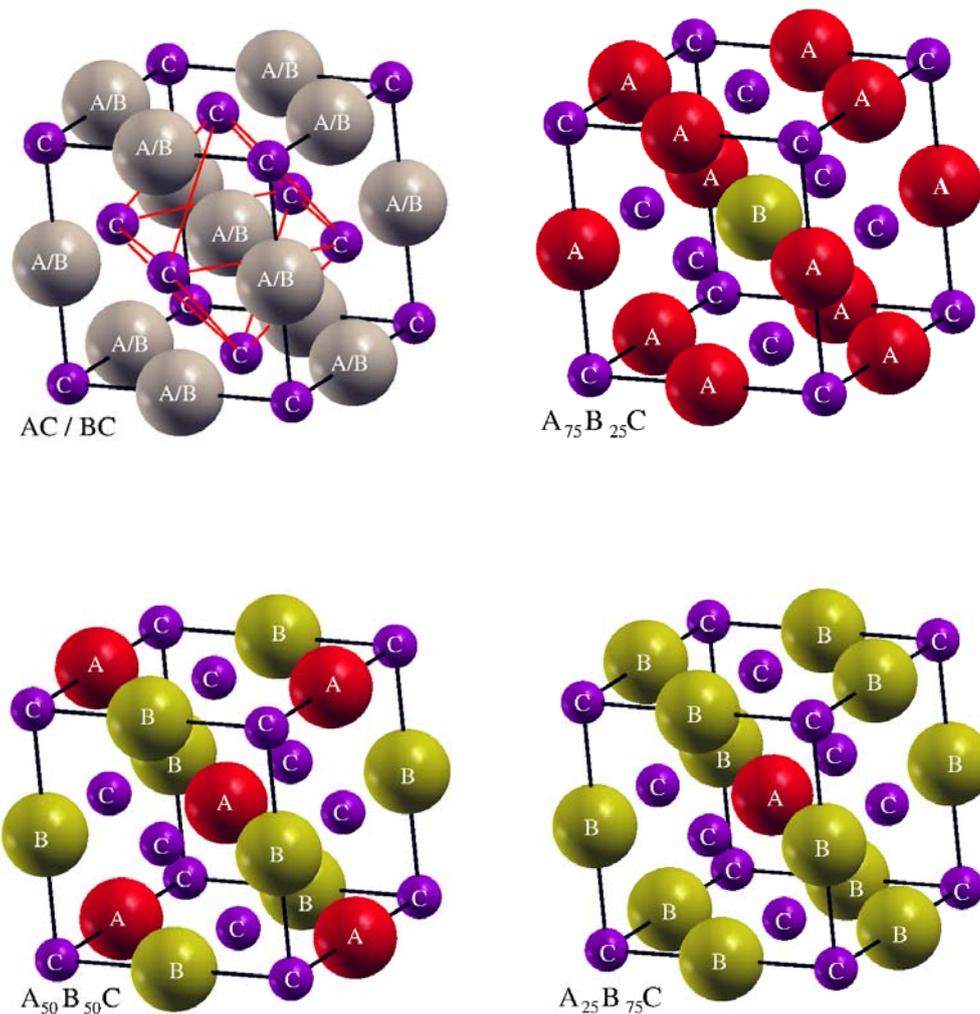


Figure III-3 : La maille élémentaire cubique pour l'alliage  $A_xB_{1-x}C$  pour les concentrations  $x = 0/100, 25, 50$  et  $75$  %

### III.6.3 L'approximation du potentiel cohérent (CPA)

L'approximation du potentiel cohérent ( Coherent Potential Approximation : *CPA*) a été mis en place par Soven [71] pour la problème de structure électronique et par Taylor [72] pour les phonons dans les alliages aléatoires. Plus tard, Györfy [73] 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.

Nous considérons un alliage de substitution ... AaBbCc, où les atomes A, B, C, ... sont répartis de façon aléatoire sur la structure cristalline. Ici  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , ... représentent les fractions atomique des atomes A, B, C, ..., respectivement. Ce système est caractérisé par la fonction de Green  $g$  et les fonctions du potentiel d'alliage Palloy. Ce dernier, en raison de l'environnement, présente des faibles variations près d'atomes de même type.

Il existe deux approximations principales dans la CPA. Premièrement, on suppose que les potentiels locaux autour d'un certain type d'atome de l'alliage sont les mêmes, à savoir l'effet de l'environnement local est négligée. Ces potentiels locaux sont décrits par des fonctions potentielles  $P_A, P_B, P_C, \dots$ . Deuxièmement, le système est remplacé par un montage monoatomique décrit par la fonction potentielle cohérente  $\tilde{P}$  indépendante du site. En termes de fonctions de Green, on se rapproche de la fonction de Green  $g$  réelle par une fonction de Green cohérente  $\tilde{g}$ . Pour chaque composant d'alliage  $i = A, B, C, \dots$  un site unique fonction de Green  $g_j$  est introduit (illustré par la figure III.4). Les principales étapes pour construire la CPA du milieu effectif sont les suivants. Tout d'abord, la fonction de Green cohérente est calculée à partir du potentiel cohérent en utilisant la méthode de la structure électronique. Dans les méthodes Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) [6, 7, 74-77] ou linéaire Muffin-Tin Orbital (LMTO) [8, 9, 49], nous avons:

$$\tilde{g} = [S - \tilde{P}]^{-1} \quad (\text{III-53})$$

$S$  désigne la matrice constante de structure.

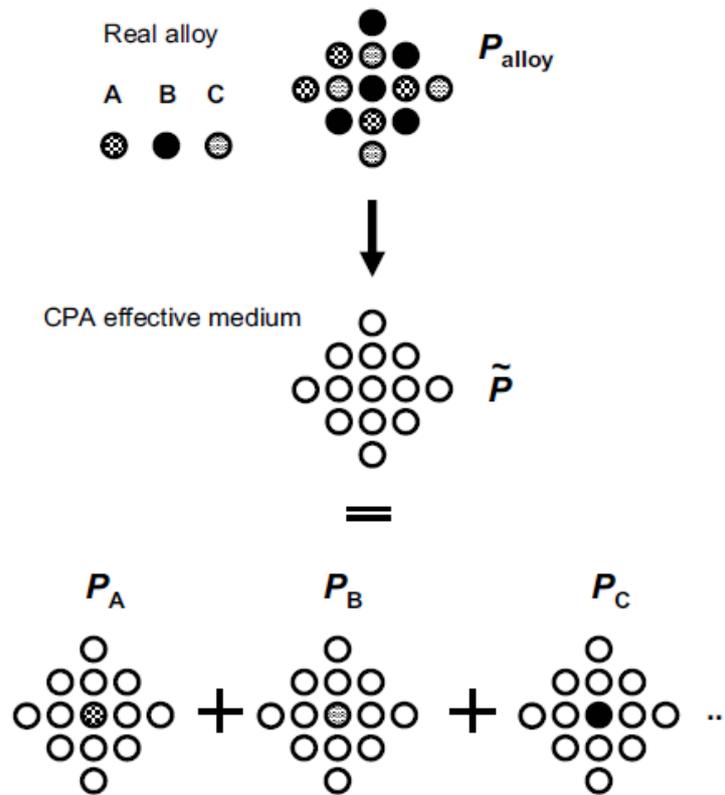
Pour chaque composant d'alliage, une fonction de Green  $g_j$  pour chaque site est introduite, ce qui se traduit mathématiquement par l'équation de Dyson dans l'espace réel.

$$g_j = \tilde{g} + \tilde{g}(P_i - \tilde{P})g_j, \quad i = A, B, C \dots \quad (\text{III-54})$$

La moyenne des différentes fonctions Green doit reproduire la fonction de Green cohérente dans un seul site, c'est-à-dire :

$$\tilde{g} = ag_A + bg_B + cg_C + \dots \quad (\text{III-55})$$

Après des solutions itératives, les fonctions de Green résultantes  $g$  et  $g_j$ , sont utilisées pour déterminer la structure électronique, la densité de charge et de l'énergie totale de l'alliage aléatoire.



**Figure III.4 :** Illustration de l'approximation du potentiel cohérent au problème alliage. L'alliage réel, constitué par des atomes A, B, C, ..., dans la CPA est remplacé par un milieu effectif. Étant donné les notations pour les potentiels:  $P_{\text{alliage}}$  est le potentiel d'alliage réel,  $\tilde{P}$  est le potentiel cohérent,  $P_A, P_B, P_C, \dots$  sont les potentiels de l'alliage composants.

En combinant avec la méthode CPA, le formalisme de l'EMTO est reconduit. La densité de charge totale de symétrie non-sphérique d'un composé  $i$  de l'alliage est représentée par la forme

$$n_R^i(r_R) = \sum_L n_{RL}^i(r_R) Y_L(\hat{r}_R) \quad (\text{III-56})$$

Puisque le problème de l'impureté est traité dans l'approximation à un seul site, le système d'alliage particulier peut contenir une charge nette non nulle. L'effet de l'inadéquation de charge sur le potentiel sphérique est pris en compte en utilisant le modèle d'impureté blindé (SIM) de Korzhavyi et al. [78, 79] Ainsi, un décalage supplémentaire de  $\Delta v_R^{\text{SIM}}$  est ajouté à la partie sphérique du potentiel total autour du site  $R$  (Voir équation (2.70) Livre Ref [53]). Le potentiel total à l'intérieur de la sphère d'un élément d'alliage  $i$  est obtenu comme :

$$U_R^i(r_R) = U_R^{I,i}(r_R) + U_R^M + \Delta U_R^{SCA} + \Delta U_R^{SIM,i} + \mu_{xcR}^i(r_R) \quad (\text{III-57})$$

Où  $U_R^i(r_R)$  est la somme de la contribution électrostatique du noyau  $i$  et le potentiel de Hartree (en unité de Hartree)

$$U_R^I(r_R) = -\frac{2Z_R}{r_R} + 2 \int_{\Omega_R} \frac{n_R(r'_R)}{|r_R - r'_R|} dr'_R \quad (\text{III-58})$$

$U_R^M$  est le potentiel de Madelung

$$U_R^M(r_R) = -\sum_{R' \neq R} \frac{2Z_{R'}}{|r_{R'} + R'|} + \sum_{R' \neq R} 2 \int_{\Omega_{R'}} \frac{n_{R'}(r'_R)}{|r_R - r'_R + R + R'|} dr'_R \quad (\text{III-59})$$

$U_R^{SCA}$  est la différence de potentiel due à l'approximation de cellule sphérique (Spherical cell approximation *SCA*) Voir livre réf. [53] section 2.3.1

$$\Delta U_R^{SIM,i} = \frac{1}{\omega_{R_{NN}}} \sum_{R_{NN}} M_{RL_0 R_{NN} L_0} \Delta Q_{R_{NN}'} \quad (\text{III-54})$$

$\mu_{xcR}$  est la moyenne sphérique du potentiel d'échange et de corrélation

$$\mu_{xcR} \equiv \frac{1}{4\pi} \int \mu_{xcR}([n_R]; r_R) d\hat{r}_R \quad (\text{III-55})$$

**Bibliographie.**

1. J. Friedel, in *Transition Metals: Electronic Structure of d-Band in the Physics of Metals*, edited by J. Ziman, Cambridge University Press, (1969).
2. R. Haydock, *Solid States Physics*-Vol. **35**, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnball, Academic Press, New York, (1980).
3. A. P. Horshfield, A. M. Bratkovky, *J. Phys: Cond. Matt.* **12**, R1 (2000).
4. F. Gautier, in *Itinerant Magnetism* (Université Louis Pasteur, Institut de Physique de Strasbourg, (1981) et F. Gautier, in *Métaux et Alliages de Transition v* (Université Louis Pasteur, Institut de Physique de Strasbourg), F. Gautier, *Mat. Sci. Forum* **59**, 361 (1990).
5. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
6. J. Korryng, *Physica* **13**, 392 (1947).
7. W. Kohn and N. Rostoker, *Phys. Rev.* **94**, 1111 (1954).
8. O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
9. H. Skriver in *The LMTO Method*, Springer-Verlag, Berlin, (1984).
10. J. C. Phillips, L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959), L. Kleinman, J. C. Phillips, *Phys. Rev.* **116**, 880 (1959).
11. W. E. Pickett, in *Pseudopotential Methods in Condensed Matter Applications*, Comp. Phys. Rep, (1988).
12. D. J. Singh, in *Plane Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, Klüwer Academic, Norwell, (1994).
13. D. Born and Oppenheimer, *J.R. Ann. Phys. Rev.* **84**, 457 (1927).
14. D. R. Hartree *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 111 (1928).
15. F. Jensen, *Introduction to computational chemistry*, 1st edn. John Wiley and Sons, New York (1999).
16. W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2000).
17. Cramer, Christopher J. *Essentials of Computational Chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons (2002).
18. C. Møller et M.S. Plesset, *Phys. Rev.*, vol. 46, 1934, p. 618–622
19. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
20. W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
21. R. Parr and W. Yang, in *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, (1989).
22. E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei*, **6**, 602 (1927).

23. L.H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
24. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
25. D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
26. G. Ortiz et P. Ballone. *Phys. Rev. B*, **50(3)**, (1994).
27. J.P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **33**, 8822 (1986), *ibid*, **34**, 7406 (1986) .
28. A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
29. J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986), **40**, 3399 (1989).
30. J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992) .
31. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
32. P. Kireev, *La physique des semiconducteurs*, 2<sup>e</sup> édition, édition Mir. Moscou, (1975).
33. J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2544 (1999), **82**, 5179 (1999).
34. N. Troullier and Martins José Luis, *Phys. Rev. B*, **43(3)** (1991) 1993–2005.
35. [74] Leonard Kleinman and D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.*, **48(20)**, 1425–1428, 1982.
36. [42] Xavier Gonze, Roland Stumpf, and Matthias Scheffler, *Phys. Rev. B*, **44(16)**, 8503–8513, 1991.
37. [34] M. Fuchs and M. Scheffler, *Computer Physics Communications*, **119**, 67–98, 1999.
38. J. C. Slater: *the self consistent field for molecules and solids in quantum theory of molecules and solids*, vol. **4**, Mc Graw Hill, New York (1974).
39. Baroni S., Giannozzi P., Testa A., *Phys. Rev. Lett.* **58** 1861 (1987).
40. Gonze, X., Allan, D. C., Teter, M. P., *Phys. Rev. Lett.* **68** 3603 (1992).
41. Gonze, X., *Phys. Rev. B* **55**, 10337 (1997).
42. Gonze, X., Lee C., *Phys. Rev. B* **55**, 10355 (1997).
43. Baroni S., de Gironcoli S., D. Corso A., Giannozzi P., *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515 (2001).
44. Gonze X., Rignanese G.-M., Caracas, R., *Z. Kristallogr.* **220**, 458 (2005).
45. Aulbur, W. G., Jonsson, L., Wilkins, J. W., *Solid State Physics* **54**, 1 (2000).
46. Blöchl, P. E., *Phys. Rev. B* **50** 17953 (1994).
47. Gonze, X.; Beuken, J.-M., Caracas, R., Detraux, F., Fuchs, M., Rignanese, G.-M.; Sindic, L., Verstraete, M., Zerah, G., Jollet, F., Torrent, M., Roy, A., Mikami, M., Ghosez, Ph., Raty, J.-Y., Allan, D. C., *Comput. Materials Science* **25**, 478 (2002).
48. L. Szunyogh, B. Ujfalussy, P. Weinberger, and J. Koll'ar, *Phys. Rev. B* **49**, 2721 (1994).
49. O. K. Andersen, O. Jepsen, and M. Sob, in *Linearized Band Structure Methods, Lecture Notes in Physics: Electronic Band Structure and Its Applications*, edited by M. Yussouff, Springer Verlag, Berlin, (1987).

50. J. Kübler, *Theory of Itinerant Electron Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, (2000).
51. 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).
52. O. K. Andersen, O. Jepsen, and G. Krier, *Lectures on Methods of Electronic Structure Calculation*. World Scientific, Singapore, 63 (1994).
53. L. Vitos, *the EMTO Method and Applications, in Computational Quantum Mechanicals for Materials Engineers*. London: Springer-Verlag, (2007).
54. L. Vitos, I. A. Abrikosov, B. Johansson. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 156401 (2001).
55. L. Vitos, Johansson. B, J. Kollar and H. L. Skriver, *Phys. Rev. B.* **62**, 10046 (2000).
56. L. Vitos, H. L. Skriver, B. Johansson, and J. Koll'ar, *Comput. Mater. Sci.* **18**, 24 (2000).
57. L. Vitos, *Phys. Rev. B.* **64**, 014107 (2001).
58. L. Vitos, J. Kollár, H. L. Skriver, *Phys. Rev. B.* **55**, 13521 (1997).
59. L. Vitos, J. Kollár, H. L. Skriver, *Phys. Rev. B.* **49**, 16694 (1994).
60. J. Kollár, L. Vitos, H. L. Skriver, *Phys. Rev. B.* **49**, 11288 (1994).
61. J. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
62. J. Kollár, L. Vitos, H. L. Skriver. *From ASA Towards the Full Potential*. In: Dreysse, H. (ed.) *Lecture Notes in Physics: Electronic structure and Physical Properties of Solids*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo (2000).
63. L. Bellaïche and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **61**, (2000) 7877
64. P. Souvatzis, M. I. Katsnelson, S. Simak, R. Ahuja, O. Eriksson and P. Mohn, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 012201
65. A. Sani, B. Noheda, I. A. Kornev, L. Bellaïche, P. Bouvier and J. Kreisel, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 020105
66. O. De la Peña-Seaman, R. de Coss, R. Heid and K.-P. Bohnen, *Phys. Rev. B* **76** (2007) 174205
67. Kh. Bouamama , P. Djemia, K. Daoud and S.M. Chérif, *Computational Materials Science* **47**, (2009) 308
68. K. Bouamama, P. Djemia, N. Lebga and K. Kassali, *Semicond. Sci. Technol.* **24** (2009) 045005
69. K. Daouad, Kh. Bouamama, P. Djemia and S. M. Chérif, *International Journal of High pressure research*, 31, No. 2, (2011) 310
70. K. Bouamama, P. Djemia, N. Lebga and K. Kassali, *Modern Physics Letters B*, **23**, No. 29 (2009) 3453

71. P. Soven, *Phys. Rev.* **156**, 809 (1967).
72. D. W. Taylor, *Phys. Rev.* **156**, 1017 (1967).
73. B. L. Györfy, *Phys. Rev. B* **5**, 2382 (1972).
74. Weinberger, P., *Electron Scattering Theory for Ordered and Disordered Matter*. Clarendon Press, Oxford (1990).
75. Gonis, A., *Green Functions for Ordered and Disordered Systems Studies*, Mathematical Physics 4, North Holland (1992).
76. Ham, F. S., Segall, B., *Phys. Rev.* **124**, 1786 (1961)
77. Faulkner, J. S., Davis, H. L., Joy, H. W., *Phys. Rev.* **161**, 656 (1967)
78. P. A. Korzhavyi, A. V. Ruban, I. A. Abrikosov, H. L. Skriver, *Phys. Rev. B*, **51**, 5773 (1995).
79. A. V. Ruban, H. L. Skriver, *Phys. Rev. B*. **66** 024201 (2002).

