

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF
UFAS (ALGERIE)



THESE

Présentée à la faculté des sciences
Département de Physique
Pour l'Obtention du Diplôme de
DOCTORAT EN SCIENCES

Par

Mr : CHIHI Tayeb

Thème :

Contribution à l'étude des nitrures à base de métaux de transition des groupes IV et V: phases stables et métastables.

Soutenu devant le Jury :

L. Louail	Prof. U.F.A. SETIF	Président
M. Guemmaz	Prof. U.F.A. SETIF	Rapporteur
H. Choutri	M.C. U. B.B.ARRERIDJ	Examineur
J.C. Parlebas	DIRE. DE RECH. STASBOURG	Examineur
M. Boucenna	M.C. U. M'SILA	Examineur

REMERCIEMENTS

Je remercie Dieu tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin.

Diverses personnes ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail de thèse. Je tiens à leur exprimer mes sincères remerciements.

Il m'est impossible de ne pas commencer mes remerciements par le Professeur **Mohamed Guemmaz** de UFAS, pour sa large compétences scientifiques, sa grande patience et ses conseils judicieux, telles sont les qualités que j'ai pu apprécier chez mon directeur de thèse, Mr. **Mohamed Guemmaz**, durant ces cinq années.

Il m'est tout à fait agréable d'exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **Layachi Louail**, Professeur à l'université de Sétif pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

J'exprime mes profonds remerciements à Mr. **Mustapha Boucenna** (Maitre de conférences à l'Université de M'sila), Mme. **Hassina Choutri** (Maitre de conférences à l'Université de BBA), qui ont bien voulu accepter de faire partie de ce jury et d'examiner mon travail.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Dr. *B. Ghebouli*, Dr. *M. Fatmi*, Prof. *A. Bouhemadou* et *D. Maouche* pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apporté durant la réalisation de ce travail.

Enfin, je n'oublierai de citer dans mes remerciements également mes collègues du département de Physique et de technologie.

Merci à tous.....

Sommaire

Chapitre 1 : Introduction générale

Introduction générale	01
Références	06

Chapitre 2 : Matériaux

II.1. Introduction.....	08
II.2. Tantal.....	08
II.2.1. Présentation des différentes phases du système Ta-N.....	12
II.2.2. Structures cristallines et paramètres de maille	15
II.2.3. Phases métastables	17
II.3. Niobium.....	21
II. 4. Conclusion	25
Références	26

Chapitre 3 : Théorie de la DFT

III.1. Introduction.....	29
III.2. Méthode de calcul	29
III.3. Approche ab initio	29
III.3.1. Pseudo potentiels	29
III.3.2. Pseudo potentiels à norme conservée	29
III.3.3. Théorie de la densité fonctionnelle totale (DFT).....	31

III.3.4. Approximation de Kohn et Sham	32
III.3.5. Ondes planes	32
III.3.6. Fonctionnelle d'échange et corrélation	33
III.3.7. Constantes élastiques.....	36
III.3.7.1. Généralités	36
III.3.7.2. Energie et tenseur des constantes élastiques	37
III.3.7.3. Tenseur des constantes élastiques	37
III.3.7.4. Energie des constantes élastiques	38
III.3.7.5. Tenseur des contraintes et équilibre mécanique.....	39
III.3.7.6. Equilibre mécanique du système	39
III.3.8. Equation d'état	40
III.3.9. Notation de Voigt	40
III.3.10. Cristal à symétrie cubique	41
III.3.10.1. Tenseur des constantes élastiques	41
III.3.10.2. Déformations	42
III.3.11. Cristal à symétrie hexagonale.....	43
III.3.11.1. Tenseur des constantes élastiques	43
III.3.11.2. Déformations	44
III.3.12. Propriétés optiques.....	45
III.4. Conclusion.....	47
Références	48

Chapitre 4 : Résultats et discussions

IV. 1. Introduction.....	50
IV. 3. Résultats et discussion.....	51
IV. 3. 1. Propriétés structurales.....	51
IV. 3. 2. Propriétés élastiques.....	54
IV. 3. 2. 1. Introduction	54
IV. 3. 2. 2. Caractéristiques mécaniques.....	54
IV. 3. 3. Propriétés électroniques.....	58
IV. 3. 3. 1. Structure de bande.....	58
IV. 3. 3. 2. Densité d'état électronique.....	62
IV. 3. 4 Propriétés optiques	66
IV. 4. Conclusion	71
Références	72
Conclusion générale	74

Chapitre I

Introduction générale

Introduction générale

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

Un des exemples que l'on puisse donner est la recherche de matériaux dits "ultra-durs". Ces matériaux, parmi lesquels figurent le diamant et le nitrure de bore [1,2], sont utilisés pour l'abrasion (forage), les procédés d'évacuation de chaleur (*heat sinks*) ou pour les enrobages de pièces mécaniques [3]. Cependant, leurs coûts prohibitifs et leurs limites d'utilisations (incompatibilité du diamant avec la découpe d'acier, par exemple, en raison de son instabilité en température) ont conduit l'industrie à s'intéresser au moyen pour produire un matériau plus souple d'utilisation (gammes de températures d'utilisation plus larges, neutralité chimique, etc.) et, si possible, moins onéreux. Ainsi, en se basant sur les éléments légers B, C et N de la classification périodique qui sont les plus à même de former des liaisons courtes fortement covalentes, les premiers essais sur de tels matériaux ont été initiés. De plus, le diagramme de phase du système Ta-N est extrêmement riche [4-7].

Parmi ces matériaux, les nitrures à base de métaux de transition des groupes IV (Ti, Zr et Hf) et V (V, Nb et Ta), occupent une place de choix. Ces nitrures forment une classe de matériaux avec des propriétés physiques uniques qui leur donnent des propriétés diverses et spécifiques, comme les céramiques à haute température, les matériaux magnétiques, les supraconducteurs ou les catalyseurs. La plupart de ces nitrures ont des points de fusion très élevés qui situent aux environ de 4000°C. Leur grande stabilité due à la nature des liaisons qui sont dans l'ensemble covalentes ou ioniques et qui laisse les matériaux très cohésifs. Dans l'ensemble, les nitrures peuvent être utilisés dans presque tous les domaines technologiques : l'électronique, l'optique, la médecine ou la mécanique. Cependant la stabilité des phases à haute température et haute pression de plusieurs de ces composés importants restent encore à étudier. Différentes études théoriques ont été publiées sur ces systèmes. Sahnoun et al. [8] ont utilisé la nouvelle méthode de PF-LAPW, au sein du GGA en appliquant le potentiel d'échange-corrélation, pour étudier les propriétés électroniques. Motivés par de récentes études expérimentales sur la phase Ta₂N₃, C. jiang et al. [9] ont analysé la stabilité, la structure électronique et les propriétés mécaniques des nitrures

V_2N_3 et Nb_2N_3 . La structure cristalline du V_2N_3 est trigonale, alors que celle du Nb_2N_3 est orthorhombique type U_2S_3 . Les calculs de structure électronique montrent que ces deux composés sont à caractère métallique.

Récemment, nous avons présenté [10] une étude détaillée des propriétés structurales, mécanique et optique des composés cubiques Zr_3N_4 et Hf_3N_4 , en utilisant le pseudo-potentiel (PP-PW) basée sur la théorie fonctionnelle de la densité, au sein du GGA.

Par ailleurs, l'étude de la stabilité structurale des phases obtenues par substitution de l'atome Ta se trouvant au sommet ou au centre de la maille du composé ϵ -TaN, par l'un des atomes de la colonne IVb (Ti, Zr ou Hf), en appliquant (Virtual Crystal Approximation: VCA), a été récemment rapportée [11]. L'influence de la substitution de l'atome du tantale, se situant au centre de la maille par les éléments B, C, N, O, F, sur les propriétés physiques du composé ϵ -TaN a été rapportée [12]. Les changements, structural et électronique, du composé Zr_3N_4 à haute pression, ont été étudiés par Guo et al. [13]. La stabilité relative et les propriétés électroniques des différentes phases associées au système Ta-N, ont été explorées par C. Stampfl et al. [14]

Les premiers calculs des premiers principes, ont été faites par Fang et al. [15], pour étudier les composés Ta_3N_5 et TaON en utilisant deux codes informatiques différents au sein de la DFT (le programme VASP et le programme FP-LAPW WIEN97). Les deux types de calculs donnent des résultats similaires, et montrent que, avec l'augmentation de la teneur en azote, l'écart d'énergie diminue. La stabilité des différentes phases du système Ta-N a été étudiée par Kim et al. [16] qui concluent que l'ordre est le suivant $\epsilon > \theta > \delta' > \delta$.