Chapitre

4

*Résultats et discussion.*

# Chapitre IV

## Résultats et discussion

### IV.1 Introduction

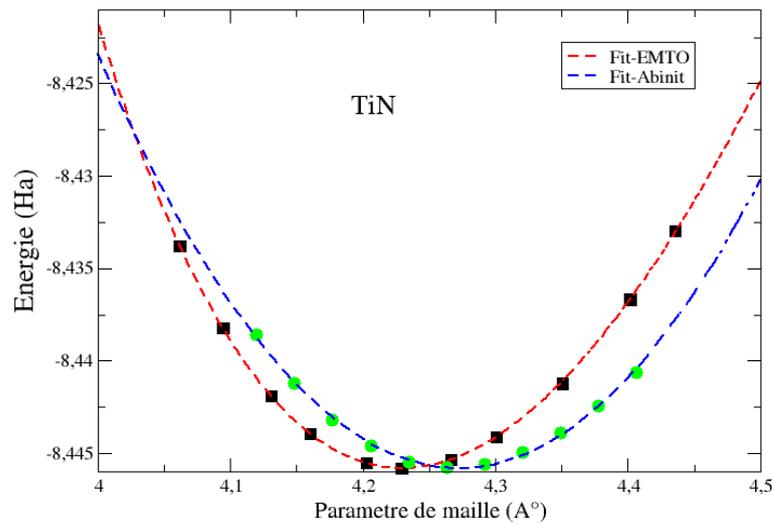
L'évolution des technologies de ces dernières années a conduit à un développement majeur des matériaux utilisés dans tous les domaines de l'ingénierie. Dans le domaine mécanique, l'utilisation des revêtements s'est généralisée, notamment pour améliorer la durée de vie des outils de coupe. Un des premiers revêtements utilisés dans ce domaine a été le nitrure de titane TiN au début des années 60. Des recherches ont été effectuées pour améliorer les propriétés, des métaux de revêtement, tel que la résistance à l'usure, la résistance à l'oxydation et la durée de vie. Ces recherches ont conduit à modifier la composition du revêtement par l'ajout d'autres éléments au binaire TiN. Dans ce chapitre, nous allons étudier l'effet du dopage de TiN par des métaux de transition (Me). On s'intéresse essentiellement au dopage par Zr, V, Nb et Ta. Dans le cas de Zr, le nombre total d'électrons par cellule reste invariant, tandis que dans le cas de V, Nb et Ta il y a une augmentation de nombre d'électrons.

Le dopage conduit aux modifications des propriétés électroniques, structurales et mécaniques des alliages  $Ti_xM_{1-x}N$ . On exposera initialement les propriétés de TiN dans la phase pure. Ces propriétés sont étudiées par des méthodes ab-initio (*ABINIT* et *EMTO*) exposés dans le chapitre précédent.

### IV.2 Le nitrure de titane TiN

TiN se cristallise dans le système cubique à faces centrées (*cfc*), de type *NaCl* avec un paramètre de réseau expérimental de  $0.424 \text{ nm}$  [1-3]. Notre paramètre de réseau ( $a_0$ ) est de  $0.426 \text{ nm}$  (Voire la Figure IV-1) qui représente une surestimation de  $0.6\%$  comparé avec l'expérimental.

Dans la figure IV-1, on montre la variation de l'énergie totale, par cellule, calculée par le code *ABINIT* (ligne bleu) et par le code *EMTO* en rouge. Pour les deux méthodes, on a utilisé la paramétrisation PBE du potentiel d'échange et de corrélation. Cependant dans la première méthode on a utilisé le norm-conserving pseudopotential de types *Hammann* [4] et *Troullier-Martins* [5] voir section 4.4.2 chapitre III. L'énergie totale a été calculée avec une grille dense de points  $k$  ( $16 \times 16 \times 16$ ). Tandis que dans l'*EMTO* le potentiel exact utilisé est et  $1500$  pour échantillonner la zone de Brillouin.



**Figure IV-1:** La variation de l'énergie totale par cellule, calculée par le code *ABINIT* (Ligne bleu) et par le code *EMTO* (en rouge).

La variation de l'énergie totale en fonction de  $a_0$  a été ensuite interpolée par la formule de *Burch Murnaghan* (Voir chapitre II) qui permet d'obtenir le paramètre de réseau optimum pour le *TiN* qui est de l'ordre de  $0,4267 \text{ nm}$  (*ABINIT*) et de  $0,4245 \text{ nm}$  (*EMTO*). 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 *TiN*  $B=267 \text{ GPa}$  (*ABINIT-VCA*) et  $265 \text{ GPa}$  (*EMTO-CPA*) qui sont en bon accord avec les résultats obtenus par d'autres calculs [13, 19]. Le *Bulk Modulus* obtenu par  $E$  en fonction de  $a_0$  peut être relié aux constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  par la relation II-19 (le cas cubique) et puisque on s'intéresse aux propriétés mécaniques les constantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  sont aussi calculées comme c'est expliqué dans la section II.2.3. On a obtenu  $C_{11}=561 \text{ GPa}$ ,  $C_{12}=122 \text{ GPa}$  et  $C_{44}=160 \text{ GPa}$  en bon accord aussi avec les autres études théoriques (voir Tableau IV-1).

Dans la figure IV-2, on montre la densité d'état (*DOS*) totale de *TiN* et la *DOS* partielle associée aux orbitales *3d* de *Ti* et *2p* de *N*. On constate que les états occupés sont essentiellement les orbitales *2p* de *N* et les états vides sont les orbitales *3d* de *Ti*. Le Niveau de Fermi se trouve entre ses deux états (pseudogap) à  $2,5 \text{ eV}$  au-dessous des orbitales *d* de *Ti* et à  $5 \text{ eV}$  au-dessus de *2p* de *N*. On verra que lorsqu'on dope avec *V*, *Nb* ou *Ta*, ces orbitales vont se déplacer.

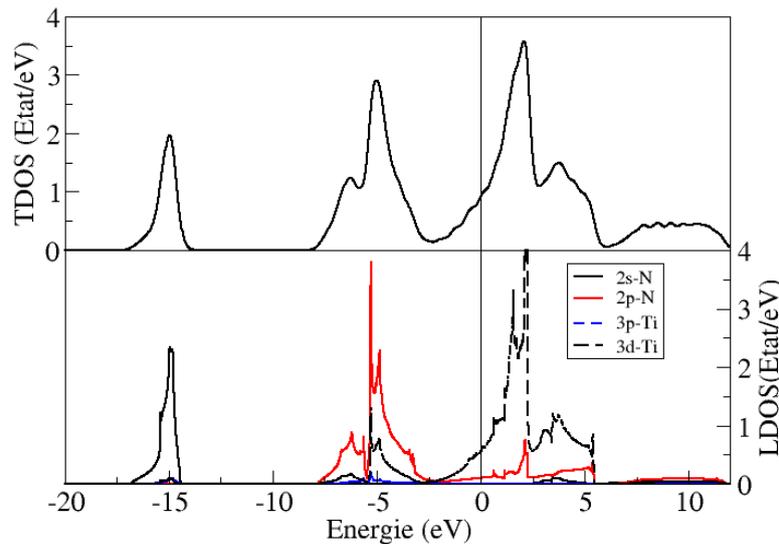


Figure IV-2 : la densité d'état (*DOS*) totale de *TiN* et la *DOS* partielle.

### IV.3 $Ti_xTa_{1-x}N$

#### IV.3.1 Stabilité de phase, analyse des propriétés structurales.

L'énergie libre de mélange de Gibbs, des alliages désordonnés  $Ti_xTa_{1-x}N$  avec une structure *NaCl* (*B1*), calculées à  $T = 0 \text{ K}$  (c'est à dire, l'énergie de formation  $E_{Form}$ ) en utilisant l'approximation de cristal virtuelle (*VCA*) dans le code *ABINIT* et l'approximation du potentiel cohérent (*CPA*) dans le code *EMTO*. Pour les deux méthodes l'approximation de gradient généralisé (*GGA*) a été employée pour paramétriser le potentiel d'échange et de corrélation. La variation de L'énergie libre de mélange de Gibbs en fonction de la fraction atomique  $x$  de *TiN* est représentée sur la figure IV-3. L'énergie de formation (Equation IV-1), calculée par l'*EMTO*, est négative dans l'ensemble de la composition, ce qui implique que les solutions solides cubique désordonnées sont stables  $Ti_xTa_{1-x}N$ , ce qui est en bon accord avec

l'expérience. Cependant, l'énergie de mixage obtenue par le code *ABINIT* dépend de la méthode utilisée. Elle est négative par la méthode de *SC*, confirmant ainsi la stabilité de la solution désordonnée, et positive par la *VCA*. Ce désaccord entre *VCA* d'une part et *SC* et *CPA* d'autre part vient du fait que dans le *VCA* l'erreur commise dans le potentiel effectif est proportionnel à la différence entre le potentiel atomique de chaque composé A et B  $V_{eff} = xV_A + (1-x)V_B$ . Dans notre cas *Ti* et *Ta*, comme le *Ti* et *Ta* se trouvent dans deux colonnes différentes et dans la 4<sup>ème</sup> et la 6<sup>ème</sup> ligne respectivement, nous attendons que la différence de potentiel atomique soit large limitant ainsi l'exactitude de *VCA*. Expérimentalement, les films des alliages désordonnés  $Ti_xTa_{1-x}N$  peuvent être stabilisés dans une certaine gamme de composition, selon la température et le processus d'élaboration [6-9], car l'entropie configurationnelle est toujours positif ( $S_{TaTiN} > xS_{TiN} + (1-x)S_{TaN}$ ) et le terme associé dans l'énergie libre ( $-T\Delta S$ ) est toujours négatif. Donc, si l'énergie de mixage ( $E_{Form}$  de l'équation IV-1) est négative, l'alliage désordonné est toujours stable indépendamment de la température.

$$E_{Form}(x) = E_T(Ti_xTa_{1-x}N) - (1-x)E_T(TaN) - xE_T(TiN) \quad (IV-1)$$

Cependant si  $E_{Form}$  est positive, la solution désordonnée est instable à basse température et devient stable à haute température ( $T > TC = E_{Form}/\Delta S$ ) et permet une diminution de l'énergie libre de Gibbs [10] jusqu'à ce que les valeurs négatives pour des températures assez élevées. Les paramètres de maille calculés,  $a_0$ , par les codes *ABINIT-VCA*, *ABINIT-SC* et *EMTO-CPA* sont présentées sur la figure IV-4 en fonction de la composition  $x$ . Le paramètre de maille diminue progressivement avec l'augmentation de la fraction atomique  $x$  de *TiN*, mais ne dépasse pas 5%, qui sont la différence entre les paramètres de maille des phases pures *TiN* et *TaN*. Comme les énergies de mixage, les paramètres de réseau calculés par *CPA* et *SC* pour alliages ordonnés sont proches et contrairement au désaccord dans  $E_{Form}$  avec le *VCA*, les paramètres de réseau calculés par *VCA* sont en accord avec ceux de *CPA* et *SC*. Donc les résultats des paramètres de maille obtenus par les trois méthodes sont proches et sont en bon accord avec les résultats expérimentaux (voir tableau IV-1).

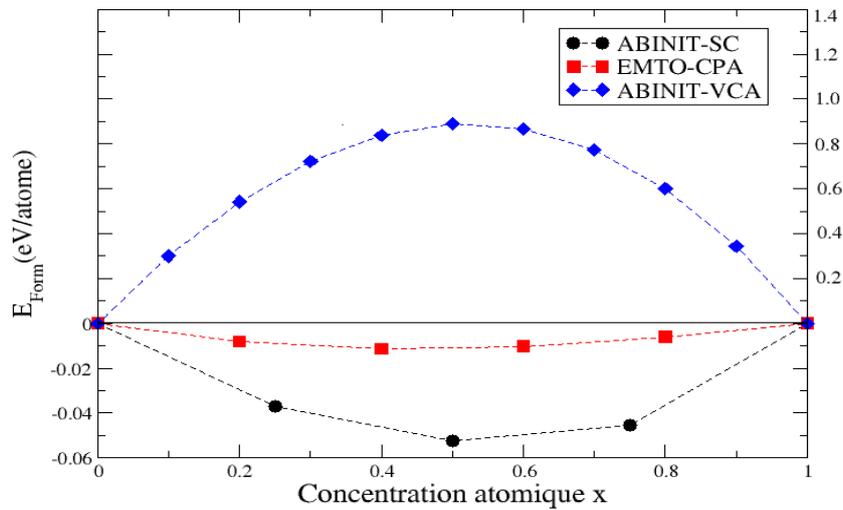


Figure IV-3 :L'énergie libre de mélange de Gibbs de l'alliage de  $Ti_xTa_{1-x}N$  en fonction de x de TiN SC (cercles noires), CPA (carrés rouges) et VCA (diamants bleus).

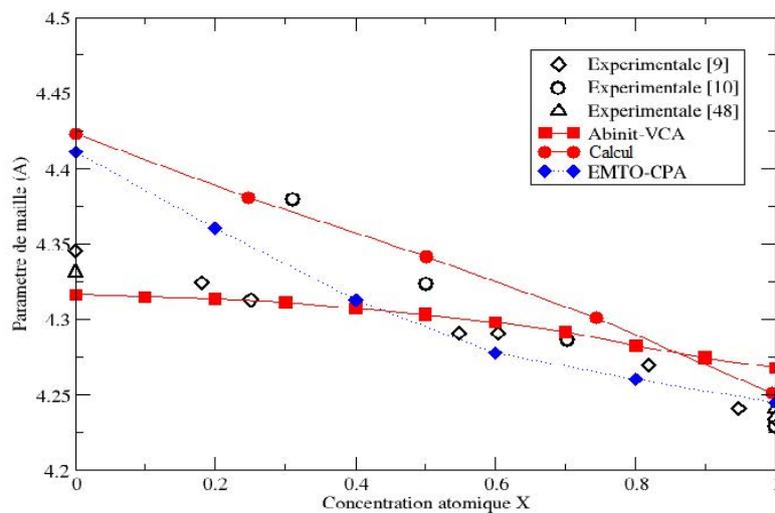


Figure IV-4 :L'évolution de paramètres de réseau en fonction de x de TiN pour l'alliage de  $Ti_xTa_{1-x}N$  mesurés expérimentalement (symboles vides) et calculés théoriquement (symboles plains).

A titre de comparaison, les paramètres de maille expérimentaux de films de  $Ti_xTa_{1-x}N$  mesurées par Koutsokeras et al. [6], Abadias et al. [7] et Rachbauer et al. [9], et d'autres résultats théoriques [9, 11] ainsi que les valeurs de référence en massif [12] sont également rapportés dans la figure IV-4 et le tableau IV-1. Comme prévu lorsque les atomes de  $Ti$  substituent des atomes de  $Ta$ , une diminution du paramètre de maille est observée avec

l'augmentation de la fraction atomique  $x$  de  $TiN$ , car le rayon atomique associé au  $Ti$  est plus petit que celui de  $Ta$ . Nous trouvons un meilleur accord entre nos paramètres du réseau calculés pour  $TiN$  et  $TaN$  et les paramètres du réseau connus de volume  $\delta-TaN$  ( $0.433nm$ ) et  $\delta-TiN$  ( $0.4242nm$ ), ainsi que les récents calculs ab-initio de *Holec* et al. [13] (pour  $x = 0, 0.25, 0.5$  et  $0.75$ ). On constate qu'il y a une légère déviation entre différentes méthodes mais ne dépasse pas 5%. On doit mentionner que les calculs de *CPA* ont été faits pour la structure  $L_{21}$  (deux sphères vides supplémentaires à la structure  $B_1$ ).

Toutefois, des écarts de la règle de Vegard sont constatés pour les mélanges  $Ti_xTa_{1-x}N$ , qui donne le paramètre de maille des alliages en fonction des paramètres de maille des constituants, c.-à-d. :

$$a_{Veg} = xa_{TiN} + (1-x)a_{TaN} \quad (IV-2)$$

Les valeurs calculées présentent un petit écart positif systématique de la règle de mélange qui peut suggérer une tendance à la séparation de phase. Néanmoins, l'écart par rapport à la règle de la Vegard est caractérisé par un paramètre de courbure légèrement positif

$$a_0 = xa_{TiN} + (1-x)a_{TaN} + x(1-x)b_0 \quad (IV-3)$$

Avec  $b_0 = 0.0044 nm$  (*VCA*)

Les paramètres de maille des films tels que déposés [7, 9] sont au-dessus de nos résultats théoriques de *VCA* avec une différence décroissante avec l'augmentation de la fraction atomique de  $TiN$  jusqu'à  $x \sim 0.8$ , tandis que pour les fractions plus élevées ( $x > 0.8$ ), les valeurs expérimentales sont au-dessous. Cependant, un meilleur accord ( $<1\%$ ) est obtenu pour les paramètres de maille sans stress [6]. Ceci est dû au fait que les paramètres de réseau mesurés pour des échantillons lors de l'élaboration dépendent fortement de contrainte. Nos résultats sont toujours inférieurs à ceux calculés dans Réf. [11].

Pour les calculs de *CPA* ainsi que pour les calculs de *SC*, les paramètres de réseau sont supérieurs d'environ 2% pour des alliages riches en  $TaN$  et deviennent presque égaux aux valeurs expérimentales pour des alliages riches en  $TiN$ . En tout, les résultats théoriques représentent une déviation maximale de 3% pour toutes les valeurs de  $x$ .