Plusieurs nitrures de métaux de transitions cristallisent en structure f.c.c. ou h.c.p, avec un atome d'azote en interstice octaédral. Le nitrure β - V_2N est un composé qui se cristallise en trigonal, type ϵ - Fe_2N et dont le groupe d'espace est $P\bar{3}1m$ Fig.1. Son module de compressibilité est de 50 GPa [17]. Hofer et al. [18] ont également rapporté un traitement thermique rapide des couches de vanadium dans l'azote pur à haute température. L'étude par DRX révèle différentes phases : une structure de type NaCl a été identifiée à 1100°C, et une autre phase de structure hexagonale β - V_2N à 900°C. Lobier et al. [19] ont mis en évidence, par diffraction des rayons X, le fait que la structure Ti_2N cristallise en quadratique après recuit d'un échantillon à 500°C, avec un groupe d'espace $I4_1/amd$.

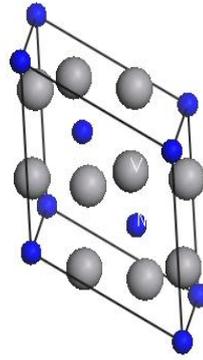


Fig. 1. Structure du composé β -V₂N.

Kroll [20] a étudié la partie riche en azote du diagramme Ti-N, utilisant les premiers principes pour évaluer la variation de l'énergie en fonction de la pression. La configuration de la plus basse énergie correspond à la structure de type CaTi₂O₄, qui va d'abord se transformer en orthorhombique type-Zr₃N₄ à 3.8 GPa, et enfin en cubique type-Th₃N₄ à 15 GPa.

Chihi et al. [21] en basant sur la DFT, ont étudié les propriétés élastique et structurale du système Ti_{1-x}Zr_xN en fonction de la concentration x.

Sur le plan expérimental, l'aspect le plus intéressant est l'étude de la non stœchiométrie des nitrures à base des métaux de transition des groupes VI et V. Ainsi, Guemmaz et al. [22, 24] ont synthétisés les nitrures de titane substoechiométrique TiN_x (x= 0.25, 0.45, 0.61) à la surface du titane par implantation ionique. Ils ont montré que les phases formées sont celles du diagramme de phase du système Ti-N et que les sites vacants induisent des modifications importantes dans la structure électronique. Benia et al. [23] ont préparé et caractérisé les nitrures de zirconium non-stœchiométriques (ZrN) par plusieurs techniques.

Les propriétés élastiques des nitrures sub-stœchiométriques du titane ont été étudiées par la nanoindentation et comparés aux résultats des calculs utilisant le **Full Potential Linear Muffin Tin Orbital (FP-LMTO)**. L'accord entre les valeurs théoriques et expérimentales est discuté [25].

Dans la dernière décennie, on a constaté un développement considérable dans le calcul des propriétés des matériaux et l'efficacité des méthodes employées s'est améliorée au cours du temps. Des études sont menées en utilisant des méthodes ab initio et des méthodes atomistiques, qui ont différents avantages dans les résultats qu'elles produisent.

À la différence d'autres proviennent du fait que les calculs ab-initio prendront beaucoup de temps de calcul et que les méthodes atomistiques ne dure pas longtemps pour compléter. Les méthodes de simulation sont un outil idéal pour comprendre et de prédire les propriétés de la matière. Il y a plusieurs méthodes théoriques disponibles pour l'étude des propriétés des matériaux, et notamment l'ab-initio (théorie de la densité fonctionnelle). La première porte sur le traitement du système impliquant des électrons (tous les électrons) et formant des fonctionnelles (pseudopotentiels) pour les calculs des propriétés voulues.

Ab initio, vient de la signification latine premiers principes, est un groupe de méthodes permettant de calculer les propriétés des matériaux en n'utilisant rien d'autre que l'équation de Schrödinger et les valeurs des constantes fondamentales. La théorie de la densité fonctionnelle (**DFT**) a été formulée par **Hohenberg et Kohn et Sham** (1965) qui a fourni les fondations pour des calculs précis. En **DFT**, l'énergie totale est décomposée en trois contributions, une énergie cinétique, une énergie classique de Coulomb dû à des interactions électrostatiques entre toutes les particules chargées dans le système, et un terme appelé l'énergie d'échange-corrélation qui assure toutes les interactions à plusieurs corps. L'approximation de la densité local (**LDA**) s'est avéré être informatiquement pratique et étonnamment précis. La **LDA** est exacte pour un métal parfait (qui a une densité d'électrons constante) et devient moins précise pour les systèmes avec plus ou moins de densité d'électrons. Remarquablement, la **LDA** est également très bien adaptée pour les systèmes avec une forte densité électronique tels que les métaux de transition.

À ce jour, il y a eu beaucoup d'intérêt dans les pseudopotentiels de produire et d'augmenter l'efficacité de la méthode, qui comprendra également tous les atomes dans le tableau périodique. Récemment, le pseudopotentiel ultrasoft (**US-PP**) [26] mis en œuvre dans les calculs d'onde plane couvre une large gamme d'atomes, y compris les métaux de transition, qui ne sont pas bien représentés par les derniers travaux appliquant les **PP**. Certains des codes informatiques basés sur cette approche sont le Vienne Ab initio Simulation Package (**VASP**) et le Cambridge Serial Total Energy Package (**CASTEP**), que nous avons utilisé dans notre travail. **CASTEP** développé dans le groupe de la théorie de la matière condensée à l'Université de Cambridge, Royaume-Uni, c'est un programme qui emploie la théorie fonctionnelle de la densité (**DFT**) pour simuler les propriétés des solides, et peut prédire les propriétés, y compris les constantes élastiques, les propriétés structurales, les structures de bande, la densité d'états, les densités de charge et les propriétés optiques. **CASTEP** fonctionne sous Windows, l'interface utilisateur est conforme aux normes de Microsoft, nous

permettant d'interagir avec des modèles graphiques 3D et d'analyser les calculs à travers des boîtes de dialogue simples qui nous semblera familier à tout utilisateur de Windows.

CASTEP est un logiciel souple qui apporte certaines simulations des matériaux et la technologie de modélisation les plus avancés au monde. Il exploite la puissance de votre Microsoft Windows et les serveurs linux pour exécuter des calculs avancés et fournir des résultats directement sur votre ordinateur. Ce logiciel combine la mécanique quantique, mécanique moléculaire, modélisation, et la simulation comme instrument d'analyse et les corrélations statistiques dans un environnement de modélisation facile à utiliser.

Il rend simple pour communiquer des idées liées à la structure des matériaux, aux propriétés et à résoudre des problèmes critiques dans les industries chimiques et des matériaux. Avec nous pouvons créer de meilleurs matériaux de par leur conception.

CASTEP peut être utilisé efficacement pour étudier les propriétés des défauts ponctuels (lacunes, interstitiels, et les impuretés de substitution) et les défauts étendus (pour les joints de grains, par exemple et des dislocations) dans les semi-conducteurs et d'autres matériaux [27].

Nous avons noté la présence de phases (stœchiométrie variée) dans les systèmes MT-N, qui ont un intérêt scientifique et technologique certain, mais ne leur donne pas une part entière de la recherche, surtout dans le côté théorique, et la prédiction de certaines caractéristiques technologiques importantes.

L'objectif de cette thèse est de contribuer à la compréhension des propriétés des différentes phases stables et métastables des nitrures des métaux de transitions des groupes IV et V et comme exemple l'étude des composés ϵ -TaN utilisant les techniques ab-initio. Nous allons concentrer notre attention sur la détermination des propriétés structurales et électroniques du nitrure ϵ -TaN.

L'étude ab initio a été appliquée en détail sur chaque système (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta)-N, et a montré que le diagramme Ta-N (malgré son importance technologique), avec ses phases stables et métastables, reste relativement inexploité et lui manque une étude approfondie. Et de façon plus précise la compréhension des éléments correspondant au remplissage des couches (3, 4, et 5) *d* est encore loin d'être satisfaisante.

Références

- [1] A. Zerr, R. Riedel, T. Sekine, J.E. Lowther, W. Y. Ching, I. Tanaka, Recent advances in New Hard High-Pressure Nitrides, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2933.
- [2] E. Horvath-Bordon, R. Riedel, A. Zerr, P.F. McMillan, G. Auffermann, Y. Prots, W. Bronger, R. Kniep, P. Kroll, High-Pressure Chemistry of Nitride-based Materials, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 987.
- [3] L.E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, New York and London, 1971.
- [4] N. Larsson, P. Hollman, P. Hendequist, S. Hogmark, U. Wahlstorm, L. Hultman, *Surf. Coat. Technol.* 86/87 (1996) 351.
- [5] R.A. Andrievski, I.A. Anisimova, V.P. Anisimov, *Thin Solid Films* 205 (1991) 171.
- [6] S.T. Oyama, *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, Blackie, London, 1996.
- [7] I. Hotovy, D. Buc, J. Breka, R. Srnanek, *Phys. Stat. Sol.* 161 (1997) 97.
- [8] M. Sahnoun, J.C. Parlebas, M DRIZ, C. Daul, *physica B.* 18 (2010) 3822.
- [9] Chao Jiang, Zhijun Lin, and Yusheng Zhao, *ScriptaMaterialia*, 63 (2010) 523.
- [10] T. Chihi, M. Fatmi, B. Ghebouli and M. Guemmaz, *Solid State Science.* 13 (2011) 1414.
- [11] T. Chihi, M. Fatmi, J.C. Parlebas, and M. Guemmaz, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 55 (2011) 20101.
- [12] T. Chihi, M. Fatmi, B. Ghebouli, *Solid State Communications* article in press doi: 10.1016/j.ssc.2011.08.006
- [13] Qin-XueGuo, Wing-Keung Kwan, Xin-Lu Cheng, and Hong Zhang, *Phys. Status Solidi B.* 247 (2010) 67
- [14] C. Stampfl and A J Freeman, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 024111.
- [15] C. M. Fang, E. Orhan, G. A. de Wijs, H. T. Hintzen, R. A. de Groot, R. Marchand, J.-Y. Saillard and G. de With, *J. Mater.Chem.* 11 (2001) 1248.
- [16] Tae-Eun Kim, Seungwu Han, Won-joon Son, Eunae Cho, Hyo-Shin Ahn, Seokmin Shin, *Comp. Mater. Sci.* 44 (2008) 577.
- [17] N. Christensen, B. Lebech, *ActaCryst. B.* 35 (1979) 2677.
- [18] E. Hofer, P. Warbichler, A. Scott, R. Bridson, I. Galesic, B. Kolbesen, *J. Microsc.* 204 (2001) 166.
- [19] G. Lobier and J. P. Marcon, *Comptes-RendusHebd. Sean. Acad. Sci.* 268 (1969) 1132.

- [20] Peter Kroll, *J. Phys. :Condens. Matter.*16 (2004) 1235.
- [21] T. Chihi, S. Boucetta and D. Maouche, *Acta Physica Polonica A.* 116 (2009) 1085.
- [22] M. Guemmaz, A. Mosser, J. J. Grob, *Appl. Phys. A.* 64 (1997) 407.
- [23] H. M. Benia, M. Guemmaz, G. Schmerber, A. Mosser, J.-C. Parlebas, *Appl. Surf. Sci.* 200 (2002) 231.
- [24] M. Guemmaz, A. Mosser, J.-C. Parlebas, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 107 (2000) 91.
- [25] M. Guemmaz, A. Mosser, R. Ahuja, J.-C. Parlebas, *Inter. Jour. Inorg. Mater.* 3 (2001) 1319.
- [26] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B.* 41 (1990) 7892.
- [27] First principles methods using CASTEP, *Zeitschrift fuer Kristallographie*, S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, 220(5-6) pp. 567-570 (2005)

Chapitre II

Matériaux

II.1. Introduction

Le cristal idéal par définition est une répétition périodique dans les trois dimensions, d'unités structurales identiques. Les métaux de transitions sont les métaux qui ont la sous-couche d partiellement remplis, se trouvant au milieu du tableau périodique. Ces métaux se cristallisent en CFC ou HC et forment une grande variété d'oxydes, de carbures, de nitrures, ..., très dure. Parmi ces composés les nitrures de tantale et les nitrures niobium qui sont à notre avis moins étudiés surtout théoriquement, ces éléments légers entrent en interstices octaédriques ou tétraédriques dans le réseau du tantale ou niobium. Dans ce chapitre nous montrerons la cristallographie de ces composés, les phases existant (système binaire TM-N, TM = Ta, Nb), leurs paramètres de maille, leurs densités de charges, ... Nous présentons ici le tantale, le Niobium et leurs nitrures comme exemple des métaux de transitions des groupes IV et V. D'autres matériaux ont été étudiés afin de pouvoir faire des comparaisons systématiques.

II.2. Tantale

L'étude du tantale est importante du point de vue fondamental car la compréhension des éléments correspondant au remplissage de la couche $5d$ est encore loin d'être satisfaisante. Le tantale est l'un des éléments de transition. Il possède un nombre encore raisonnable d'électrons à modéliser, tout en présentant les difficultés liées à la modélisation de la couche $5d$. Le tantale est un métal rare de couleur grise qui appartient au V^{ème} groupe de la classification de Mendéléev (groupe du Vanadium). Son nombre atomique est 73, sa masse atomique, $180.94 \text{ g.mol}^{-1}$. Il fond à 3290°K et se cristallise en un réseau cubique centré [Fig.2.1](#). jusqu'à sa température de fusion, avec paramètres de maille $a=b=c=3.31$ à 3.33 \AA , $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ et un groupe d'espace $Im-3m$ (numéro: 229). La masse atomique molaire du tantale est $180.9479 \text{ g.mol}^{-1}$ et sa résistivité électrique de $13.15 \mu\Omega\text{cm}$, sa densité est $16.55-16.27 \text{ gcm}^{-3}$ et la distance interatomique minimale est de 2.86 \AA . [Fig.2.2](#). représente la phase f.c.c-Ta avec un groupe d'espace $Fm-3m$ (numéro: 225) et un paramètre de maille $a=4.39-4.48 \text{ \AA}$, une densité variant entre 14.21 et 13.37 gcm^{-3} , la distance interatomique minimale dans cette phase est de $3.10-3.17 \text{ \AA}$. La phase β -Ta qui est une phase métastable, découverte en 1965 par Read et Altman [\[1\]](#), à cause de sa résistivité électrique ($180-220$) $\mu\Omega \text{ cm}$ cette phase est choisie pour la fabrication des résistances et des condensateurs [\[2,3\]](#), elle admet plusieurs formes : Model β -Uranium de groupe d'espace $P4_2/mnm$ [Fig.2.3\(a\)](#), la

Fig.2.3(b) montre sa projection sur le plan (001). Model distordu A15 est représenté par la Fig.2.4. Fig.2.5 et Fig.2.6 montrent les model super cellules Ta (N) et hexagonale respectivement voir Tableau.2.1.

Tableau.2.1. Description des phases α -Ta, f.c.c-Ta et des quatre structures de la phase β -Ta.

Model	Groupe d'espace	Paramètres de maille(Å)	Densité (g/cm ⁻³)	Atomes/maille	Référence
α-Ta Fig.2.1.	$Im\bar{3}m$	a= 3.31-3.33	16.55-16.27	2	[4]
f.c.c-Ta Fig.2.2.	$Fm\bar{3}m$	a= 4.39-4.48	14.21-13.37	4	[4-6]
β-Uranium Fig.2.3.(a,b)	P4 ₂ /mnm	a= 10.194 c= 5.313	16.33	30	[7,8]
Distorted A15 Fig.2.4.	$Pm\bar{3}m$	5.34 9.94	16.96	16	[1,9,10]
Superlattice Ta(N). Fig.2.5.	P4/mmm	a=b=10.29 c=9.20	16.70	56	[11]
Hexagonale Fig.2.6.	P63/mmc	a=2.83 c=5.34	16.23	2	[12]

On peut trouver une revue sur les propriétés du tantale pour l'industrie et son poids économique dans la référence [13]. Ce métal et ses alliages résistent à la corrosion et à l'usure: ils sont utilisés pour fabriquer des appareils chirurgicaux et dentaires. Tandis que le système de nitrure de tantale attire beaucoup d'intérêt en raison de son potentiel pour ces applications technologiques, il reste en grande partie inexploré expérimentalement ou théoriquement. Sous pression et en température, le tantale est le siège de transitions de phases. Leur présence affecte fortement les propriétés du tantale pour l'industrie et son poids économique.