**Tableau IV-1 :** Les paramètres de réseau  $a_0$ (nm), les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  (en GPa) calculées pour un monocristalline et le Bulk module  $B$ , le module de Young  $E$ , Le module de cisaillement  $G$  et (en GPa ) calculés pour des alliages  $Ti_xTa_{1-x}N$ .

Composition	$a_0$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$B$	$E$	$G$	$\nu$	Refs.
TiN	0.4267	561	122	160	267	445	182	0.223	VCA
	0.4245								CPA
	0.424								Expt.[6]
	0.4242								Expt.[12]
	0.4253	575	130	163	275	450	180	0.254	Calc.[13]
	0.425	625	165	163	319	469	187		Expt.[16]
		626		156					Expt.[17]
	0.4254	640	115	159	290	489	200	0.219	Calc.[18]
0.4275				264			Calc.[19]		
						181		Expt.[23]	
$Ti_{0.75}Ta_{0.25}N$	0.4286	674	124	146	313	469	188	0.245	VCA
	0.4279	659	115	145					SC
	0.4264				292				CPA
	0.427								Expt.[6]
	0.430								Calc.[11]
$Ti_{0.5}Ta_{0.5}N$	0.4303	763	118	124	342	461	182	0.269	VCA
	0.4292	735	117	125					SC
	0.4295				302				CPA
	0.429								Expt.[6]
	0.434								Calc.[11]
$Ti_{0.25}Ta_{0.75}N$	0.4313	829	117	98	358	429	165	0.298	VCA
	0.4304	812	117	100					SC
	0.4348				308				CPA
	0.4312								Expt.[6]
	0.438								Calc.[11]
TaN	0.4316	901	109	72	373	381	143	0.329	VCA
	0.4411				318				CPA
	0.4345								Expt.[6]
	0.4426	715	138	60	325	300	110	0.421	Calc.[9]
	0.442								Calc.[11]
	0.4.33							Expt.[12]	
	0.4408				329			Calc.[19]	
	0.434	783	167	20	372	176	62	Calc.[20]	
	0.4326	827	156	73	380			Calc.[21]	
0.4547	678	119	46	306	259	96	0.358	Calc.[34]	

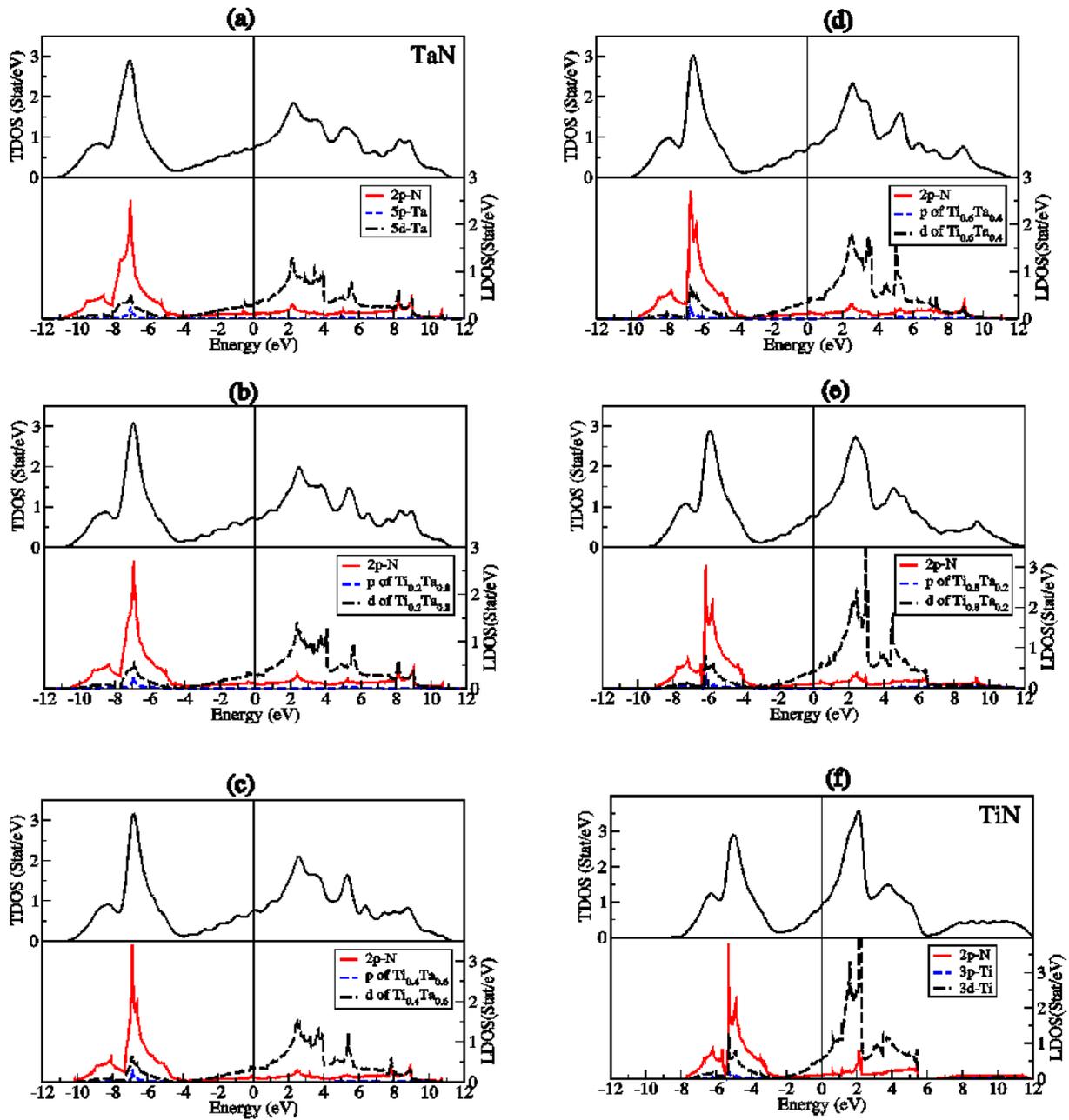
### IV.3.2 Propriétés électroniques.

La densité d'états électroniques est en corrélation avec la liaison chimique entre les atomes d'azote et métal et peut donner un aperçu de la gamme de solubilité entre les composés  $TaN$  et  $TiN$ . La Figure IV-5, pour toutes les compositions étudiées avec le code *ABINIT-VCA* (volontairement on a caché les contributions d'électrons de la couche  $S$  de  $N$  et métaux), permet de souligner plusieurs caractéristiques :

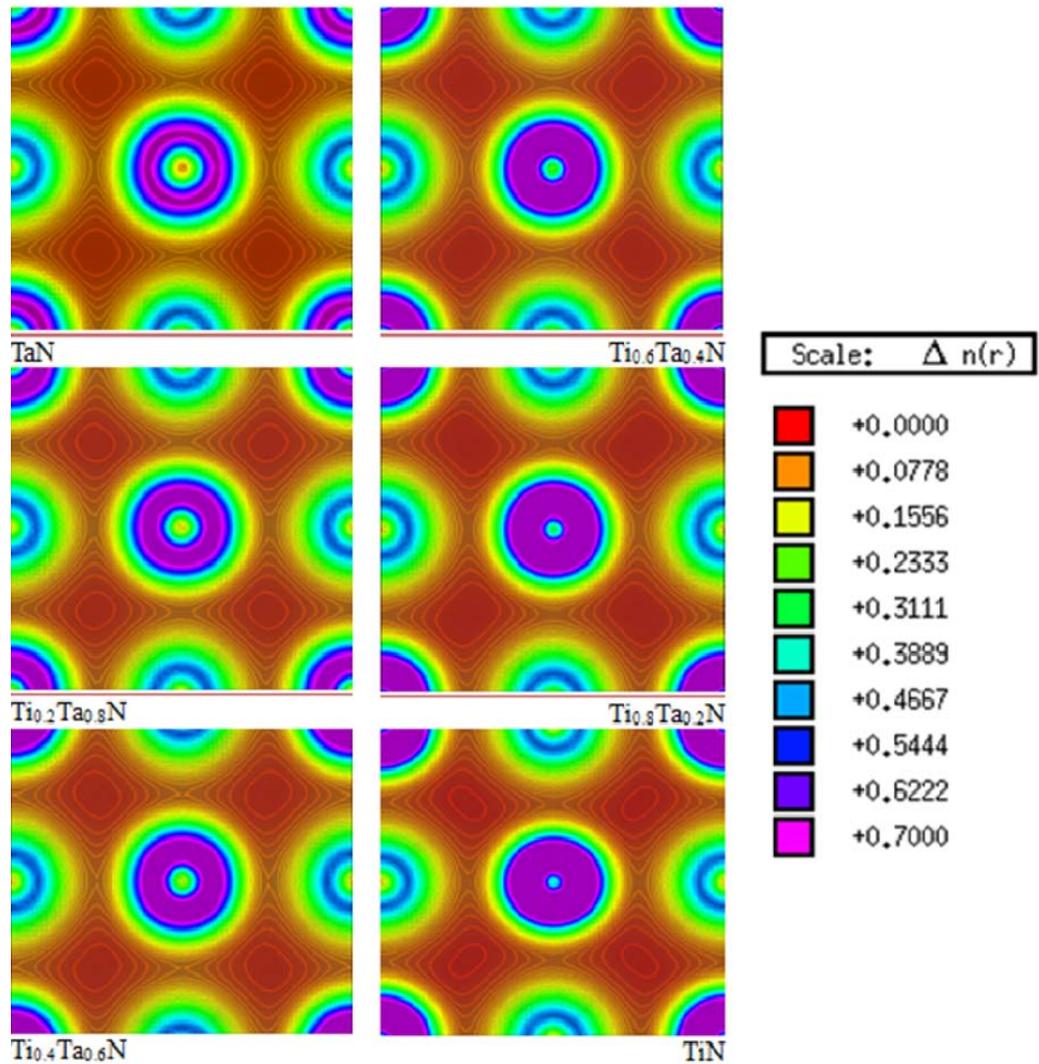
(i) la région d'énergie de  $-12$  à  $-2$  eV est caractérisée par la forte hybridation des électrons de type  $d$  des métaux avec les électrons de type  $p$  de  $N$ , qui est à l'origine de la liaison covalente de ces matériaux [11]. Ces orbitales se déplacent vers les hautes énergies avec l'augmentation de la fraction atomique  $x$  de  $TiN$ . Ils sont caractérisés par deux pics, qui se trouvent initialement à  $-9$  et à  $-7$  eV pour le  $TaN$ , et progressivement se déplacent pour atteindre  $-7$  et  $-5$  eV pour le  $TiN$ .

(ii) la région d'énergie de  $-2$  à  $6,5$  eV montre les états d'énergie représentés principalement par les orbitales de type  $d$  de  $(Ti_xTa_{1-x})$  et une petite contribution des orbites de type  $p$  de  $N$ . Cette région se modifie d'une manière significative par l'augmentation de la concentration  $x$  de  $TiN$ .

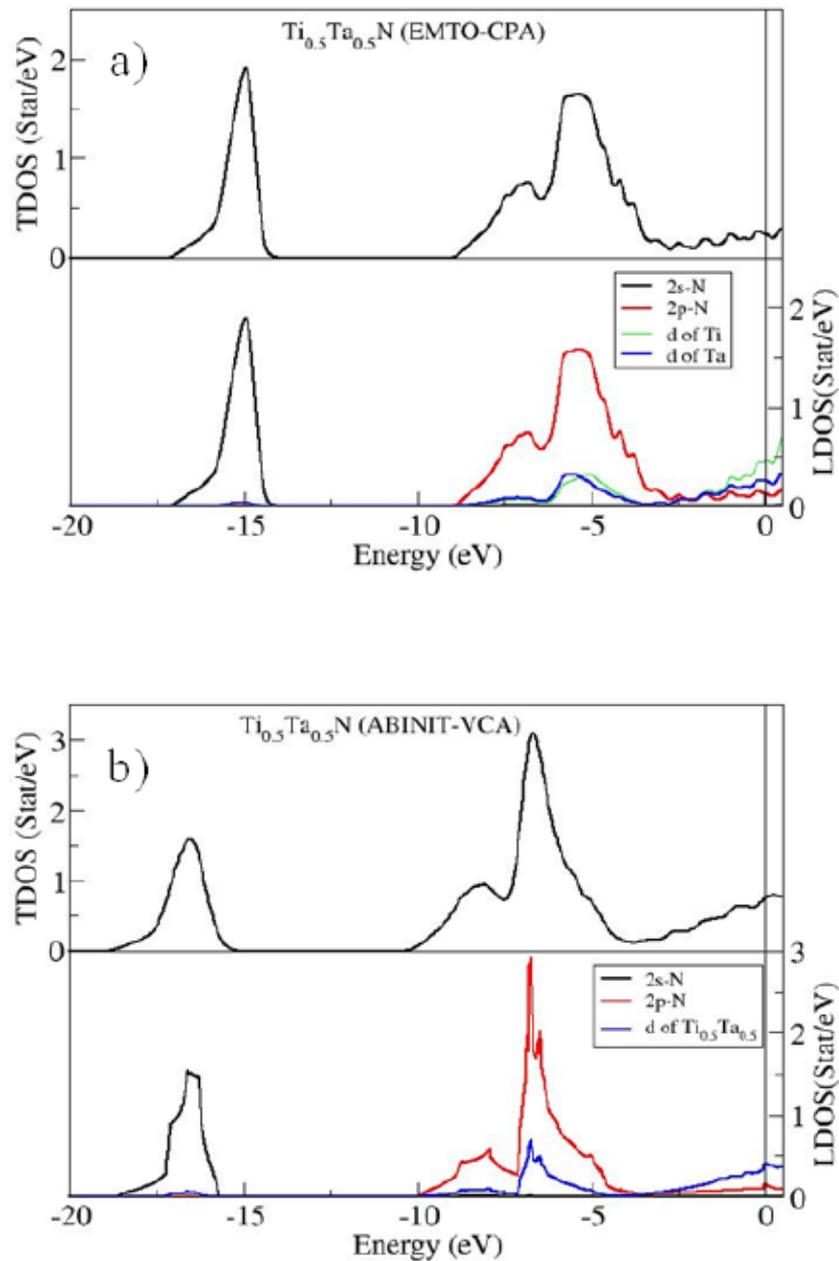
Les contours des isovaleurs de Densité de charge projetés sur plan  $(001)$  de la structure cubique de  $TiTaN$  calculés par le code *ABINIT-VCA* sont présentés sur la figure IV-6. Elle montre clairement une variation des contours d'une forme circulaire pour  $TaN$  vers une forme elliptique pour le  $TiN$ . Cela traduit la variation de la liaison d'une nature covalente pour  $TaN$  vers une nature ionique pour le  $TiN$  et une évolution progressive d'une liaison directionnelle d'un matériau dur ( $TaN$ ) pour un caractère métallique de ( $TiN$ ) [7]. Ces résultats sont en accord avec la densité d'états électronique présentée sur la figure IV-2, où l'hybridation des électrons  $d$  des atomes métalliques ( $Ti_xTa_{1-x}N$ ) inférieure à  $-5$  eV avec les électrons  $p$  de  $N$  est plus prononcée pour le  $Ta$  que pour le  $Ti$ . Le même constat est fait à partir de calcul *EMTO-CPA* de *DOS* (Figure IV-7.a). On compare les deux *DOS* obtenues par les deux codes *ABINIT-VCA* (Figure IV-7.b) et *EMTO CPA* pour l'alliage  $Ti_{0.5}Ta_{0.5}N$  et on constate également un bon accord qualitatif avec d'autres calculs sur les composés ordonnés de  $TiN$  [11, 14].



*Figure IV-5 : La densité totale d'états (TDOS) et partielles (LDOS) pour l'alliage désordonné  $Ti_xTa_{1-x}N$  pour différentes valeurs de  $x$  : (a)  $x=0$  ( $\delta$ -TaN), (b)  $x=0.2$  ( $Ti_{0.2}Ta_{0.8}N$ ), (c)  $x=0.4$  ( $Ti_{0.4}Ta_{0.6}N$ ), (d)  $x=0.6$  ( $Ti_{0.6}Ta_{0.4}N$ ), (e)  $x=0.8$  ( $Ti_{0.8}Ta_{0.2}N$ ), (f)  $x=1$  ( $\delta$ -TiN).*



**Figure IV-6 :** La densité de charge des électrons de valence ( $\Delta n$ ) dans les plans (011) pour l'alliage désordonné  $Ti_xTa_{1-x}N$  pour différentes valeurs de  $x= 0(\delta-TaN)$ , 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 et 1( $\delta-TiN$ ).

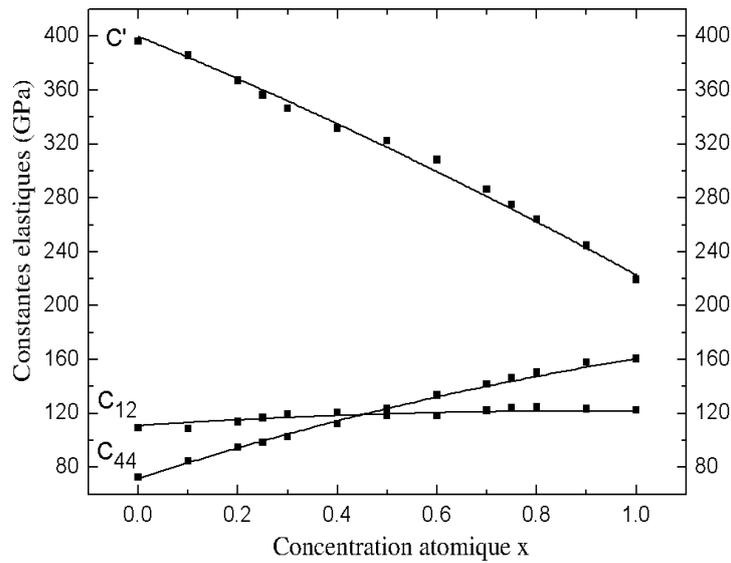


**Figure IV-7:** La densité totale d'états (TDOS) et partielles (LDOS) pour l'alliage désordonné  $Ti_{0.5}Ta_{0.5}N$  calculé par : a) EMTO-CPA et b) ABINIT-VCA.

### IV.3.3 Propriétés élastiques.

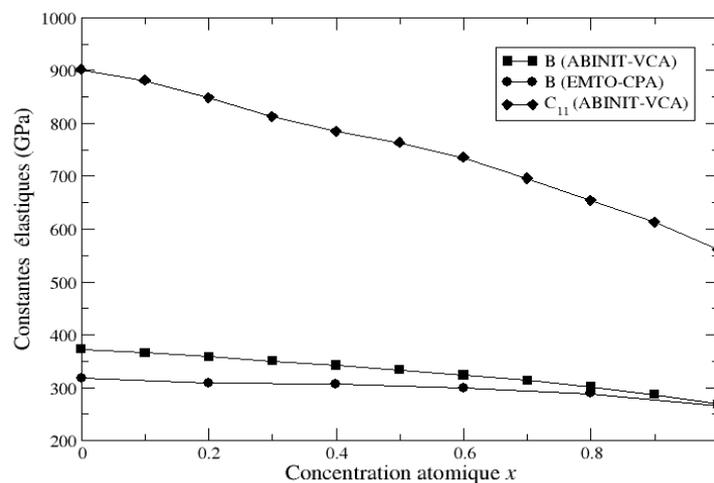
Dans le tableau IV-1, nous résumons les résultats des calculs *ABINIT-VCA*, *ABINIT-SC* et *EMTO-CPA* des constants élastiques monocristallins en utilisant *GGA*. Les critères de stabilité élastique [15] ( $B > 0$ ,  $C' > 0$ ,  $C_{44} > 0$  et  $C_{11} > 0$ ) sont satisfaites pour tous les alliages  $Ti_xTa_{1-x}N$  avec une structure cubique de type *NaCl* (*B1*). Pour  $\delta-TiN$ , les constantes élastiques calculées sont en bon accord avec les données expérimentales [16, 17] et théoriques [13, 18, 19], alors que pour  $\delta-TaN$ , une plus grande différence, est constatée avec les calculs précédents du *Bulk Modulus B*, sauf pour les réf. [20, 21] ceux qui fournissent une valeur proche de  $380 \text{ GPa}$  qui devrait promouvoir le  $\delta-TaN$  en tant que candidat pour les matériaux ultra dure [21]. Il est connu que les constantes élastiques calculées avec l'approximation *GGA* sont souvent plus petite que les valeurs correspondantes de *LDA*, comme pour le système  $Ti_xZr_{1-x}N$  indiqué dans la référence [22]. Ceci peut être lié au fait que les procédés de calcul sur la base de l'approximation *GGA* surestiment le paramètre de maille par rapport au l'approximation *LDA* (voir par exemple Figure 2 dans la réf. [22]). En outre, on peut noter le très bon accord entre nos calculs de module effectif de cisaillement élastique  $G$  avec sa valeur expérimentale pour les films de  $TiN$  poly-cristallins isotropes qui est de l'ordre de  $181 \text{ GPa}$  obtenue par *BLS* [23]. Les constantes d'élasticité  $C_{12}$ , les modules de cisaillement  $C'$  et  $C_{44}$  de l'alliage  $Ti_xTa_{1-x}N$  calculées par *ABINIT-VCA* sont présentées dans la figure IV-8. La constante élastique  $C_{11}$  et le *Bulk Modulus B*, calculés par le code *ABINIT-VCA*, sont présentés sur la figure IV-9 avec les résultats de  $B$  obtenue par le code *EMTO-CPA*.

Les résultats de calcul de *ABINIT-VCA* montrent que les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C'$  et  $B$  diminuent progressivement lorsque la fraction atomique  $TiN$  augmente, avec un écart positif de la règle de mélange caractérisé par un paramètre de courbure positif  $b = 145 \text{ GPa}$  pour  $C_{11}$ ,  $b = 24 \text{ GPa}$  pour  $C'$  et  $b = 60 \text{ GPa}$  pour  $B$ , respectivement. Contrairement aux constantes élastiques  $C_{44}$  et  $C_{12}$  qui augmentent progressivement lorsque la fraction atomique  $TiN$  augmente, avec un écart positif de la règle de mélange caractérisé par un paramètre positif de courbure  $b = 30 \text{ GPa}$  pour  $C_{44}$ ,  $b = 13 \text{ GPa}$  pour  $C_{12}$ . Les calculs *EMTO-CPA* montrent que la constante élastique  $C_{44}$  présente le même comportement voir la figure IV-10.

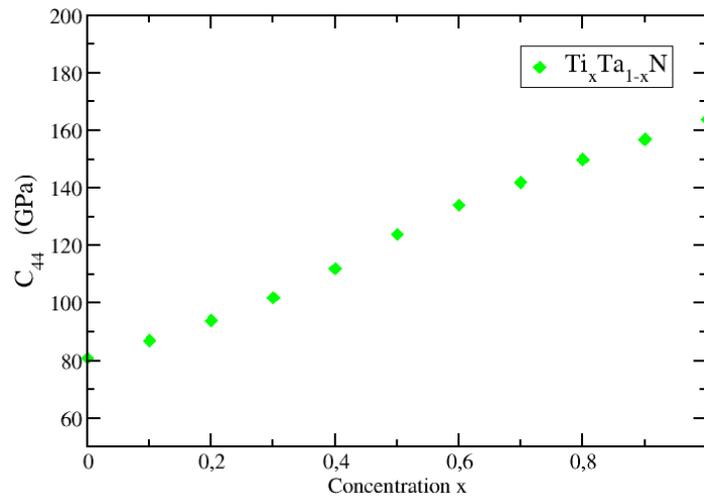


**Figure IV-8 :** Les constantes élastiques  $C_{12}$ ,  $C'$  et  $C_{44}$  pour l'alliage désordonné  $Ti_xTa_{1-x}N$  en fonction de la fraction atomique  $x$  de  $TiN$ , obtenues par le VCA en utilisant le GGA.

Dans la figure IV-9, on montre que les *Bulk Modulus*  $B$  calculés par *EMTO CPA* sont proches de ceux de *VCA* et ont la même forme.



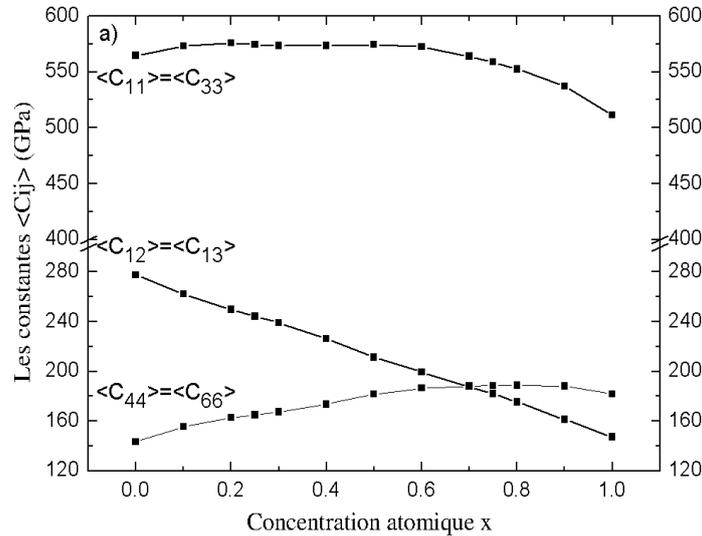
**Figure IV-9 :** Les constantes élastiques  $C_{11}$ , et le Bulk Modulus  $B$  pour l'alliage désordonné  $Ti_xTa_{1-x}N$  en fonction de la fraction atomique  $x$  de  $TiN$ , obtenues par le VCA en utilisant le GGA.



**Figure IV-10 :** Le constante élastique  $C_{44}$ , pour l'alliage désordonné  $Ti_xTa_{1-x}N$  en fonction de la fraction atomique  $x$  de  $TiN$ , obtenues par le CPA en utilisant le GGA.

La déviation de nos constantes élastiques calculés de celles mesurées expérimentalement va motiver d'autres calculs qui ne figurent pas dans ce document dans un futur travail, de l'ensemble des constantes élastiques  $C_{ij}$  en utilisant également la méthode spéciale de structures quasi aléatoire (Special Quasirandom Structures method *SQS*) de l'alliage  $Ti_xAl_{1-x}N$  dans la structure *NaCl* suivant les travaux de Alling et al. [24]. Il est également intéressant de discuter nos résultats en référence aux travaux de S.H. Jhi et al. [25] qui est un exemple d'une comparaison réussite entre les calculs de l'élasticité et des propriétés électroniques de l'alliage  $TiC_xN_{1-x}$  entre le *VCA* et *SC*. La même tendance non monotone est trouvée entre le constante élastique de cisaillement  $C_{44}$  calculée et la micro-dureté  $Hv$  mesurée avec un maximum pour une concentration en électrons de valence (*VEC*) de  $\sim 8,4$  par cellule ( $x \sim 0,6$ ), comme il a été montré précédemment par H. Holleck [26] pour des nitrures et des carbures métalliques. Pour les alliages durs des carbonitrures des métaux de transition, le maximum anormal dans  $Hv$  et dans  $C_{44}$  a été attribuée à la présence à proximité du niveau de Fermi des deux bandes électroniques qui répondent de manière opposée à une contrainte de cisaillement, et donc induire une grande courbure pour cette constante élastique. Cette grande effet n'est pas prévu pour notre système  $Ti_xTa_{1-x}N$  certainement due à fait que *VEC* diminue de 10 ( $TaN$ ,  $x=0$ ) à 9 ( $TiN$ ,  $x=1$ ), de la gamme 8-9. Inversement, le bulk modulus  $B$  est prédit théoriquement pour être une fonction monotone de la *VEC* et ne montrent pas un

maximum [27]. Il devrait être la même tendance pour les matériaux durs métalliques que nous avons observés pour  $Ti_xTa_{1-x}N$  dans la figure IV-9.



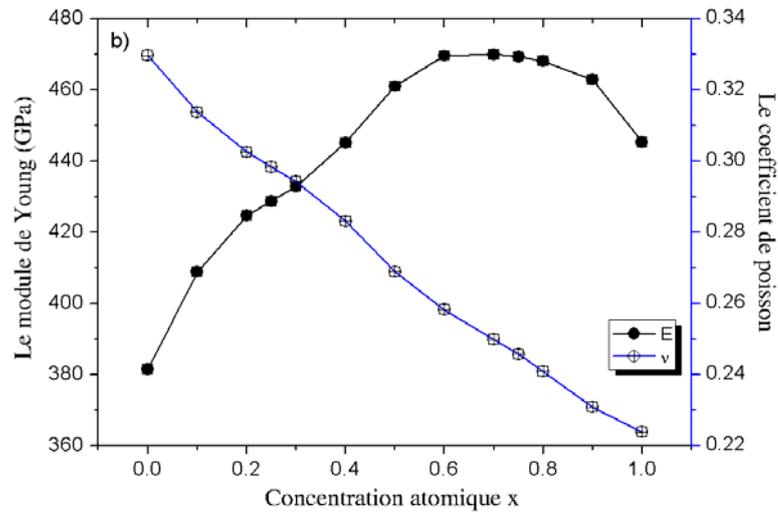
**Figure IV-11 :** Les constantes élastiques effectives moyennes  $\langle C_{11} \rangle, \langle C_{12} \rangle$  et  $\langle C_{44} \rangle$  des polycristallins isotropes  $Ti_xTa_{1-x}N$  en fonction de la fraction atomique x de TiN.

En utilisant les constants élastiques  $C_{11}, C_{12}$  et  $C_{44}$  obtenus pour un monocristalline, nous avons calculé les constantes élastiques moyennes  $\langle C_{11} \rangle, \langle C_{12} \rangle$  et  $\langle C_{44} \rangle$  (voir la section II-3) des polycristallins  $Ti_xTa_{1-x}N$  self-consistent en envisageant une orientation aléatoires des cristallites qui est plus représentatif des échantillons de film dans ce travail. Ces quantités, en fonction de la fraction atomique de TiN, sont présentées dans la figure IV-11. La dépendance de  $\langle C_{11} \rangle$  de la composition x est une fonction lentement décroissante, tandis que  $\langle C_{44} \rangle$  augmente et  $\langle C_{12} \rangle$  diminue en continu.

Par la suite, le module d'Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\nu$ , ont été calculées et présentés sur la figure IV-12, en utilisant les équations suivantes :

$$E = (C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12}^2) / (C_{11} + C_{12}) \quad (IV-4)$$

$$\nu = C_{12} / (C_{11} + C_{12}) \quad (IV-5)$$



**Figure IV-12 :** Le module d'Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\nu$  des polycristallins isotropes  $Ti_xTa_{1-x}N$  en fonction de la fraction atomique  $x$  de  $TiN$ .

Le module d'Young augmente progressivement avec la fraction atomique  $x$  de  $TiN$  de  $380 \text{ GPa}$  pour atteindre un maximum de  $470 \text{ GPa}$  pour  $x \sim 0.6$ , puis diminue légèrement jusqu'au  $445 \text{ GPa}$  pour  $TiN$ . Au même temps, le coefficient d'anisotropie Zener ( $C_{44} / C'$ ) varie de  $0.18$  à  $0.73$  quand la fraction atomique  $x$  augmente (au niveau monocristallin). Le coefficient de Poisson diminue d'une façon monotone de  $0,33$  ( $TaN$ ) à  $0,22$  ( $TiN$ ). Le module de cisaillement  $G$  est simplement la valeur  $\langle C_{44} \rangle$  et le *Bulk Modulus*  $B$  qui est invariant et passe de la même valeur soit pour le monocristal ou bien le poly-cristal. Les modules d'élasticité sont rapportés dans le tableau IV-1 pour certaines compositions. Une transition de ductile (peut être tiré, étiré et étendue sans rupture) à un comportement fragile devrait avoir lieu pour une fraction atomique  $TiN$   $x \sim 0.5$ , considérant à la fois le critère *Pettifor* sur la pression de Cauchy  $C_{12}-C_{44} > 0$  (satisfait pour  $x < 0.75$ , voir figure IV-12) pour les matériaux ductiles à caractère métallique de liaison [28] et le critère *Pugh* sur le rapport  $G/B < 0.5$  pour les métaux ductiles [29] qui est observé pour une composition  $x < 0.5$  (voir figure IV-12). Une relation similaire peut être utilisée pour prédire la performance de résistance à l'usure de revêtements de protection : le rapport  $H/E$  et ou  $H^3/E^2$  [30]. Dans ce cas, une valeur élevée de ces rapports est associée à une résistance élevée à la déformation plastique. La dureté  $H$  d'un matériau peut être décomposée en la somme d'une contribution intrinsèque ( $H_{int}$ ) et un terme extrinsèque ( $H_{ext}$ ) [31].  $H_{int}$  est dû à la nature de la structure de liaison d'un matériau, alors que  $H_{ext}$  est résulté des "défauts" de la matière, qui comprennent la précipitation de solution

solide, la limite de grain, le durcissement mécanique, ..., et, par conséquent, dépend fortement de la microstructure des films. *A. Simunek* [32] a proposé une simplification numérique d'une expression analytique pour calculer  $H_{int}$  des cristaux à partir de la force de liaison individuelle entre les atomes  $i$  et  $j$ . Cette simplification permet d'éviter l'utilisation de calculs *DFT* pour la détermination de certains paramètres tels que le rayon  $R_i$  choisis de telle sorte que la sphère centrée sur l'atome  $i$  dans un cristal contient exactement la charge de l'électron de valence  $Z_i$ . Il est montré que la simple utilisation des rayons atomique de l'élément est une bonne approximation. Les autres paramètres structuraux nécessaires peuvent être généralement obtenus expérimentalement. Nous avons appliqué cette méthode aux deux binaires  $\delta$ -*TaN* ( $20.6 \text{ GPa}$ ) et à la composition  $x$  de  $\delta$ -*TiN* ( $H = 16.8 \text{ GPa}$ ) et  $0.25$  ( $H = 15.6 \text{ GPa}$ ),  $0.5$  ( $H = 18.4 \text{ GPa}$ ) et de  $0.75$  ( $H = 16.1 \text{ GPa}$ ) du système ternaire  $Ti_xTa_{1-x}N$  considérant les deux types de liaison *TaN* et de *TiN*, avec la fraction  $(1-x)$  et  $x$ , respectivement. Ces calculs sous-estiment les résultats expérimentaux disponibles *TiN* (voir la figure 8b Réf. [7]) et *TaN* (voir figure 4 Réf. [32]), avec des différences allant jusqu'à 30% pour les riches compositions *TaN* qui indiquent la possibilité d'un grand effet extrinsèques, et résulte d'un comportement non monotone. En considérant  $E$  (figure IV-12), le rapport  $H^3/E^2$  devrait diminuer de façon non monotone de manière similaire comme cela a été observé expérimentalement par des mesures de nano-indentation dans la référence [7], mais sans aucun accord quantité avec les rapports absolus.

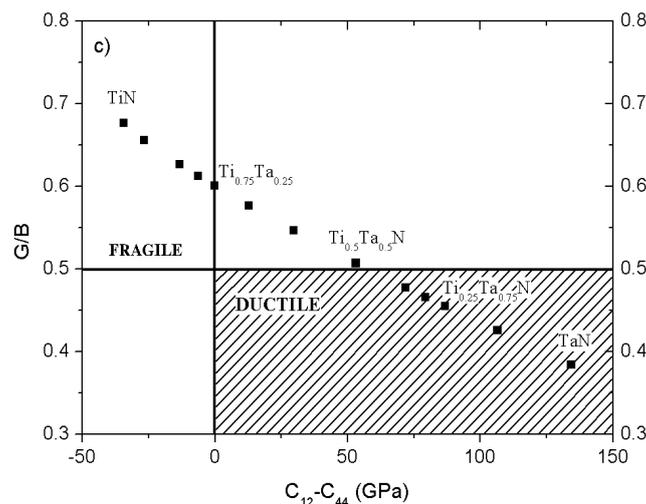
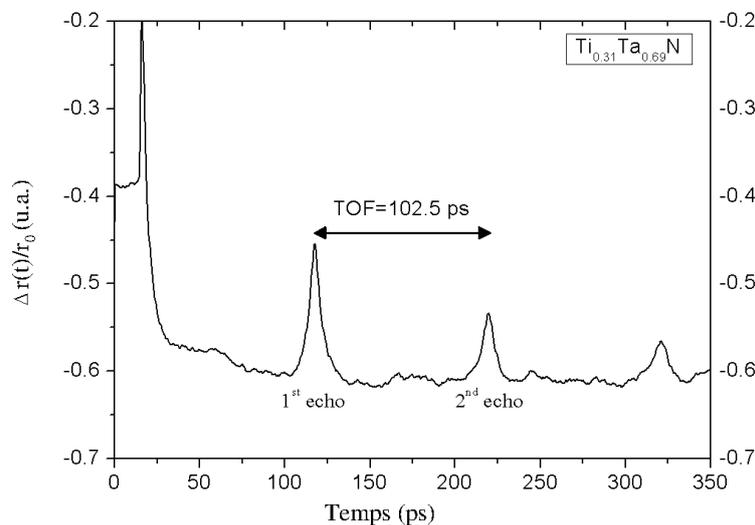


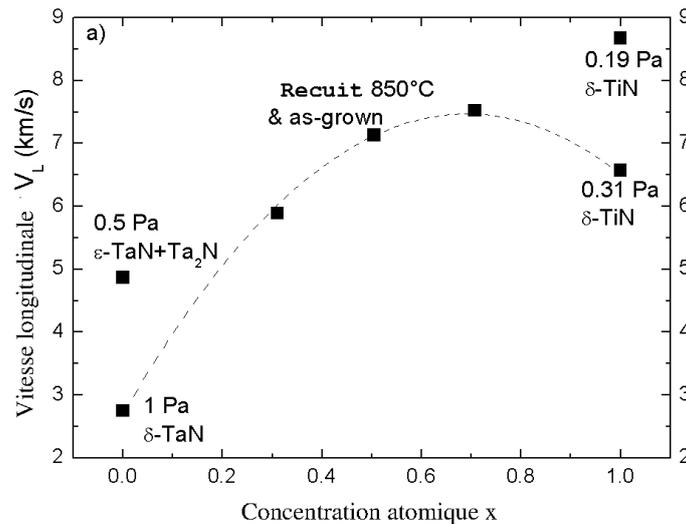
Figure IV-13 : Schéma de la fragilité et la ductilité pour les alliages polycristallins isotropes  $Ti_xTa_{1-x}N$ .