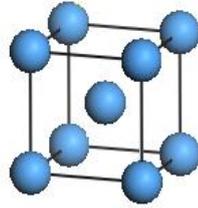


Fig.2.1. Ta phase α de Ta

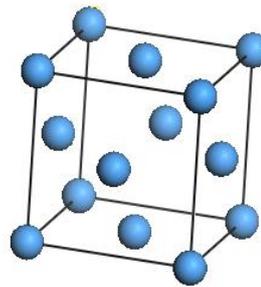


Fig.2.2. La phase f.c.c de Ta.

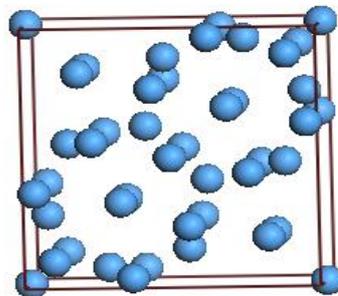


Fig.2.3a. Laphase β -Uraniumde Ta

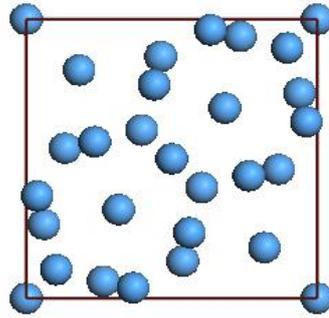


Fig.2.3b. La phase β -Uranium projetée sur (001) de Ta.

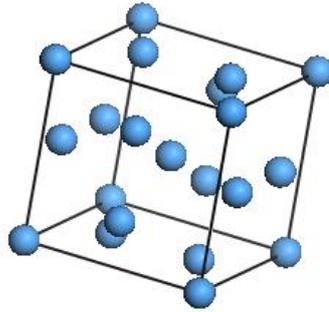


Fig.2.4. La phase β distordue A15 de Ta.

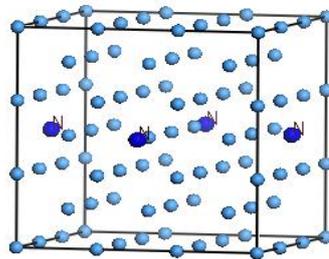


Fig.2.5. La phase β - bcc de Ta super cellule.

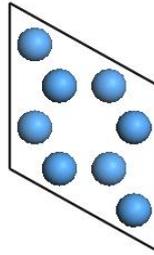


Fig.2.6. La phase β hexagonale de type Cd ou Zn super cellule projetée sur (001) de Ta.

II.2.1. Présentation des différentes phases du système Ta-N:

Le système Ta-N présente 3 phases stables différentes: β , δ , et ϵ .

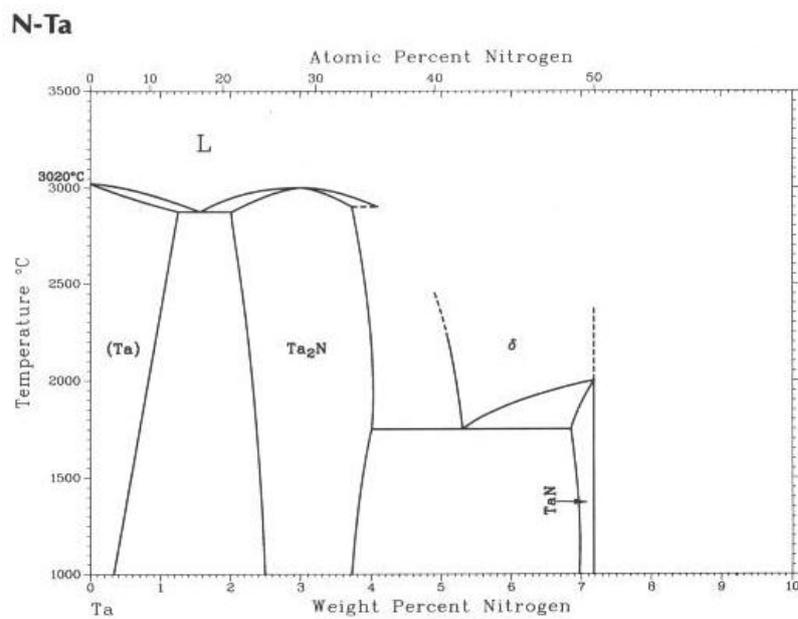


Fig.2.7. Diagramme de phase partiel du système Ta-N (<50 at% N)[14,15].

-La phase β Ta₂N est celle que l'on trouve homogène entre 29 et 33 at.% N [16]. C'est une structure hexagonale compacte hcp Fig.2.8.

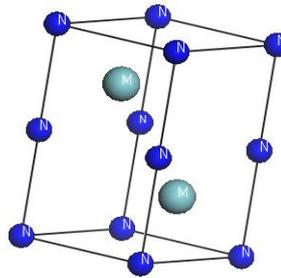


Fig. 2.8. Structure hexagonal ($P6_3/mmc$) de M_2N ($M = Nb$ or Ta).

La phase δ se décompose à 42 at.% N et 1745°C pour donner la phase β et la phase ε [17]. C'est une structure cubique à face centrée cfc (Fig.2.9).

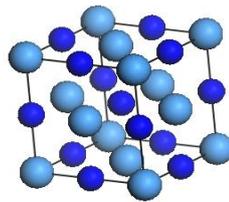


Fig.2.9. cubic δTaN : $Fm(\bar{3})m$, 225.

-La phase ε a une étroite gamme d'homogénéité s'étendant entre 48.5 et 50 at.%N. Cette phase hexagonale (Fig.2.10(a)) stable jusqu'à 2000°C , au dessus duquel elle se transforme à δTaN qui a une structure NaCl et une large gamme d'homogénéité. Fig.2.10(b) représente sa projection sur le plan (001).

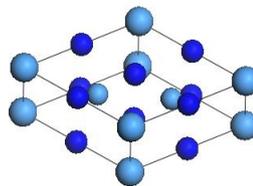


Fig.2.10 (a).hexagonal $\varepsilon\text{-TaN}$: $P6/mmm$, B35, 191, Prototype: CoSn

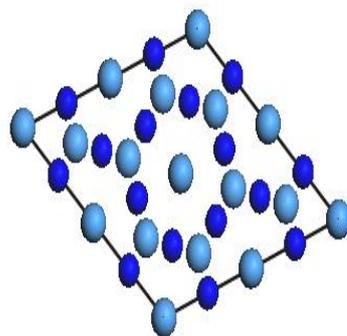


Fig.2.10 (b). ϵ -TaN, projetée sur le plan (001).

Tab.2. 2 : points spéciaux du diagramme de phases du système Ta-N [18]

Réaction	Composition des phases en azote	Température (°C)	Type de réaction
$L \leftrightarrow (Ta) + Ta_2N$	~19 ~16 ~22	~2850	Eutectique
$Ta_2N \leftrightarrow L$	~27	~3000	Fusion
$\delta TaN_{1-x} \leftrightarrow Ta_2N + \epsilon TaN$	42 35~48	1745	Eutectoïde
$\epsilon TaN \leftrightarrow \delta TaN_{1-x}$	50 50	2000	Transformation de phase

II.2.2. Structures cristallines et paramètres de maille

Les structures cristallines et paramètres de maille de toutes les phases stables et métastables dans le système Ta-N ont été donnés dans le [tableau2.3](#) :

Tab.2.3.structures cristallines des phases stables et métastables du système Ta-N[18].

Phases stables	Composition en azote	Symbole de Pearson	group d'espace	Prototype	Référence
(Ta)	0~16	<i>cI2</i>	<i>Im$\bar{3}$ m</i>	W	-
β Ta ₂ N	22-35	<i>hP3</i>	<i>P6₃/mmc</i>	Fe ₂ N	[19,16,20]
δ TaN _{1-x}	42-50	<i>cF8</i>	<i>Fm$\bar{3}$ m</i>	NaCl	[14,21]
ϵ TaN	48-50	<i>C^{**}</i>	<i>P6/mmm</i>	CoSn	[19,16,20]
phases métastables					
β TaN _{~0.05}	0.1-5	cubic	<i>Fm$\bar{3}$ m</i>	-	[16,22]
Ta ₉ N ₂	~18	<i>C^{**}</i>	-	-	[23]
Ta ₄ N	20	<i>O^{**}</i>	-	-	[24]
Ta ₂ N	33.3	<i>hP9</i>	<i>P$\bar{3}$ 1m</i>	V ₂ N	[20,17]
TaN	44.5-47.5	<i>hP2</i>	<i>P$\bar{6}$ m2</i>	WC	[16,20, 25]
TaN	-	<i>hP6</i>	<i>P$\bar{6}$ 2m</i>	TaN	[26,27]
TaN	-	cubic	-	ZnS	[28]
Ta ₅ N ₆	~54.5	<i>hP22</i>	<i>P6₃/mcm</i>	Nb ₅ N ₆	[29,20, 30]
Ta ₄ N ₅	~55	<i>tI18</i>	<i>I4/m</i>	H ₄ Li ₄ Rh	[29,31, 20]
Ta ₃ N ₅	~62.5	<i>t^{**}</i>	-	-	[32,20, 33]

Tab.2.4. Paramètres de maille des phases stables et métastables du système Ta-N[18].

Phases stables	Composition, at %N	Paramètres de maille, nm			Références
		a	b	c	
(Ta)	0	0.33030	-	-	-
	4.45	0.33228	-	-	[34]
β Ta ₂ N	29.0	0.3041	-	0.4907	[16]
δ Ta ₂ N _{1-x}	42.0	0.4345	-	-	[14]
	45.4	0.433	-	-	[22]
ϵ TaN	50	0.5189	-	0.2908	[19,16, 20]
Phases Métastables					
β TaN _{-0.05}	0.1-5	1.011	-	-	[16]
Ta ₂₇ N	0.1-4	1.01	-	-	[22]
Ta ₉ N ₂	~18	1.01	-	-	[23]
Ta ₄ N	~20	0.516	0.933	0.494	[24]
Ta ₂ N	~33	0.5284	-	0.4923	[20, 17]
Ta ₁ N	44.4	0.2925	-	0.2876	[16]
	49.3	0.2936	-	0.2885	[25]
Ta ₁ N	-	0.5173	-	0.2908	[26]
	-	0.5196	-	0.2911	[27]
Ta ₁ N	-	0.428-0.448	-	-	[28, 35]
Ta ₅ N ₆	~54.5	0.51766	-	1.0353	[29]
	-	0.516	-	1.027	[30]
Ta ₄ N ₅	~55	0.6833	-	0.4270	[29, 31, 20]
Ta ₃ N ₅	~62.5	1.0264	-	0.3893	[32]
	-	0.3893	1.0264	1.0264	[33]

La structure cristalline et paramètres de maille de toutes les phases dites stables et métastables dans les systèmes Ta-N ont été donnés dans les [tableaux 2.3 et 2.4](#) respectivement. Le Ta pure cristallise dans une structure bcc avec $a=3,303 \text{ \AA}$, l'azote N dissout interstitiellement dans le réseau Ta et cela élargit le réseau. Même si la solubilité de l'azote dans Ta est très limitée à la température ambiante, les mesures de paramètre de maille sur les alliages Ta-N trempé ont permis la détermination de la dépendance du paramètre de maille du Ta sur la teneur en N dans une solution solide.

L'existence de la phase $\beta\text{Ta}_2\text{N}$ est bien établie. [19] a trouvé que $\beta\text{Ta}_2\text{N}$ est une phase homogène qui existe entre 29 et 33 at. % N, stable à température et pression ambiantes, elle est de structure hexagonale compacte. Dans le diagramme de phase proposée par [14], la phase $\beta\text{Ta}_2\text{N}$ a été démontrée que sa température de fusion est égale à 3000°C . La phase ϵTaN dispose d'une gamme relativement étroite d'homogénéité qui s'étend de 48.5 à 50 at.% N. Cette phase hexagonale est stable jusqu'à 2000°C au-dessus duquel il se transforme à la phase δTaN_{1-x} qui a une structure NaCl et une large gamme d'homogénéité, de 40 à 50 at. % N. La phase δ se décompose eutectiquement à 42.% N et 1745°C selon l'équation suivante $\delta\text{TaN} \leftrightarrow \beta\text{Ta}_2\text{N} + \epsilon\text{TaN}$. La température de fusion du ϵTaN est donnée égale à 2890°C [36], ou 3093°C [37].

II.2.3. Phases métastables

On peut vérifier qu'un état est bien métastable, car si on perturbe l'échantillon, en chauffant ou en usinant, il revient à la phase initiale. La phase de $\beta\text{TaN}_{\sim 0,05}$ est formée au niveau ou à proximité de la surface du métal lorsque Ta est nitrurée [38]. Cette phase a une structure cubique centrée et la structure ne diffère pas beaucoup de celle de Ta [16]. Pour cette structure, N atomes doivent être situés dans les positions tétraédriques du réseau Ta. La présence d'une autre phase cubique Ta_9N_2 à 18 at.% N a été mentionnée par [23]. [24] a observé à haute température une phase Ta_4N monoclinique éventuellement, dans les alliages de Ta-N recuit à 1800°C et trempé à l'eau. [17] prépare Ta_2N par recuit du Ta dans le N_2 à 2000°C et 1.2Mpa. La structure a été étudiée à partir d'un diagramme de diffraction des neutrons en utilisant la méthode d'analyse de profil et le groupe d'espace est trigonal P-31m

(N°162) Fig.2.10(a, b). Une phase nitrure hexagonale, conçu comme δTaN par [16], a été trouvé par lui-même lorsque la poudre de Ta a été chauffé dans N_2 ou NH_3 entre 700°C et 1100°C , cette phase dispose d'une gamme homogène de $\text{TaN}_{0.80}$ à $\text{TaN}_{0.90}$. Structurellement, cette phase est isotopyc avec WC. Cette phase a également été observée par [39] [20] [40]. [26] et [27] ont rapporté les expériences d'une autre phase de TaN avec les paramètres de maille identique à celle de εTaN hexagonale. Une forme cubique de TaN, ayant une structure ZnS, a été observée par [28].

La phase tétragonale Ta_3N_5 a été signalée par [40]. Ta_3N_5 a été obtenu par [40] par chauffage Ta_2N_5 dans NH_3 de 800 à 900°C . [20] obtient la phase Ta_3N_5 par nitruration des couches minces évaporées de Ta dans NH_3 de 500 à 1100°C pendant $1,5$ à 2h . [29] a obtenu la phase Ta_4N_5 nitrures et Ta_5N_6 par chauffage Ta_3N_4 dans une atmosphère d'Argon ou NH_3 . [20] est observée lorsque des couches minces de Ta sont évaporées dans une atmosphère à NH_3 libre, Ta_5N_6 se forme à 1100°C . Ta_4N_5 et Ta_5N_6 aussi se forme lorsque Ta_3N_5 est chauffé dans le vide Fig.2.(11-16). Une phase de nitrure désigné comme TaN_x a d'abord été signalé et trouvé sur une couche mince de nitrure de Ta obtenu par pulvérisation dans une atmosphère N.

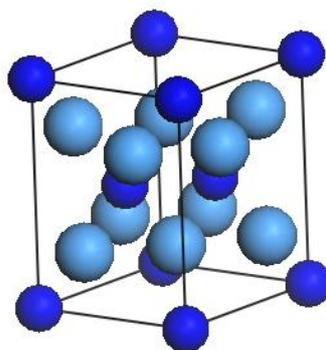


Fig. 2. 11(a).Structure hexagonale de Ta_2N : $P\bar{3}1m$, 162.

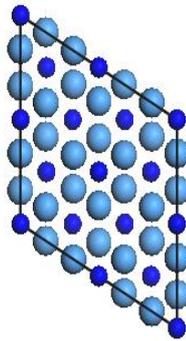


Fig. 2. 11(b).Structure Ta₂N, projetée sur le plan (001).