### IV.3.4 Propriétés élastiques expérimentales

Nous commençons d'abord par la détermination directe de la vitesse longitudinale acoustique ( $V_L$ ) et de la constante élastique longitudinale  $C_{33}$  par la méthode picoseconde ultrasonique (PU), avant de présenter les résultats de la diffusion de la lumière de Brillouin (BLS). La figure IV-14 montre la partie réelle de la variation de réflectivité  $\Delta r(t)$  induite par les ondes acoustiques dans le film de  $Ti_{0.31}Ta_{0.69}N$ . La variation brusque de  $\Delta r$  à  $t = 0$  correspond à la réponse du système électronique. Après quelques picosecondes, l'énergie absorbée est transférée vers le réseau cristallin, produisant un bruit de fond thermique lisse. Les pics acoustiques sont superposés sur ce signal. Les échos acoustiques sont nettement séparés par un délai de temps constant, comme un système sonar standard. La grande différence entre l'impédance acoustique du film et du substrat, donne lieu à des multiples échos qui ont permis la détermination du temps de vol (TOF) exact. Ensuite, en tenant compte de l'épaisseur du film  $d$ , on peut évaluer la vitesse longitudinale de son  $V_L = 2d / TOF$  (Figure IV-15) et les constantes élastiques longitudinales effectives  $C_{33} = \rho(V_L)^2$ , qui sont présentées dans le tableau IV-2 pour toute la composition étudiée.



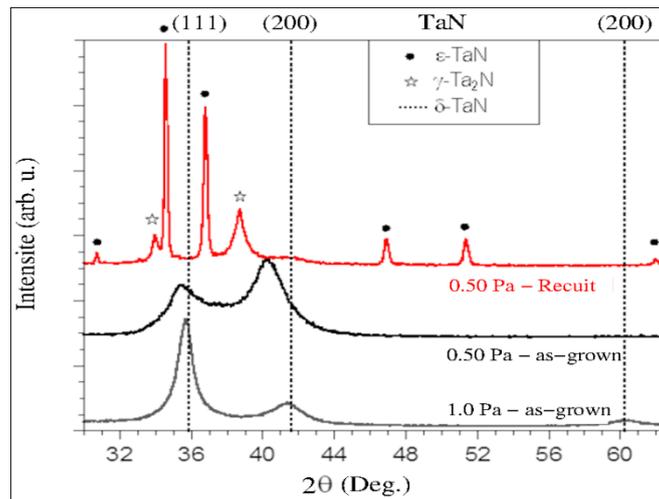
**Figure IV-14 :** Mesure standard de la réflectivité acoustique picoseconde à résolution temporelle de l'alliage  $Ti_{0.31}Ta_{0.69}N$ .



**Figure IV-15 :** La vitesse longitudinale ( $V_L$ ) mesuré par PU, et par BLS de l'alliage  $Ti_xTa_{1-x}N$  en fonction de fraction atomique  $x$  de TiN.

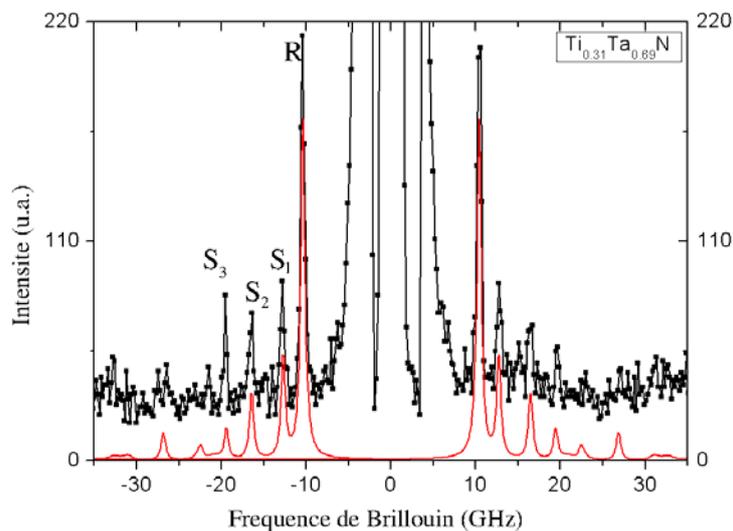
Comme montre la Figure IV-15, la vitesse du son longitudinales augmente de plus de  $\sim 100\%$  jusqu'à  $x \sim 0.7$ , puis diminue légèrement ( $\sim 15\%$ ) pour TiN. En raison de la baisse continue de la densité de masse  $\rho$  (voir le tableau IV-2),  $C_{33}$  varie légèrement (de 500 à 570 GPa) autour de la composition  $Ti_{0.5}Ta_{0.5}N$  (voir Figure IV-20) qui est en bon accord avec les valeurs prédites. Un grand adoucissement de la constante  $C_{33}$  est observé pour des composés binaires et on trouve pour le TiN de l'ordre de  $\sim 60\%$  plus bas que la constante effective calculé (568 GPa) obtenu par *line-focus acoustic microscopy* [16] pour des films monocristallins de TiN et de  $\sim 80\%$  pour le TaN. Il apparaît en outre que cette constante est très sensible aux conditions d'élaboration et liées aux caractéristiques de microstructure telles que la structure cristalline, la taille des grains, la porosité, etc. Pour TiN  $C_{33}$  diminue de 387 à 203 GPa, lorsque les pressions d'élaboration augmentent de 0.19 à 0.31 Pa. Ceci peut être lié à la fraction de vides élevée (associée au développement d'une contrainte de traction) et à une grande rugosité de surface dans le film déposé à 0.31 Pa.

Ce résultat est largement inférieur à la valeur mesurée pour un monocristallin  $C_{33} \sim 625$  GPa par *line-focus acoustic microscopy* [16] ou par le PU [17] pour les films monocristallins. Un effet encore plus grand d'adoucissement est observé pour les films de TaN moins-dense déposé à une pression élevée (1 Pa).



**Figure IV-16 :** Spectres de diffraction de rayon X pour les couches minces de TaN juste-élaborés et cuit sous vide ( $850^{\circ}\text{C}$ ,  $3\text{h}$ ) sous pression 0.5 et 1 Pa.

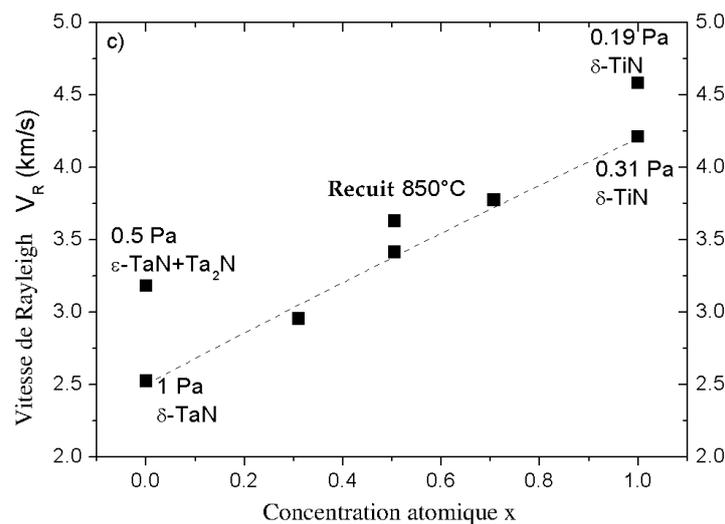
Comme le montrent les diagrammes de *XRD* (la figure IV-16), cette condition de pression favorise la croissance de la seule phase cubique  $\delta\text{-TaN}$ , tandis qu'un mélange des phases cubiques et hexagonales est obtenu à basse pression (0.5 Pa). C'est une preuve supplémentaire de l'échantillon recuit, comme le *XDR* présente les caractéristiques de réflexions de Bragg des composés  $\varepsilon\text{-TaN}$  et  $\gamma\text{-Ta}_2\text{N}$ .



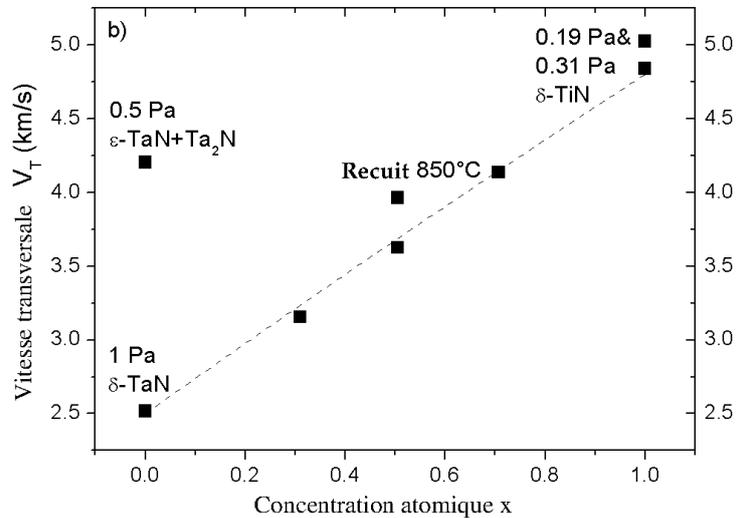
**Figure IV-17 :** Spectre de Brillouin expérimental pour l'échantillon de  $\text{Ti}_{0.31}\text{Ta}_{0.69}\text{N}$  comparé à celui calculé (ci-dessous) en ne considérant que la diffusion de la lumière dynamique à partir de l'ondulation à la surface libre. L'angle d'incidence est de  $65^{\circ}$  et la longueur d'onde de la lumière incidente est de  $532\text{nm}$ . R représente l'onde de surface de Rayleigh et si les ondes dites Sezawa.

La figure IV-17 montre un spectre représentatif de *BLS* obtenue pour le film de  $Ti_{0.31}Ta_{0.69}N$ , tandis que l'évolution de la vitesse du mode de surface de Rayleigh apparaît sur la Figure IV-18 en fonction de la fraction atomique de *TiN*. La constante élastique  $C_{44}$  est principalement obtenu à partir du fit du pic de l'onde de surface de Rayleigh et aussi à partir de tout le spectre, en considérant la constante élastique  $C_{33}$  fixée à la valeur en *PU* tandis que les deux autres,  $C_{13}$  et  $C_{11}$  sont ajustées pour fournir un fit convenable des modes Sezawa ou bien fixées à  $C_{33}$  et  $C_{11}-2C_{44}$ , respectivement, pour la symétrie élastique isotrope. Toutefois, nous devons remarquer que l'unicité du résultat de la procédure de fit n'est pas toujours garanti, à l'exception de la constante  $C_{44}$  ou bien lorsque les conditions d'élasticité isotrope sont respectées. La vitesse transversale  $V_T$  est simplement donnée par la relation  $(C_{44} / \rho)^{1/2}$ .

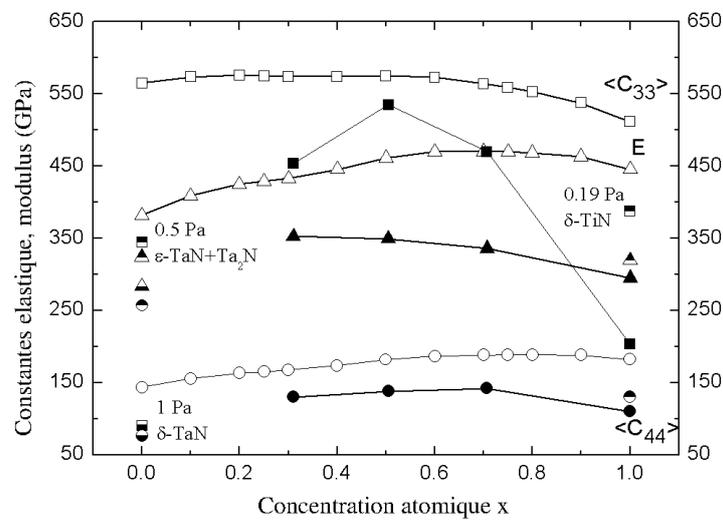
Nous observons dans la figure. IV-18 et IV-19, l'augmentation monotone de l'onde de surface de Rayleigh et de la vitesse transversale de *TaN* à *TiN*. En raison de la variation de densité de masse dans le système *TiN-TaN* (voir le tableau IV-2), l'évolution de la  $V_T$  ne reflète pas de manière directe l'évolution de constante de cisaillement élastique  $C_{44}$  (voir Figure IV-20). Ce dernier augmente jusqu'à un maximum de  $140 \text{ GPa}$  (en  $x \sim 0.7$ ) puis diminue à l'approche de *TiN*, de manière similaire au module d'élasticité et de dureté déterminées à partir de nano-indentation [7].



**Figure IV-18 :** La vitesse des ondes de surface de Rayleigh ( $V_R$ ) mesuré par ultrasons picoseconde (*PU*), et par diffusion de la lumière de Brillouin (*BLS*) de l'alliage  $Ti_xTa_{1-x}N$  en fonction de  $x$  de *TiN*.



**Figure IV-19 :** La vitesse transversale ( $V_T$ ) mesuré par ultrasons picoseconde, et par diffusion de la lumière de Brillouin de l'alliage  $Ti_xTa_{1-x}N$  en fonction de fraction atomique  $x$  de TiN.



**Figure IV-20 :** Les constantes élastiques  $C_{33}$  et  $C_{44}$ , et le module d'Young  $E$ , expérimentale (symboles pleins) et calculé (symbole ouvert) de l'alliage  $Ti_xTa_{1-x}N$  en fonction de fraction atomique  $x$  de TiN. Le module d'Young expérimental est dérivé à partir d'expériences de nano-indentation [7]. Les symboles partiellement remplis pour TiN sont obtenus pour une pression inférieure à 0.19 Pa (rempli de la partie supérieure) et pour TaN dans la structure cubique (rempli de la partie supérieure) ou dans la structure hexagonale (rempli à partir du fond).

Cette constante élastique de cisaillement associée à une tension de cisaillement dans un plan vertical, est moins sensible que la constante élastique longitudinale verticale, pour les défauts induits par la pression choisie pour  $TiN$  ou  $TaN$  films, et représente environ 20% inférieure à la valeur théorique prédite. Comme c'est mentionné précédemment, une valeur plus élevée de 181 GPa est obtenue par la diffusion de Brillouin pour d'autres travaux sur le  $TiN$  [23]. Cela devrait confinement moins de défauts et se comparent bien au module élastique effectif calculé  $G=187 GPa$  (voir le tableau IV-1) avec un les constantes élastiques d'un monocristal de Réf. [16]. Le module d'Young  $E$  obtenu par nano-indentation [7] se trouve être en dessous de la valeur prédictive (voir figure IV-20) avec une incertitude de 20-40%.