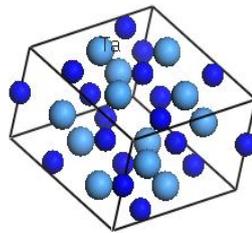


Fig.2.12.Structure tétragonale de M₄N₅(M= Ta, Nb), I4/m, , 87

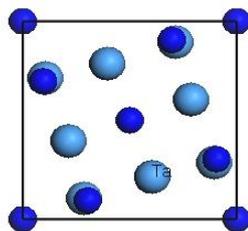


Fig.2.13.Structure de M₄N₅(M= Ta, Nb), projetée sur le plan (001).

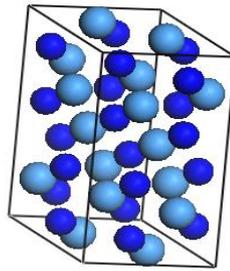


Fig.2.14. Structure hexagonale de M_5N_6 (M= Ta, Nb), P63/MCM, 193.

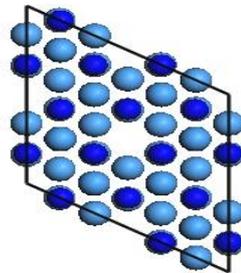


Fig.2.15. Structure de M_5N_6 (M= Ta, Nb), projetée sur le plan (001).

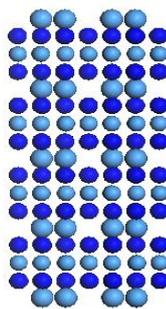


Fig.2.16. Empilement atomique dans la phase M_5N_6 (M= Ta, Nb).

II.3. Niobium

Système niobium-azote (Nb-N)

Le niobium est un métal brillant gris, ductile qui prend une couleur bleutée lorsqu'il est exposé à l'air à température ambiante pendant une longue période. Les propriétés chimiques du niobium sont presque identiques à celles du tantale. Le métal commence à s'oxyder à l'air au-dessus d'une température de 200 °C. Le minerai pyrochlore $(Ca,Na)Nb_2O_6(OH,F)$ fournit la majeure partie du niobium produit.

Plusieurs années avant sa découverte en 1801, le niobium (le nom dérive de Niobé, la fille de tantale) était présent dans les minerais en association avec le tantale. Ce choix est dû au fait que le tantale découvert antérieurement s'est avéré par la suite être un mélange avec le niobium.

Le niobium a été découvert en 1801 par Charles Hatchett sous forme d'oxyde Nb_2O_5 . Il l'avait baptisé « colombium ». Il a été préparé en 1866 (relativement impure) par Christian Wilhelm Blomstrand, puis il a fallu attendre 1907 pour que ce métal soit obtenu en laboratoire sous forme très pur par Werner von Bolton. Le niobium pur est un élément métallique appartenant au groupe V de la classification périodique, Symbole (Nb), numéro atomique (41), configuration électronique $[Kr] 4d^4 5s^1$ et température de fusion égale à 2477°C.

Les États-Unis ont longtemps utilisé le nom « colombium » (symbole Cb), du district de Columbia où le minéral a été découvert. Bien que « niobium » soit le nom officiel, on trouve encore « colombium » dans diverses publications. Environ 89% de la consommation mondiale du niobium se retrouve dans la fabrication de l'acier tandis que 9% va à la production de superalliages et 2% aux applications de super-conductivité et aux applications médicales.

Bien évidemment, le système binaire Nb-N relativement compliqué, présente différents types de nitrures de niobium.

Les principales phases constituant ce diagramme sont les suivantes :

- α -Nb : c'est une solution solide de structure cubique centrée.
- β - Nb_2N_x ($0.75 < x < 1.1$) : de structure hexagonale type W_2C .

- γ - NbN_x ($0.75 < x < 0.8$) notée parfois Nb_4N_3 : de structure tétragonale de type NaCl distordue.
- δ - NbN_x ($0.7 < x < 0.9$ à 1400°C et $0.6 < x < 0.7$ à 1800°C) : de structure cubique type NaCl.
- δ' - NbN_x ($x = 0.96$) : cette phase est métastable de structure hexagonale type anti-NiAs.
- ε - NbN_x ($x = 1$) notée aussi η - NbN_x : hexagonale de type TiP.

Le diagramme de phase correspondant est présenté dans la [Fig.2.17](#). Il a été établi par la réf [41].

On remarque d'après ce diagramme que seuls les phases β et δ sont présentes à température supérieure à 1400°C et entre 1350°C et 1400°C respectivement. La phase δ commence à se décomposer en phase γ par la réaction $\delta \leftrightarrow \gamma + \varepsilon$.

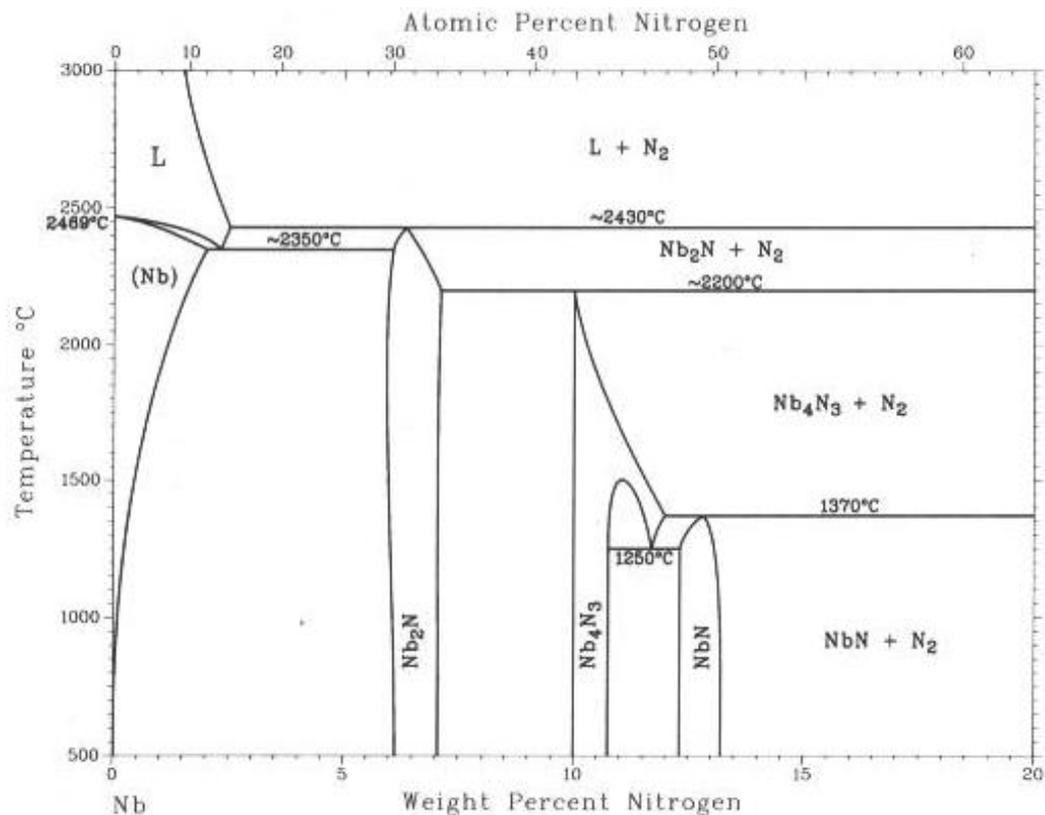


Figure 2.17. Diagramme de phase du système Nb-N

Les tableaux suivant résumant les compositions, symbole de Pearson, groupe d'espace et prototype de quelques phases stables et métastables du système Nb-N:

Tableau.2.1. Phases métastables du système Nb-N[42].

Phase	Composition Atomique %N	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Prototype
Nb_3N	25	tP 58	P4/m	NNb ₃
Nb_{10}N_9	47.4	hP 2	P6m2	WC
Nb_5N_6	54.4	hP 22	P6 ₃ /mcm	N ₆ Nb ₅
Nb_4N_5	55.6	tI 18	I/m	H ₄ Li ₄ Rh

Tableau.2.2. Structures cristallographiques, groupes d'espace, paramètres de réseaux et prototypes de quelques nitrures de niobium.

Phase	Structure	Groupe d'espace	Paramètre de maille (Å)	prototype
Nb	Cubique	$\text{Im}\bar{3}\text{m}$	a = 3.30660 (11)	W
δ-NbN	Cubique	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	a = 4.3927	NaCl
$\text{Nb}_4\text{N}_{3.92}$	Cubique	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	a = 4.3940	NaCl
$\text{NbN}_{0.9}$	Cubique	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	a = 4.377 (1)	NaCl
$\text{NbN}_{0.95}$	Hexagonale	P6 ₃ /mmc	a = 2.968 c = 5.535	AsNi
$\text{NbN}_{0.99}$	Hexagonale	P6 ₃ /mmc	a = 2.942 c = 5.548	AsNi
$\text{Nb}_{0.93}\text{N}$	Hexagonale	P6 ₃ /mmc	a = 2.958(2) c = 11.273(15)	AsTi
β-Nb₂N	Hexagonale	P6 ₃ /mmc	a = 3.0550 c = 4.9481	Fe ₂ N
$\text{Nb}_{4.62}\text{N}_{2.14}$	Hexagonale	P6 ₃ /mmc	a = 5.267 c = 4.988	NV ₂
Nb_4N_3	Tétragonale	I4/mmm	a = 4.382 c = 8.632	N ₃ Nb ₄

A cause de la similarité entre les phases du tantale et celles du niobium, quelques phases sont présentées au paragraphe.2.1, ainsi que la structure des autres matériaux étudiés. La phase stable β -Nb₂N et β -Ta₂N ont les mêmes structures cristalline avec space group P6₃/mmc (No: 194, Symbol de pearson hP3, prototype Fe₂N) Fig.2.8. Les phases métastables Nb₄N₅ et Nb₅N₆ Fig. 2.(11-16) ont les mêmes structures cristalline que Ta₄N₅ et Ta₅N₆ précédemment étudiés.

Les méthodes *ab initio* permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes. Il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique. Parmi les méthodes *ab initio*, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est une méthode appropriée à la modélisation des solides, de par la simplification radicale qu'elle apporte aux équations de la mécanique quantique. Je présente les fondements théoriques de la DFT au chapitre 3.

Cependant, même si la DFT est une méthode très puissante de simulation, sa mise en œuvre numérique reste coûteuse en temps de calcul. La DFT servira donc à explorer les propriétés de l'état fondamental du Tantale et du Niobium à température nulle. Différentes approximations sont mises en œuvre en DFT dans son application numérique. Une approximation consiste à utiliser des pseudo-potentiels; cette technique nécessite de séparer les électrons de cœur, qui sont traités dans l'approximation de cœur gelé, des électrons de valence qui sont traités explicitement pendant le tantale ou le niobium, comme tous les éléments de transition, possède des électrons dits de semi-cœur, quasi atomiques, mais dont l'interaction d'échange avec les électrons de valence est forte. Ces électrons peuvent être traités explicitement dans la valence ou implicitement par la correction de cœur non-linéaire (NLCC). Nous obtenons des résultats en meilleur accord qualitatif avec l'expérience lorsque les électrons de semi-cœur sont traités dans l'approximation de cœur gelé.

L'étude approfondie de l'approximation de cœur figé pour les électrons de semi-cœur permettra de conclure, que la stabilité des phases en DFT-LDA pour un calcul de référence traitant explicitement les électrons de semi-cœur est bien prédite de manière erronée. La raison de l'écart par rapport au calcul de référence, constaté pour le traitement implicite, est expliquée au chapitre 3.

Une autre approximation induite par la DFT est l'utilisation d'une fonctionnelle donnant l'énergie d'échange et corrélation, pour laquelle différentes approximations sont possibles.

Nous étudierons de façon systématique l'effet de l'utilisation des fonctionnelles LDA (approximation de la densité locale) et GGA (correction de gradient généralisé) sur la modélisation du tantale. Au-delà de l'erreur commise par la fonctionnelle d'échange et corrélation, les calculs statiques DFT négligent les contributions énergétiques provenant du mouvement des atomes, la plus grande contribution venant de l'énergie du point zéro. La phase ϵ TaN a une structure cristallographique peu répandue, constituée d'un réseau de Bravais hexagonal (hex) de groupe d'espace P6/mmm (N°. 191 du tableau périodique, B35, Prototype: CoSn) avec 3 atomes par maille. Les 3 atomes ne sont pas équivalents Ta₁ en 1a(0,0,0) grande sphères de couleur bleu clair situés sur le plan $z = 0$; Ta₂ en $2d\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}\right)$ petite sphères et même couleur situés sur le plan $z = 1/2$ et N en $3f\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)$ de couleur bleu foncée, la maille élémentaire est présentée par la [Fig.2.10\(a\)](#).

II. 4. Conclusion

Les phases des nitrures de Ta et Nb ont été montrées dans les diagrammes binaires TaN et NbN, leurs structures cristallines et leurs positions atomiques. Les phases stables et métastables qui existent, avec leurs paramètres de mailles, leurs groupes d'espace et leurs prototypes, se cristallisent en CFC ou en HC.

Références

- [1] M.H. Read, C. Altman, *Appl. Phys. Lett.* 7 (1965) 51.
- [2] S.S. Lau, R.H. Mills, *Phys. Stat. Sol.a.* 17 (1973) 609.
- [3] O.J. Duff, G.J. Koerckel, E.H. Maryer, W. Worobey, *IEEE transactions on components, hybrids and manufacturing technology, CHMT-2* 2 (1979) 221.
- [4] P.N. Baker, *Thin Solid Films.* 14 (1972) 3.
- [5] R.B. Marcus, S. Quingley, *Thin Solid Films.* 2 (1968) 467.
- [6] P.N. Denbigh, R.B. Marcus, *J Appl.* 37 (1966) 4325.
- [7] P.T. Moseley, C.J. Seabook, *ActaCryst. B.* 29 (1973) 1170.
- [8] A.C. Lawson, C.R. Olsen, *Acta. Cryst. B.* 44 (1988) 89.
- [9] P. Catania, R.A. Roy, J.J. Cuomo, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 1008.
- [10] D. Mills, *J. Canad, Ceram. Soc.* 35 (1966) 48.
- [11] G. Das, *Thin Solid Films.* 12 (1972) 305.
- [12] R.D. Burbank, *ActaCryst.* 6 (1973) 217.
- [13] [http : //fr.wikipedia.org/wiki/Tantale](http://fr.wikipedia.org/wiki/Tantale). 20 September 2012
- [14] J. Gatterer, J., Dufek, D., Ettmayer, P., Kieffer, R.: *Monatsh. Chem.* 106 (1975) 1137.
- [15] Massalski, T.B. (editeur-in-chief): "Binary Alloy Phase Diagrams", Sacond Edition, Vol. 3, T.B. Massalski (editeur-in-chief), *Materials Information Soc., Materials Park, Ohio* (1990).
- [16] N. Schonberg, « An X-ray Study of the Ta-N System », *Acta Chem. Scand.* 8 (1954) 199.
- [17] L.E Conroy and A. Norlund Christensen, " Preparation and crystal structure of $\beta\text{Ta}_2\text{N}$ ", *J.Solid State Chemistry.* 20 (1977) 205.
- [18] *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* vol.29 N°.3 2008.