**Tableau IV-2 :** La vitesse de l'onde longitudinale( $V_L$ ), l'onde transversale( $V_T$ ), les ondes de surface de Rayleigh( $V_R$ ) et les constantes élastiques  $C_{33}$  et  $C_{44}$  expérimentales de l'alliage  $Ti_xTa_{1-x}N$

$Ti / (Ti+Ta)$	Épaisseur (nm)	TOF (ps)	$V_L$ (nm/ps)	$V_T$ (nm/ps)	$V_R$ (nm/ps)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$C_{33}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)
1 (0.31 Pa)	330	100.5	6.57	4.84	4.21	4.70	203	110
1 (0.19 Pa)	360	83	8.67	5.02	4.58	5.15	387	130
0.71	314	83.5	7.52	4.13	3.77	8.30	469	142
0.51	305	85.5	7.13	3.62	3.41	10.50	534	138
0.51 (Cuit à 850°)	305	85.5	7.13	3.96	3.63	10.50	534	165
0.31	302	102.5	5.89	3.15	2.95	13.05	453	130
0 (1.0 Pa)	450	182	4.95	2.81	2.52	12.0	294	95
0 (0.5 Pa)	180	74	4.86	4.20	3.18	14.55	344	257

En conclusion, dans la première partie de ce chapitre, les paramètres de réseau, le Bulk Modulus  $B$ , les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , d'un monocristallines de l'alliages désordonnés  $Ti_xTa_{1-x}N$  avec une structure  $NaCl$  ( $B1$ ) sont calculés en utilisant l'approximation de cristal virtuelle ( $VCA$ ) dans le code  $ABINIT$ . Les calculs par la méthode SC ont été réalisés pour les composés ordonnés ( $x = 0.25, 0.5$  et  $0.75$ ). Ces résultats ( $VCA + SC$ ) sont comparés

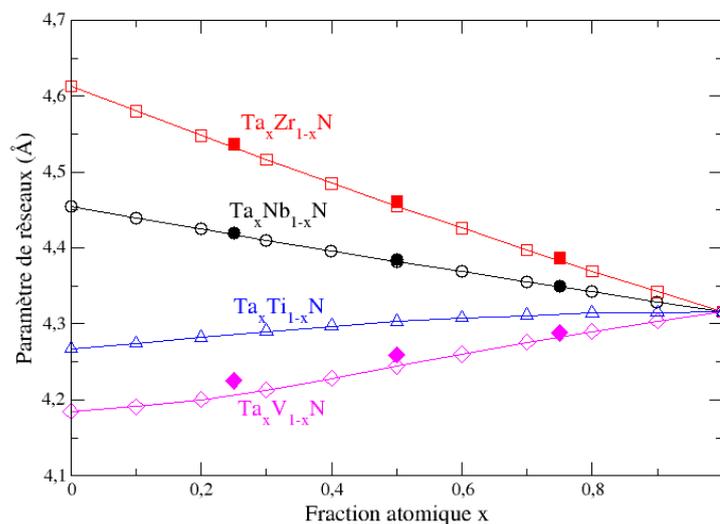
aux résultats de *EMTO-CPA*. Les résultats théoriques sont en bon accord avec d'autres calculs des binaires  $\delta$ -TiN et  $\delta$ -TaN. Afin de comparer les résultats théoriques aux résultats expérimentaux, un passage mono-polycristallins est nécessaire pour obtenir les constantes élastiques effectives et les modules élastiques pour les alliages polycristallins isotropes. Ceci fait par un calcul auto-cohérent de moyenne des constants élastiques monocristallin obtenus par *ABINIT-VCA* en prenant des orientations cristallographiques aléatoires. Ces constantes et les modules élastiques efficaces ont été comparées aux constantes élastiques  $C_{33}$  et  $C_{44}$  obtenues par ultrasons picosecondes et la diffusion Brillouin de la lumière, respectivement, et le module d'Young  $E$  précédemment obtenu par nano-indentation [7]. Les valeurs effectives des constantes élastiques s'accordent raisonnablement autour de composition intermédiaire  $x \sim 0.5$ . Un grand assouplissement par rapport aux prédictions théoriques est observé à l'approche des phases binaires  $TiN$  ou  $TaN$ . Ceci est associé à un plus grand contenu de défauts et de phases mixtes ( $\delta$ - $TaN$ ,  $\varepsilon$ - $TaN$ ,  $Ta_2N$ ), respectivement. Enfin, une plus grande sensibilité de la constante élastique  $C_{33}$  de modifications de la microstructure avec la pression de l'Argon au cours de l'étape de recuit est observée.

#### IV.4 $Ti_xM_{1-x}N$ et $Ta_xM_{1-x}N$ ( $M=V, Zr$ et $Nb$ )

Afin d'améliorer les propriétés mécanique des nitrures des métaux de transition  $TiN$  et  $TaN$  ou bien leurs alliages. On a étendu l'étude aux autres alliages, en dopant soit le  $TaN$  ou bien le  $TiN$  par un élément métal de transition  $M$  ( $M$  soit le Vanadium, le Zirconium, ou bien le Niobium). Cette étude est basée essentiellement sur le code *ABINIT-VCA*, et on comparera les paramètres de maille et les constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ) pour les alliages  $Ta_xM_{1-x}N$  aux résultats obtenus par le code *ABINIT-SC*. Cette comparaison montrera que les approches sont, généralement, en bon accord dans les valeurs ainsi que la dépendance de la fraction atomique  $x$ . Cependant, pour l'alliage  $Ta_xV_{1-x}N$ , les deux méthodes diffèrent légèrement. Pour les alliages  $Ti_xM_{1-x}N$  on ne montrera que les résultats de l'*ABINIT-VCA* et on se limitera au cas  $M = Ta, Nb$ . Généralement, le paramètre de maille et les constantes élastiques sont très sensibles à l'élément dopant  $M$  et à sa fraction atomique  $1-x$ . Pour ces raisons, cette section sera divisée en deux parties, la première partie est dédiée aux alliages  $Ta_xM_{1-x}N$  tandis que la deuxième partie aux alliages  $Ti_xM_{1-x}N$ , on terminera par une conclusion.

#### IV.4.1 Cas des alliages $Ta_xM_{1-x}N$ ( $M=V, Ti, Zr, Nb$ )

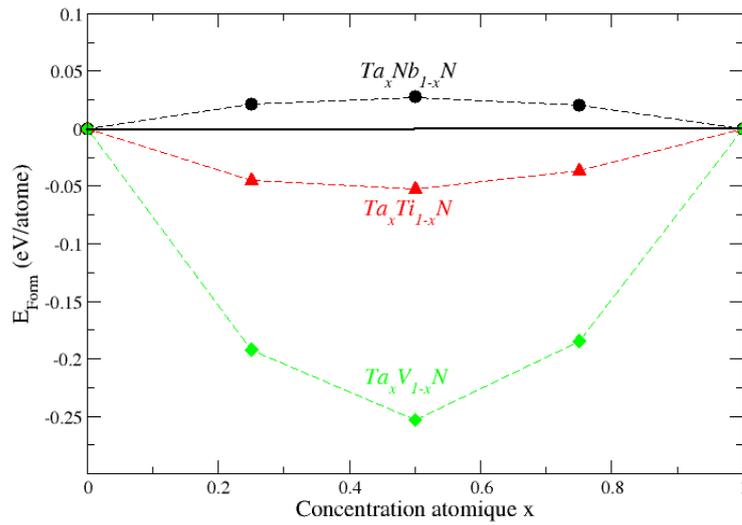
On commence par étudier les paramètres de maille optimale pour les alliages  $Ta_xM_{1-x}N$ , obtenu par *ABINIT-VCA* et *SC* en utilisant la *GGA*. La figure IV-21 montre la dépendance de  $a_0$  en fonction de la fraction atomique  $x$  de  $TaN$ . On constate que pour  $M=V$  ou  $Ti$  le paramètre augmente presque linéairement en fonction de  $x$  tandis que pour  $M=Zr$  ou  $Nb$  le paramètre de maille décroît presque linéairement en fonction de  $x$ . Ceci est dû au rayon atomique empiriques [35] associé à chaque élément  $M$  qui sont :  $0.135\text{ nm}$  pour  $V$ ,  $0.140\text{ nm}$  pour  $Ti$ ,  $0.145\text{ nm}$  pour  $Ta$  et  $Nb$ ,  $0.155\text{ nm}$  pour  $Zr$ . Il est clair que la taille de la maille élémentaire doit diminuer pour  $Ti$  et  $V$  et augmenter pour le  $Zr$ . Pour le  $Nb$  les deux rayons ( $Ta$  et  $Nb$ ) sont identiques et on attend que le paramètre de maille ne dépende pas de  $x$ . cependant, les deux éléments s'hybrident différemment avec l'azote et le paramètre de maille dépend aussi de la liaison chimique comme il dépend du rayon atomique. Ce constat est le même soit on a utilisé le *VCA* ou bien le *SC*. Les deux méthodes donnent des valeurs presque identiques avec une erreur relative maximale pour le  $Ta_xV_{1-x}N$  et pour  $x=0.25$  de l'ordre de 1%.



**Figure IV-21 :** L'évolution de paramètres de réseau en fonction de la fraction atomique  $x$  de  $TaN$  pour les alliages  $Ta_xTi_{1-x}N$ ,  $Ta_xV_{1-x}N$ ,  $Ta_xZr_{1-x}N$  et  $Ta_xNb_{1-x}N$ .

Ce résultat nous permet d'utiliser uniquement le *VCA* pour décrire le paramètre de maille des nitrures des métaux de transition. Ayant optimisé le paramètre de maille de chaque

alliages et avant d'aborder les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ , le module de Young et le coefficient de Poisson, on montre sur la figure IV-22 l'énergie de mixage des alliages binaire  $NbN$ ,  $TiN$  et  $VN$  avec l'alliage ordonné  $TaN$  en fonction de la fraction atomique  $x$  de ce dernier. Cette énergie nous informe sur la possibilité de formation de ternaire  $TaMN$ . Ces énergies ont été obtenues de la même manière que celle de  $Ti_xTa_{1-x}N$  (Equation IV-1).



**Figure IV-22 :** L'énergie libre de mélange de Gibbs en fonction de  $x$  de  $TiN$  pour les alliages  $Ta_xNb_{1-x}N$ ,  $Ta_xTi_{1-x}N$  et  $Ta_xV_{1-x}N$  calculé en utilisant le GGA avec le SC.

La figure IV-22 montre que les énergies de formation sont négatives pour  $Ta_xTi_{1-x}N$  et  $Ta_xV_{1-x}N$  est positive pour  $Ta_xNb_{1-x}N$ , les valeurs négatives signifient que le deux binaire se mélange tendu que les valeurs positives signifient qu'il y a une ségrégation. Cependant les valeurs positives obtenues sont de l'ordre de milli-électronvolt qui sont bien inférieur a l'agitation thermique ( $27^\circ C = 40 meV$ ) ce qui n'exclue pas la possibilité de formation  $Ta_xNb_{1-x}N$  à Température ambiante. D'autre part les calculs ab-initio pour la maille élémentaire nous permettent de calculer les constants élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  pour un monocristalline. Cependant les constants élastiques sont mesurés expérimentalement pour des alliages polycristallins. Par conséquent on ne présente que les constantes élastiques effectives pour les alliages polycristallins  $\langle C_{11} \rangle$ ,  $\langle C_{12} \rangle$  et  $\langle C_{44} \rangle$ .

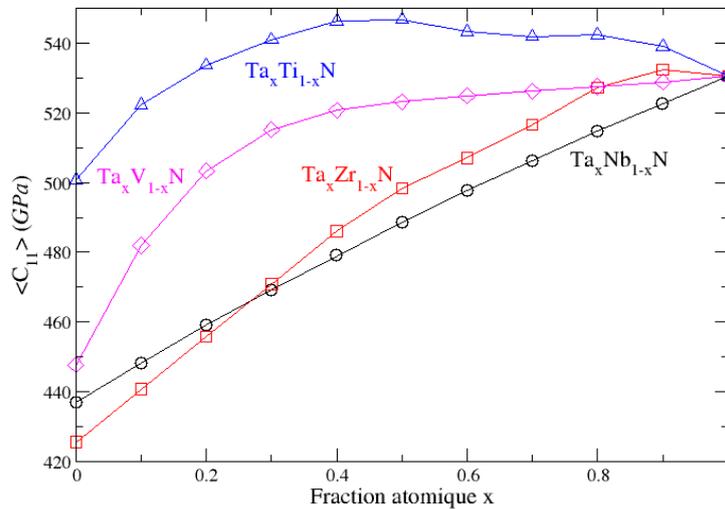
Les valeurs de ces constantes élastiques effectives sont calculées à partir des constantes élastiques monocristallines (Voir le tableau IV-2) en utilisant le passage mono-polycristallins exposé dans la section II-3.

**Tableau IV-2 :** Les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  (en GPa) calculées pour un monocristalline en fonction de la fraction atomique  $x$  de TaN pour les alliages  $Ta_xTi_{1-x}N$ ,  $Ta_xV_{1-x}N$ ,  $Ta_xZr_{1-x}N$  et  $Ta_xNb_{1-x}N$ .

		$Ta_xNb_{1-x}N$			$Ta_xZr_{1-x}N$			$Ta_xV_{1-x}N$			$Ta_xTi_{1-x}N$		
Cons. / Méth.		$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
0.0	CPA	615	133	79	514	108	119	536	143	113	561	122	161
0.1	CPA	643	132	79	545	110	119	605	149	113	613	123	158
0.2	CPA	672	130	79	580	111	118	666	151	107	653	125	151
0.25	CPA	686	129	78	600	110	118	693	150	103	674	124	147
	SC	689	124	77	596	106	114	639	133	109	659	115	145
0.3	CPA	700	128	78	620	109	117	720	148	99	695	122	142
0.4	CPA	728	126	78	659	108	115	766	143	91	735	118	134
0.5	CPA	757	124	78	694	110	112	802	137	84	763	118	124
	SC	761	118	76	664	118	106	739	137	100	735	117	125
0.6	CPA	786	121	77	727	114	106	832	131	79	785	121	112
0.7	CPA	815	118	76	767	114	100	855	126	76	813	120	103
0.75	CPA	829	117	76	791	112	98	864	123	75	831	117	99
	SC	838	109	75	774	115	91	837	109	91	812	117	100
0.8	CPA	843	116	75	815	110	95	873	119	74	848	114	95
0.9	CPA	872	112	74	863	107	86	888	114	73	880	109	85
1.0	CPA	901	109	72	901	109	72	901	109	72	901	109	72

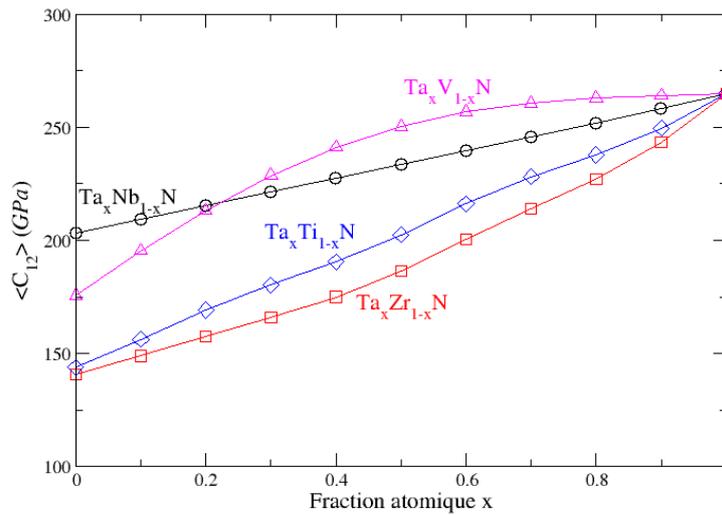
Sur la figure IV-23, on présente les constantes élastiques  $\langle C_{11} \rangle$  des différents alliages  $Ta_xM_{1-x}N$  en fonction de la fraction atomique  $x$  de TaN. On constate que le  $\langle C_{11} \rangle$  de la phase pure de TaN est supérieur à celle des tous les autres alliages sauf pour le cas de L'alliage  $Ta_xTi_{1-x}N$  pour  $x$  supérieur 20%. Le  $\langle C_{11} \rangle$  diminue avec la diminution de la fraction atomique  $x$  d'une façon presque linéaire pour l'alliage  $Ta_xNb_{1-x}N$ . Les valeurs obtenues pour le  $\langle C_{11} \rangle$  avec la méthode *VCA* sont en bon accord avec celles obtenues par le *SC* mais toujours avec l'exception de l'alliage  $Ta_xV_{1-x}N$ . Le dopage de TaN par les éléments (*Nb*, *V*, *Ti* et *Zr*) ne permet donc pas d'améliorer la constante élastique  $\langle C_{11} \rangle$  et en principe le

*Bulk Modulus*. Pour voir si le dopage améliore le *Bulk Modulus*, on doit aussi voir le Comportement de  $\langle C_{12} \rangle$ , ceci est montré sur la figure IV-24.

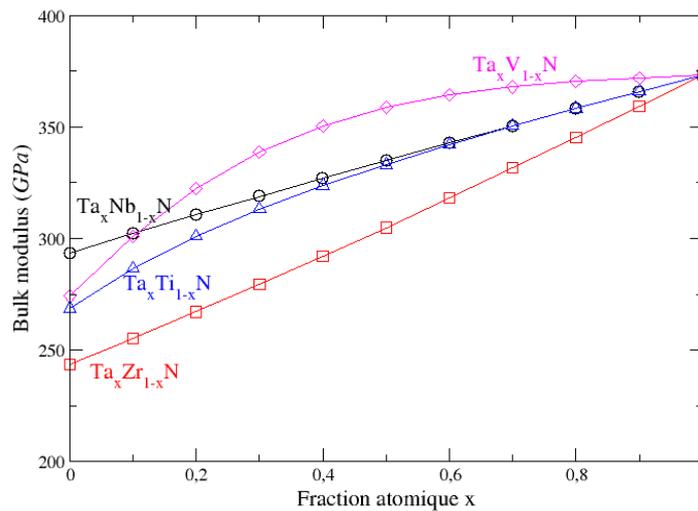


**Figure IV-23 :** L'évolution de la constante élastique  $\langle C_{11} \rangle$  en fonction de la fraction atomique  $x$  de TaN pour les alliages  $Ta_xTi_{1-x}N$ ,  $Ta_xV_{1-x}N$ ,  $Ta_xZr_{1-x}N$  et  $Ta_xNb_{1-x}N$ .

Comme pour la constante élastique  $\langle C_{11} \rangle$ , le  $\langle C_{12} \rangle$  pour la phase pure TaN est supérieur à celle des tous les autres alliages  $Ta_xM_{1-x}N$ . Pour l'alliage  $Ta_xNb_{1-x}N$  le  $\langle C_{12} \rangle$  augmente linéairement avec l'augmentation de  $x$ . Les valeurs obtenues pour le  $\langle C_{12} \rangle$  avec la méthode VCA sont en bon accord avec celles obtenues par le SC mais toujours avec l'exception de l'alliage  $Ta_xV_{1-x}N$ . La même conclusion sur l'amélioration de  $\langle C_{12} \rangle$  par le dopage de TaN par les éléments (Nb, V, Ti et Zr) que celui  $\langle C_{11} \rangle$ . En principe le *Bulk Modulus* de la phase pure de TaN est supérieur aux autres alliages. On présente sur la figure IV-25 le *Bulk Modulus* qui est donnée par l'équation II-19 (voir section II.2.3.2).

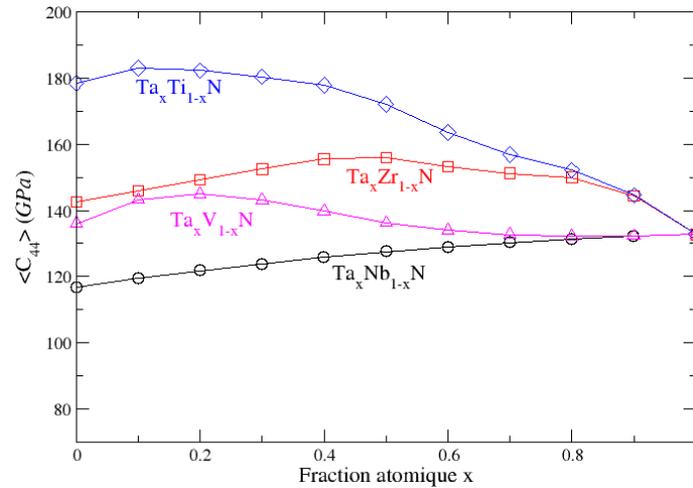


**Figure IV-24 :** L'évolution de la constante élastique  $\langle C_{12} \rangle$  en fonction de la fraction atomique  $x$  de TaN pour les alliages  $Ta_xTi_{1-x}N$ ,  $Ta_xV_{1-x}N$ ,  $Ta_xZr_{1-x}N$  et  $Ta_xNb_{1-x}N$ .

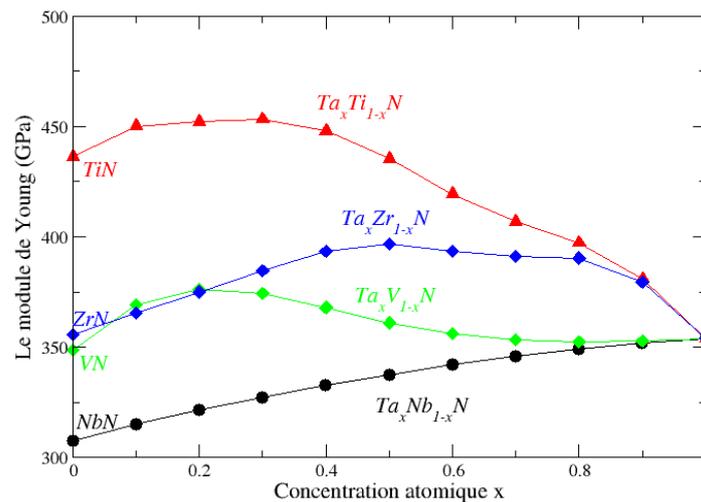


**Figure IV-25 :** L'évolution du Bulk Modulus  $B$  en fonction de la fraction atomique  $x$  de TaN pour les alliages  $Ta_xTi_{1-x}N$ ,  $Ta_xV_{1-x}N$ ,  $Ta_xZr_{1-x}N$  et  $Ta_xNb_{1-x}N$ .

Une autre constante élastique importante pour les propriétés mécaniques le  $\langle C_{44} \rangle$  qui représenté sur la figure IV-26. Contrairement aux autres constates  $\langle C_{11} \rangle$  et  $\langle C_{12} \rangle$ , le  $\langle C_{44} \rangle$  est minimum pour la phase pure TaN comparé aux alliages  $Ta_xTi_{1-x}N$ ,  $Ta_xV_{1-x}N$  et  $Ta_xZr_{1-x}N$ . Le  $\langle C_{44} \rangle$  diminué d'une manière non monotone avec l'augmentation de la fraction atomique  $x$  de TaN sauf pour l'alliage  $Ta_xNb_{1-x}N$  où il augmente linéairement avec  $x$ . La variation la plus importante est associée à l'alliage  $Ta_xTi_{1-x}N$ .



**Figure IV-26 :** L'évolution de la constante élastique  $\langle C_{44} \rangle$  en fonction de la fraction atomique  $x$  de TaN pour les alliages  $Ta_xTi_{1-x}N$ ,  $Ta_xV_{1-x}N$ ,  $Ta_xZr_{1-x}N$  et  $Ta_xNb_{1-x}N$ .



**Figure IV-27 :** Le module d'Young  $E$  en fonction de la fraction atomique  $x$  de TaN pour les alliages  $Ta_xTi_{1-x}N$ ,  $Ta_xV_{1-x}N$ ,  $Ta_xZr_{1-x}N$  et  $Ta_xNb_{1-x}N$ .

Une autre constante élastique importante qui est le module de Young ( $E$ ) (Eq.IV-4) est montrée sur la figure IV-27. Le module de Young augmente presque linéairement en fonction de  $x$  pour l'alliage  $Ta_xNb_{1-x}N$ , tandis que pour l'alliage  $Ta_xV_{1-x}N$   $E$  augmente pour atteindre un maximum de 375 GPa pour  $x=20\%$  et décroît pour atteindre sa valeur de phase pure de TaN. Le même constat Pour les alliages  $Ta_xZr_{1-x}N$  et  $Ta_xTi_{1-x}N$  mais le maximum correspond à  $x=50$  et  $30\%$ . L'autre importante constante élastique est le coefficient de Poisson, montré sur la figure IV-28. Le coefficient de Poisson pour les différents alliages ternaires augmente avec la fraction atomique  $x$  de TaN.

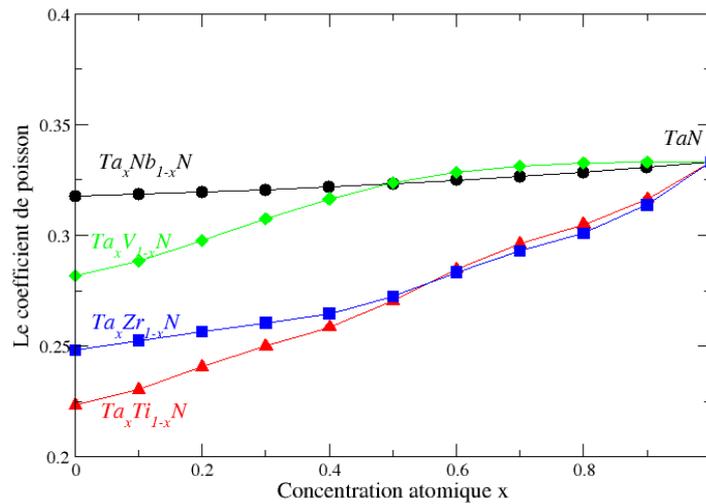


Figure IV-28 : Le coefficient de Poisson  $\nu$  en fonction de la fraction atomique  $x$  de  $TaN$  pour les alliages  $Ta_xTi_{1-x}N$ ,  $Ta_xV_{1-x}N$ ,  $Ta_xZr_{1-x}N$  et  $Ta_xNb_{1-x}N$ .

Afin de classer les différents alliages selon qu'ils sont fragiles ou ductile (peut être tiré, étiré et étendue sans rupture), on trace, sur la figure IV-29, le rapport  $G/B$  en fonction de  $C_{12} - C_{44}$ . Les deux ternaires  $Ta_xTi_{1-x}N$  et  $Ta_xZr_{1-x}N$  pour des valeurs de fraction atomique  $x$  de  $TaN$  inférieurs à 60% et le binaire  $VN$  sont des alliages fragiles. A des concentrations atomiques  $x$  supérieures à 60 % les deux ternaires  $Ta_xTi_{1-x}N$  et  $Ta_xZr_{1-x}N$  et l'autre ternaires  $Ta_xV_{1-x}N$  et  $Ta_xNb_{1-x}N$  sont ductiles.

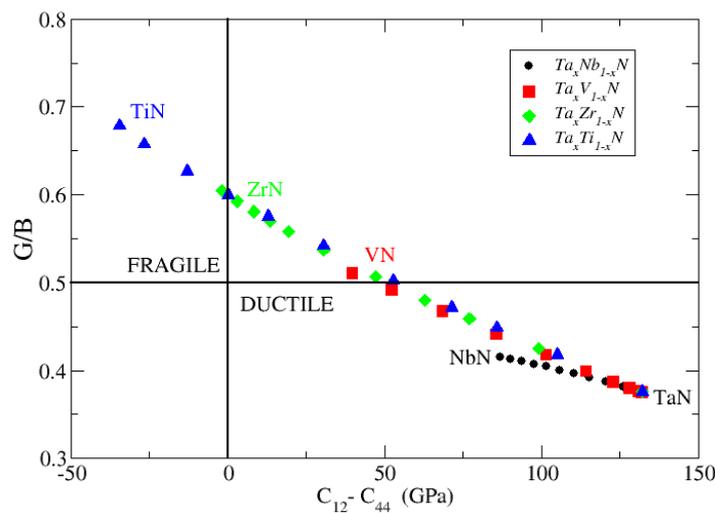
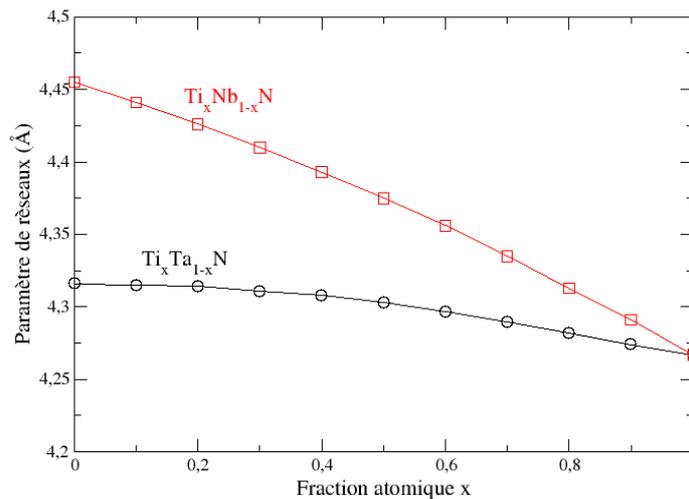


Figure IV-29 : Schéma de la fragilité et la ductilité pour les alliages  $Ta_xTi_{1-x}N$ ,  $Ta_xV_{1-x}N$ ,  $Ta_xZr_{1-x}N$  et  $Ta_xNb_{1-x}N$ .

#### IV.4.2 Cas des alliages $Ti_xM_{1-x}N$ ( $M=Ta, Nb$ )

On va présenter dans cette section les paramètres de maille optimale et les constantes élastiques pour les alliages  $Ti_xM_{1-x}N$  ( $M=Nb$  et  $Ta$ ) en fonction de la fraction atomique  $x$  de  $TiN$ , obtenu par *ABINIT-VCA* en utilisant le *GGA*. La figure IV-30 montre la dépendance de  $a_0$  en fonction de la fraction atomique  $x$  de  $TiN$  pour les alliages  $Ti_xNb_{1-x}N$  et  $Ti_xTa_{1-x}N$ . On constate que pour les deux alliages le paramètre diminue avec l'augmentation de la concentration atomique  $x$  de  $TiN$ . L'écart est clair entre les valeurs de paramètre de maille de  $TaN$  et  $NbN$  et nous avons expliqué les causes de cette différence dans la partie précédente. Comme dans la section précédente, on présente l'énergie de mixage des phases binaires  $TaN$  et  $NbN$  avec le  $TiN$  en fonction de la fraction atomique  $x$  de  $TiN$  sur la figure IV-31. On constate aussi que le binaire  $NbN$  ne se mélange pas bien avec le  $TiN$  à des températures très basses.



**Figure IV-30 :** L'évolution de paramètres de réseau en fonction de la fraction atomique  $x$  de  $TiN$  pour les alliages  $Ti_xTa_{1-x}N$  et  $Ti_xNb_{1-x}N$ .

Comme pour les alliages  $Ta_xM_{1-x}N$ , les constants élastiques effectifs des alliages  $Ti_xM_{1-x}N$  sont calculés à partir des constantes élastiques monocristallines (Voir le tableau IV-3) en utilisant le passage mono-polycristallins exposé dans la section II-3.

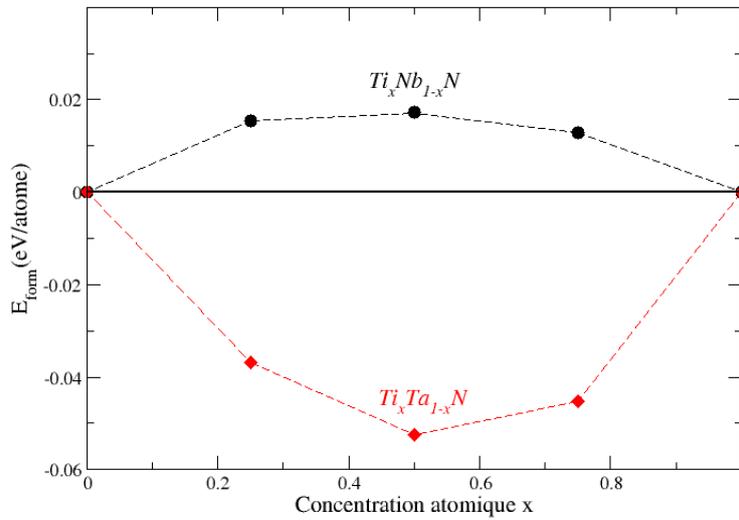


Figure IV-31 : L'énergie libre de mélange de Gibbs en fonction de  $x$  de TiN pour les alliages  $Ti_xNb_{1-x}N$  et  $Ti_xTa_{1-x}N$  calculé en utilisant le GGA avec le SC.

Tableau IV-3 : Les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  (en GPa) calculées pour un monocristalline en fonction de la fraction atomique  $x$  de TiN pour les alliages  $Ti_xTa_{1-x}N$  et  $Ti_xNb_{1-x}N$ .

		$Ti_xTa_{1-x}N$			$Ti_xNb_{1-x}N$		
Cons. / Méth.		$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
0.0	CPA	901	109	72	615	133	79
0.1	CPA	880	109	85	617	132	89
0.2	CPA	848	114	95	617	131	98
0.25	CPA	831	117	99	616	131	102
	SC	812	117	100	593	134	98
0.3	CPA	813	120	103	616	130	106
0.4	CPA	785	121	112	618	127	115
0.5	CPA	763	118	124	617	124	124
	SC	735	117	125	589	126	118
0.6	CPA	735	118	134	611	124	132
0.7	CPA	695	122	142	599	124	139
0.75	CPA	674	124	147	591	125	143
	SC	659	115	145	582	121	139
0.8	CPA	653	125	151	589	125	147
0.9	CPA	613	123	158	578	123	154
1.0	CPA	561	122	161	561	122	161

La figure suivante (Fig IV-32) montre la variation de  $\langle C_{11} \rangle$  en fonction de la fraction atomique  $x$ , il est clair que le  $\langle C_{11} \rangle$  diminue pour les alliages  $Ti_xTa_{1-x}N$  et augmente pour  $Ti_xNb_{1-x}N$ , avec l'augmentation de  $x$ . Le  $\langle C_{11} \rangle$  de la phase pure  $TiN$  est amélioré par le dopage par le Ta et réduit avec le dopage par Nb.

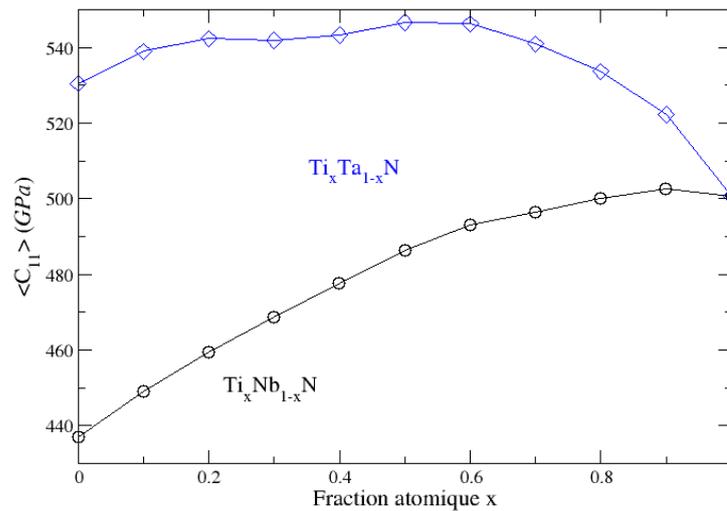


Figure IV-32 : L'évolution de la constante élastique  $C_{11}$  en fonction de la fraction atomique  $x$  de TaN pour les alliages  $Ti_xTa_{1-x}N$ , et  $Ti_xNb_{1-x}N$ .

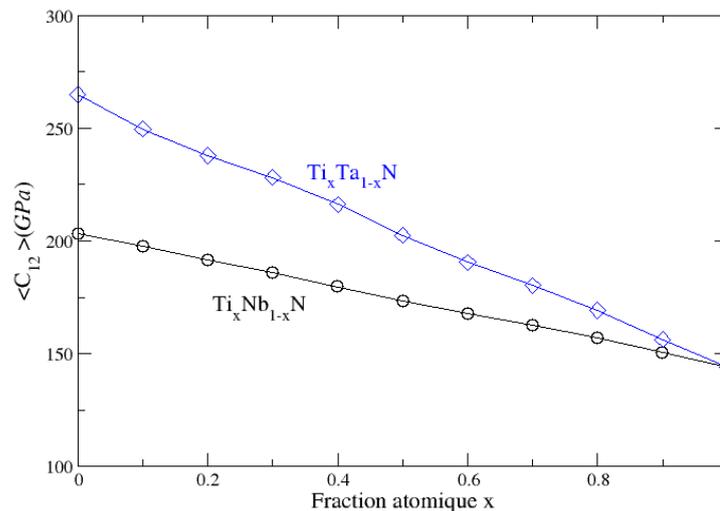
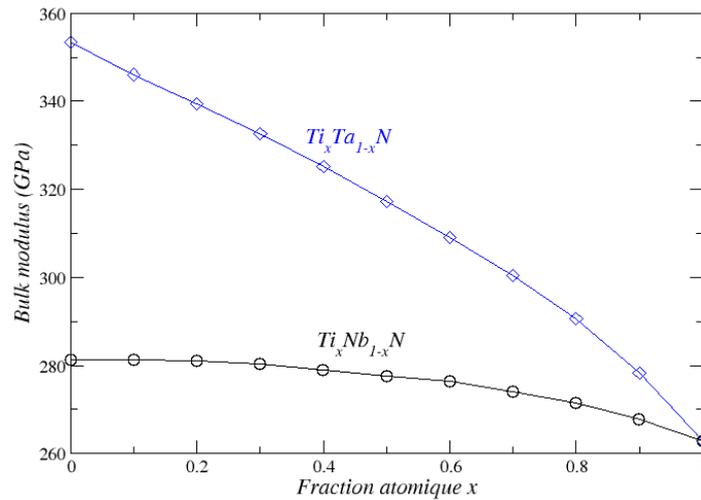


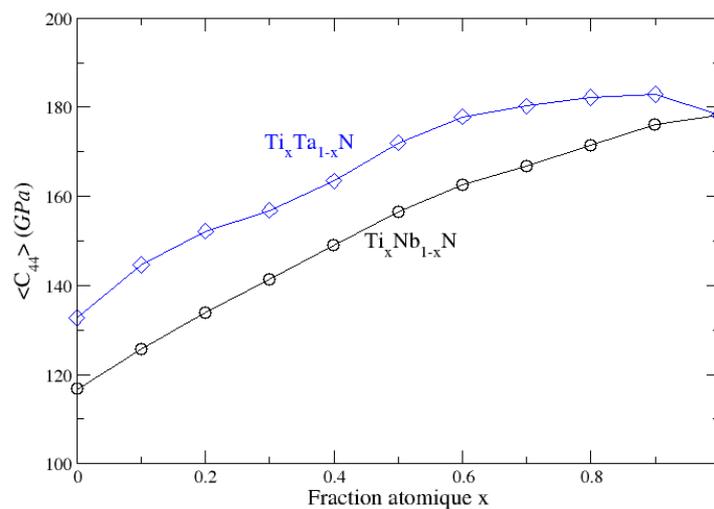
Figure IV-33 : L'évolution de la constante élastique  $C_{12}$  en fonction de la fraction atomique  $x$  de TaN pour les alliages  $Ti_xTa_{1-x}N$ , et  $Ti_xNb_{1-x}N$ .

Les valeurs obtenues de  $\langle C_{12} \rangle$  sont présentées sur la figure IV-33, elles varient d'une manière monotone. Tandis que  $\langle C_{12} \rangle$  pour la phase pure de  $NbN$  et  $TaN$  est supérieure à celle de  $TiN$ . Cette déviation influe sur le comportement de *Bulk Modulus* qui suit de près le comportement de  $\langle C_{12} \rangle$ .



**Figure IV-34 :** L'évolution du Bulk Modulus  $B$  en fonction de la fraction atomique  $x$  de  $TaN$  pour les alliages  $Ti_xTa_{1-x}N$ , et  $Ti_xNb_{1-x}N$ .

Les constantes élastiques  $\langle C_{44} \rangle$  sont montrées sur la figure IV-35 et ils augmentent de la même manière pour les deux alliages  $Ti_xTa_{1-x}N$  et  $Ti_xNb_{1-x}N$  avec la fraction atomique  $x$ .



**Figure IV-35 :** L'évolution de la constante élastique  $C_{44}$  en fonction de la fraction atomique  $x$  de  $TaN$  pour les alliages  $Ti_xTa_{1-x}N$ , et  $Ti_xNb_{1-x}N$ .

La figure IV-36 montre l'allure du module de Young en fonction de fraction atomique  $x$  de  $TiN$  et on constate aussi une dépendance presque linéaire de  $E$  en fonction de  $x$  pour  $Ti_xNb_{1-x}N$  et pour  $x$  inférieure à 50 %. Le ternaire  $Ti_xTa_{1-x}N$  a été discuté dans le paragraphe IV-3.

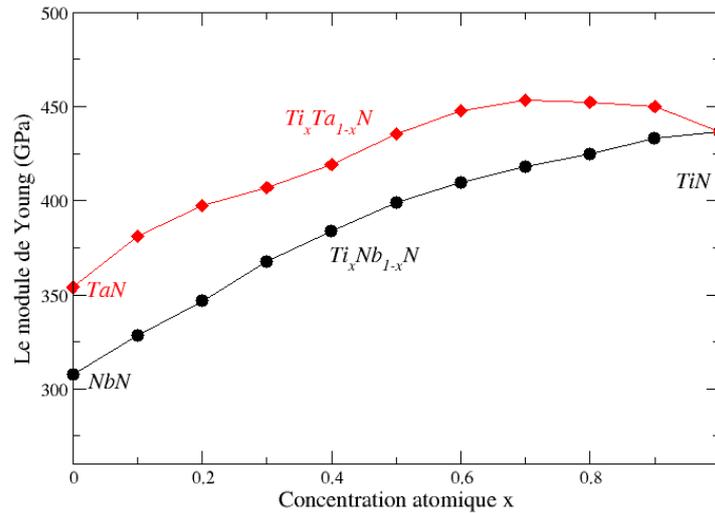


Figure IV-36 : Le module d'Young  $E$  en fonction de la fraction atomique  $x$  de  $TaN$  pour les alliages  $Ti_xNb_{1-x}N$  et  $Ti_xTa_{1-x}N$ .

Le coefficient de Poisson (Figure IV-37) décroît linéairement en fonction de  $x$  allant de 0.325 jusqu'au 0.225 pour la phase pure de  $TiN$ .

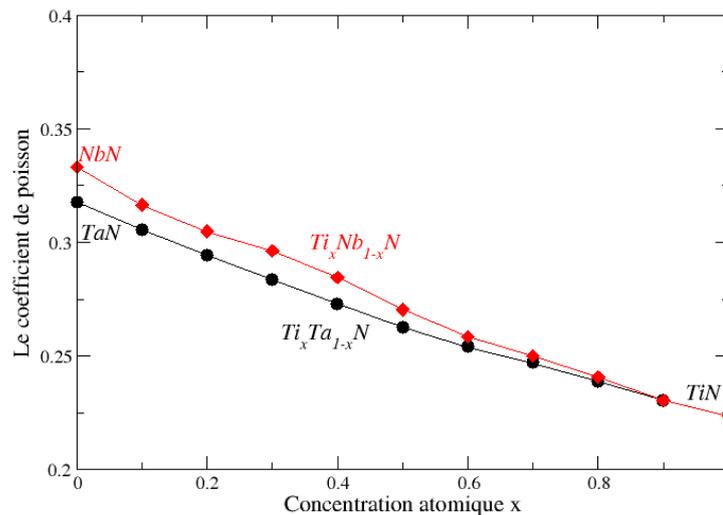
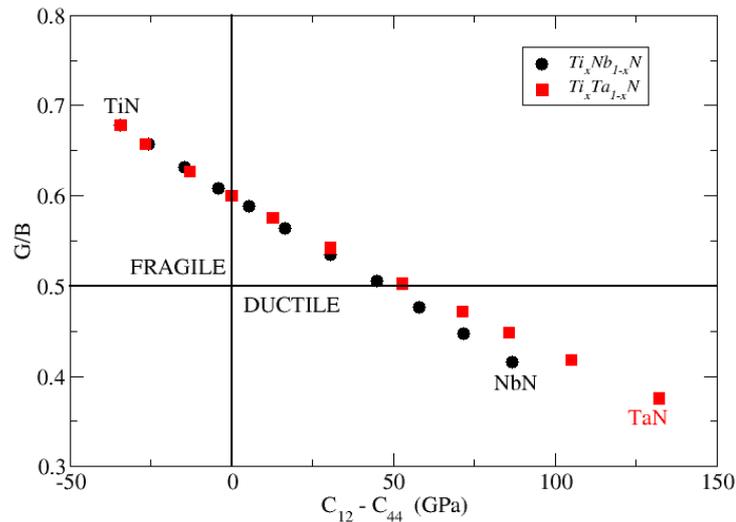


Figure IV-37 : Le coefficient de Poisson  $\nu$  en fonction de la fraction atomique  $x$  de  $TaN$  pour les alliages  $Ti_xNb_{1-x}N$  et  $Ti_xTa_{1-x}N$ .

La ductilité (peut être tiré, étiré et étendue sans rupture) et la fragilité des alliages  $Ti_xM_{1-x}N$  sont présentées sur la figure IV-38. On constate, aussi que pour les basses concentrations de  $TiN$  pour les deux alliages, le ternaire  $Ti_xM_{1-x}N$  est fragile et devient ductile aux alentours de  $x=70\%$ .



**Figure IV-38 :** Schéma de la fragilité et la ductilité pour les alliages  $Ti_xNb_{1-x}N$  et  $Ti_xTa_{1-x}N$ .

En conclusion, dans la deuxième partie de ce chapitre, on a étudié les alliages  $Ta_xM_{1-x}N$  et  $Ti_xM_{1-x}N$  avec ( $M=V, Ti, Zr, Nb$ ). Nous avons commencé par le paramètre de maille de chaque ternaire et on a montré que ce dernier dépend de la fraction atomique ( $x$ ) et il est en accord avec les rayons atomiques empiriques. En deuxième lieu les propriétés élastiques aussi dépendent de  $x$  mais d'une manière non évidente. Afin de comparer les résultats théoriques, performés pour des structures ordonnées, aux mesures expérimentales, faites sur des alliages désordonnés, un passage mono-polycristallin est nécessaire pour obtenir les constantes élastiques effectives. Le dopage de  $TaN$  par  $V, Ti, Zr$  et  $Nb$  réduit presque toutes les propriétés mécaniques à l'exception de  $C_{44}$ . Pour le  $TiN$  le dopage par le  $TaN$  améliore les constantes élastiques  $C_{11}, C_{12}$  et  $B$ .

**Bibliographie.**

1. A.I. Gusev, A. A. Rempel, A. J. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds, Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Springer (2001).
2. P. Villars and L. D. Calvet, *Pearson's A Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, American Society for Metals, Metals Park, OH, (1985).
3. V. P. Zhukov, V. A. Gubanov, O. Jepsen, N. E. Christensen, and O. K. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids***49**, 841 (1988).
4. D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* 40, 2980 (1989).
5. N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* 43, 1993 (1991).
6. L. E. Koutsokeras, G. Abadias, Ch. E. Lekka, G. M. Matenoglou, D. Anagnostopoulos, G. A. Evangelakis, P. Patsalas, *Appl. Phys. Lett.*, 93 (2008) 011904
7. G. Abadias, L. E. Koutsokeras, S. N. Dub, G. N. Tolmachova, A. Debelle, T. Sauvage, P. Villechaise, *J. Vac. Sci. Technol., A* 28 (2010) 541
8. L. E. Koutsokeras, G. Abadias, P. Patsalas *J. Appl. Phys. Lett.*, 110 (2011) 043535
9. R. Rachbauer, D. Holec, P. H. Mayrhofer, *Appl. Phys. Lett.* 97, (2010) 151901
10. A. Hoerling, J. Sjöln, H. Willmann, T. Larsson, M. Odén, L. Hultman, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 6421
11. G. M. Matenoglou, Ch. E. Lekka, L. E. Koutsokeras, G. Karras, C. Kosmidis et al. *J. Appl. Phys.*, 105 (2009) 103714
12. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA, 1998, Cards 32-1283 ( $\delta$ -TaN), 38-1420 ( $\delta$ -TiN)
13. D. Holec, M. Friák, J. Neugebauer, P. H. Mayrhofer, *Phys. Rev. B.*, 85 (2012) 064101
14. G.M. Matenoglou, L.E. Koutsokeras, P. Patsalas, *Appl. Phys. Lett.*, 94 (2009) 152108
15. S. K. R. Patil, S. V. Khare, B. R. Tuttle, J. K. Bording, S. Kodambaka, *Phys. Rev. B.*, 73 (2006) 104118
16. P. B. Mirkarimi, M. Shinn, S. A. Barnett, S. Kumar, M. Grimsditch, *J. Appl. Phys.*, 71 (1992) 4955
17. T. Lee, K. Ohmori, C.S. Shin, D. G. Cahill, I. Petrov, J. E. Greene, *Phys. Rev. B.*, 71 (2005) 144106
18. D.G. Sangiovanni, V. Chirita, L. Hultman, *Phys. Rev. B.*, 81 (2010) 104107

19. E. I. Isaev, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, R. Ahuja, Yu. Kh. Vekilov, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein, B. Johansson, *J. Appl. Phys.*, 101 (2007) 12351
20. Z. Wu, X.-J. Chen, V.V. Struzhkin, R.E. Cohen, *Phys. Rev. B.*, 71 (2005) 214103
21. S. K. R. Patil, N. S. Mangale, S. V. Khare and S. Marsillac, *Thin Solid Films* 517 (2008) 824
22. Kh. Bouamama, P. Djemia, D. Faurie, G. Abadias, *J. Alloys and Comp.*, 536S, pp. S138-S142 (2012)
23. W. Pang, P. R. Stoddart, J. D. Comins, A. G. Every, D. Pietersen, P. J. Marais, *Int. J. Refract. Metals & Hard Mat.*, 15 (1997) 179
24. B. Alling, A. V. Ruban, A. Karimi, O. E. Peil, S. I. Simak, L. Hultman, I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. B.*, 75 (2007) 045123
25. S. H. Jhi, J. Ihm, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Nature*, 399 (1999) 132
26. H. Holleck, *J. Vac. Sci. Technol., A, Vac. Surf. Films* 4 (1986) 6
27. S. H. Jhi and J. Ihm, *Phys. Rev. B.*, 56 (1997) 13826
28. D. G. Pettifor, *Mater. Sci. Technol.*, 8 (1992) 345
29. S. F. Pugh, *Philos. Mag.*, 45 (1954) 823
30. A. Leyland, A. Matthews, *Wear*, 246(2000) 1
31. M. Mattessini, S. F. Matar, *Phys. Rev. B.*, 65 (2002) 075110
32. A. Simunek, *Phys. Rev. B.*, 75 (2007) 172108
33. S. M. Aouadi, *J. Appl. Phys.*, 99 (2006) 053507
34. J. Li, X. Wang, K. Liu, D. Li, L. Chen, *Journal of Superhard Materials*, 33 (2011) 173
35. J.C. Slater, *J. Chem. Phys.* 1964, **41**, 3199.

# *Conclusion générale*

### Conclusion générale

Dans le cadre de cette thèse on a étudié les propriétés structurales, électroniques et mécaniques de nitrures des métaux de transition en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité et comparé aux résultats expérimentaux. On constate ainsi que la *DFT* et surtout la GGA est appropriée pour cette étude, et que les différentes approches : l'approximation du cristal virtuel (*VCA* : Virtual Crystal Approximation), l'approximation du super-cellule (*SC* Supercell) pour le code *ABINIT* et l'approximation du potentiel cohérent (*CPA* : Coherent Potential Approximation) pour le code *EMTO* donnent des résultats très proches et que l'accord avec l'expérience est obtenu par l'utilisation de passage mono-polycristallines.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques telles que les paramètres de réseau, le *Bulk Modulus*  $B$ , les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , de la structure *NaCl* (*BI*) des alliages désordonnés  $Ti_xTa_{1-x}N$ , ont été calculées en utilisant le code *ABINIT-VCA*. Ce désordre substitutionnel est complètement aléatoire, ce que justifier l'utilisation de *VCA*. Pour des concentrations  $x = 0.25$ ,  $0.5$  et  $0.75$  des calculs par la méthode *SC* ont été réalisés pour les composés ordonnés. Ces résultats (les résultats *VCA* et les résultats *SC*) sont comparés aux résultats de *EMTO-CPA*, elle aussi désigné pour un désordre aléatoire. Les résultats théoriques sont en bon accord avec d'autres calculs des binaires  $\delta$ -*TiN* et  $\delta$ -*TaN*. Cependant une comparaison directe des résultats théoriques aux résultats expérimentaux montre une grande divergence. Ceci est du au fait que les calculs sont faits sur des monocristallin (*BI*) mais les mesures sont données pour des échantillons polycristallins. De ce fait, un passage mono-polycristallins est nécessaire pour obtenir les constantes élastiques effectives et les modules élastiques pour les alliages polycristallins isotropes. Ceci fait par un calcul auto-cohérent de moyenne des constants élastiques monocristallin obtenus par *ABINIT-VCA* en prenant des orientations cristallographiques aléatoires. Ces constantes et les modules élastiques efficaces sont comparées aux constantes élastiques  $C_{33}$  et  $C_{44}$  obtenues par ultrasons picosecondes et la diffusion de la lumière Brillouin, respectivement, et le module d'Young  $E$  précédemment obtenues par nano-indentation. Les valeurs effectives des constantes élastiques s'accordent raisonnablement autour de composition intermédiaire  $x \sim 0.5$ . Un grand assouplissement par rapport aux prédictions théoriques est observé à l'approche des phases binaires *TiN* ou *TaN*. Ceci est associé à un plus grand contenu de défauts et de

phases mixtes ( $\delta$ -TaN,  $\varepsilon$ -TaN, Ta<sub>2</sub>N), respectivement. Enfin, une plus grande sensibilité de la constante élastique  $C_{33}$  de modifications de la microstructure avec la pression de l'Argon au cours de l'étape de recuit est observée. Pour ces alliages, les constantes élastiques sont corrélés aux propriétés électroniques et à la nature de liaison chimique. La distribution électronique des alliages  $Ti_xTa_{1-x}N$  montre une variation de la liaison d'une nature covalente pour TaN vers une nature ionique pour le TiN et une évolution progressive d'une liaison directionnelle d'un matériau dur (TaN) pour un caractère métallique de (TiN). Cette changement de la nature de liaison correspond à une transition d'un comportement ductile à un comportement fragile (ayant lieu autour d'une fraction atomique de TiN  $x \sim 0.5$ ), considérant à la fois le critère *Pettifor* sur la pression de Cauchy  $C_{12}-C_{44} > 0$  (satisfait pour  $x < 0.75$ ) pour les matériaux ductiles de liaison à caractère métallique et le critère *Pugh* sur le rapport  $G/B < 0.5$  pour les métaux ductiles qui est observé pour une composition  $x < 0.5$ .

En cherchant d'améliorer les propriétés mécaniques de  $Ti_xTa_{1-x}N$  on étudie les alliages  $Ti_xM_{1-x}N$  et  $Ta_xM_{1-x}N$ , dans la deuxième partie. On a commencé par le paramètre de maille de chaque ternaire et on a montré que ce dernier dépend de la fraction atomique en accord avec les rayons atomiques empiriques. En deuxième lieu les propriétés élastiques aussi dépendent de la fraction atomique  $x$  mais d'une manière non évidente. Ici aussi on a effectuée des passages mono-polycristallines des constantes élastiques obtenues par le VCA pour les monocristallins pour obtenir les constantes élastiques des polycristallins et comparer ces dernières aux mesures expérimentales, faites sur des alliages désordonnés. Le dopage de TaN par MN réduit presque toutes les propriétés mécaniques à l'exception de  $C_{44}$ . Pour le TiN le dopage par le MN améliore les constants élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $B$ .

Il reste cependant d'étendre cette étude aux autres dopants et aussi étudier d'autres composés connus pour leurs propriétés mécaniques tel que les carbures, un sujet qu'on déjà abordé.

Nous projetons aussi de faire plus de la lumière sur le lien entre les propriétés et électroniques des alliages  $Ti_xM_{1-x}N$  et  $Ta_xM_{1-x}N$ . Ceci permettra aux expérimentateurs de doper les nitrures de métaux de transition pour améliorer la propriété voulue.