- [19] G. Brauer and K.H. Zapp, "Die Nitride des Tantal", *Z. Anorg. Allg. Chem.* 277 (1954) 129.
- [20] N. Terao, "Structure of Ta Nitrides", *Japan J. Appl. Phys.* 10 (1971) 248.
- [21] E. K. Molodvskaya, V. Petrunin, I.A. Karimov, M.G. Kalanov, T. Khaidarov, I.P. Borovinskaya, A.N. Pityulin and A.G. Merzhanov, « Neutron Diffraction Study of Cubic Ta Nitride », *Physics of Metals and Metallography.* 40(1975) 117.
- [22] D.P. Seraphim, N.R. Stemple and D.T. Novick, « Phase instability in Dilute Interstitial Solid Solutions of N in Ta », *J. Appl. Phys.* 33 (1962) 136.
- [23] R.H. Geils and D.I. Potter, « Phase equilibria in the Metal Rich Side of the Ta-N System », *Metall. Trans.* 4 (1973) 1469.
- [24] J. Vicens and P. Delavignette, "A Particular Domain Configurations Observed in a New Phase of the Ta-N System", *Phys. Stat. Sol.* 33 (1976) 497.
- [25] G. Brauer, E. Mohr, A. Neuhäusler and Skokan, « θ TaN, A High Pressure Form of Ta Nitride », *Monatsh Chem.* 103 (1972) 794.
- [26] I.I. Timoffeeva and L.K. Shredova, "Microhardness and Thermal Expansion of Transition Metal Nitrides at 80-300K", *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 8(6) (1972) 1169.
- [27] A.N. Christensen and B. Lebeck, "A Reinvestigation of the Structure of ϵ Ta Nitride", *Acta Cryst. Sec. B.* 34(1978) 261.
- [28] D. Gerstenberg and P.M. Hall, "Superconducting Thin Films of Nb, Ta, Ta Nitride, Ta Carbide and Nb Nitride", *J. Electrochem. Soc.* 111 (1964) 936.
- [29] J. C. Gilles, "Two New TA Nitrides", *C.R. Acad. Sci Paris, Ser. C.* 266 (8) (1968) 546.
- [30] V.F. Petrunin, N.I. Sorokin and I.P. Borovinskaya and A.N. Pityulin, « Stability of Cubic Ta Nitride During Heat Treatment », *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* 19(3) (1980) 191.
- [31] A. Fontbonne and J.C. Gilles, "Nouveaux Nitrures de Tantale, Nitrure et oxynitrures mixtes de tantale et de Nb », *Rev. Int. Hautes. Temper. Et Refract.* 6 (1969) 181.
- [32] G. Brauer, J. R. Weidlein and J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 348 (1966) 298.

-
- [33] J. Strahle, « crystal Structure of Ta (v) Nitride Ta_3N_5 », *Z. Anorg. Alloy.Chem.* 402 (1973) 47.
- [34] E. Gebhardt, H.D. Seghezzi and W. Durrschnabel, « Untersushungen in System Tantal-Stickstoff », *Z. Metallkde.*49 (1958) 577.
- [35] D. Gerstenberg and C.J. Caldrick, *J. Appl. Phys.* 35 (1964) 402.
- [36] E. Friederich and L. Sittig, "Production and Proportion of Nitrides", *Z. Anorg. Allg.Chem.* 143 (1925) 293.
- [37] C. Agte and K. Moers, "methods for Producing High Melting Carbides, Nitrides, and Borides and Description of Some of Their Properties ", *Z. Anorg. Chem.* 198 (1931) 233.
- [38] K. Osthagen and P. Kofstad, "The Reaction Between Ta and N at 800-1300°C", *J. Less Common Metal.* 5 (1963) 7.
- [39] H.S. Coyne Jr. And R.N. Tauber, "Preparation, Structure and Properties at Sputtersd, Highly Nitrided Ta Films", *J. Appl. Phys.*, 39 (1968) 5585.
- [40] G. Brauer and J. R. Weidlein, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 218.
- [41] ASM International Han dbookCommittee,ASM HANDBOOK, 10th ed, v.2-4, 1990.
- [42] J. P. LANDESMAN Etude de la stabilité de phases ordonnées dans des carbures et nitrures sous stochiométriques de métaux de transition, thèse de doctorat, université de Paris XI, (1986).

Chapitre III

Approche ab initio

III.1. Introduction

Les codes de calcul dans tous les domaines et spécialement l'état de la matière, solide liquide ou gaz ont été mis en service ces deux ou trois dernières décennies. Devenus de plus en plus sophistiqués pour décrire plus précisément l'interaction des phases. Ces codes utilisent les méthodes *Ab initio* ou le premier principe, utilisant les constantes atomiques pour résoudre l'équation de Schrödinger. La DFT (densité fonctionnelle théorie) implantée dans ces codes c'est imposée comme meilleure méthode, pour le calcul quantique de la structure électronique de la matière. L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique (étude de la structure de la matière par les méthodes traditionnelles), par la densité électronique de charges.

III.2. Méthode de calcul

L'utilisation des techniques de simulation par ordinateur est de plus en plus importante dans la compréhension des propriétés physiques des matériaux. Les calculs ont été effectués à partir des premiers principes avec des ondes planes (Plane Wave Pseudo Potential : PWPP). La méthode est mise en œuvre dans le programme de simulation CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package). Ceci est basé sur la DFT, qui est, en principe, une théorie exacte de l'état fondamental. En utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA), et la méthode de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), concernant l'énergie potentielle électronique d'échange-corrélation. L'énergie potentielle causée par l'interaction électron-ion (de Coulomb) est décrite en utilisant le régime 'ultra-soft', dans lequel les électrons des orbitales du Ti ($3d^2 4s^2$), Zr ($4d^2 5s^2$), Hf ($4f^{14} 5d^2 6s^2$), Ta ($4f^{14} 5d^3 6s^2$) et N ($2s^2 2p^3$) sont traités comme des électrons de valence. Nous utilisons une énergie de coupure élevée égale à 380 eV, pour plus de précision. La zone de Brillouin a été traitée par la méthode $6 \times 6 \times 6$ de Monkhorst-Pack. Les positions atomiques sont relaxées et optimisées à l'aide de la méthode du gradient conjugué (CG) pour la minimisation des valeurs propres. Le paramètre de maille à l'équilibre est calculé à partir de l'optimisation structurale, en utilisant la technique de minimisation Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS), qui fournit une manière rapide de trouver la structure de plus basse énergie, avec les seuils suivants pour la convergence des structures: changement de l'énergie par atome, moins de 2×10^{-5} eV ; force résiduelle inférieure à 0,05 eV/Å ; déplacement des atomes au cours de l'optimisation de la géométrie, moins de 0.002 Å et contrainte maximale de 0,1 GPa.

III.3. Approche ab initio

III.3.1. Pseudo potentiels

Pour décrire les propriétés métalliques, les modèles d'électrons presque libres (Drude) donnent d'assez bonnes descriptions. Les électrons de cœur très liés au noyau affectent peu l'environnement chimique de l'atome, et forment un potentiel moins attractif (les électrons de cœur sont considérés comme gelés). Ce sont donc les électrons de valence qui se comportent comme des électrons libres, déterminent principalement les propriétés des matériaux. Le pseudo potentiel permet donc de réduire le nombre d'électrons et le nombre d'ondes planes à prendre en compte dans le calcul.

III.3.2. Methode des Pseudo potentiels

Critère de transférabilité

La transférabilité est liée à la reproduction par un pseudo-potential généré pour une configuration atomique donnée, d'autres configurations de manière précise.

Pour satisfaire au mieux ce critère de transférabilité, des pseudo potentiels à norme conservée ont été élaborés. Le pseudo potentiel doit satisfaire quatre propriétés :

- Les énergies propres (obtenues par le calcul avec tous les électrons) = les pseudoénergies.
- Au-delà d'un rayon de coupure $r_{critique}$. Les fonctions d'onde réelles = pseudo-fonction d'ondes.
- L'intégrale, entre 0 et $r_{critique}$, de la densité électronique réelle et celle obtenue avec le pseudo potentiel doivent être identiques pour chaque orbitale de valence (Propriété de conservation de la norme).
- Au-delà d'un rayon de coupure $r_{critique}$. Les dérivées logarithmiques de la fonction d'onde réelle et de la fonction d'onde pseudisée doivent être identiques, ainsi que leurs dérivées par rapport à l'énergie.

Les fonctions d'onde sont normées à 1.

On espère ainsi obtenir des potentiels plus doux, doux signifie que le développement des pseudo-fonctions d'ondes de valence doit se faire en utilisant peu d'ondes planes, car leur rayon de coupure est plus grand.

- Pseudo potentiels dits ultra-doux. Développée par Vanderbilt en 1990[1].

Dans ces pseudo potentiels la conservation de la norme est abandonnée.

III.3.3. Formulation mathématique de la densité fonctionnelle totale (DFT)

La théorie de la densité fonctionnelle est fondée pour la simulation des propriétés des systèmes. Elle est basée sur les méthodes pseudo potentiels. Pour décrire l'évolution de cette méthode qui a commencé au début par l'approximation de **Born-Oppenheimer** ou **l'approximation adiabatique**, qui se base sur la séparation du mouvement des électrons de celui des noyaux à cause de leurs différence de masses (masse du proton égale à 1836 fois plus que celle de l'électron) [2-4]

Après elle est presque généralisée par **Hohenberg et Kohn**. Cette approximation généralisée consiste à remplacer le nombre d'Avogadro N_e qui est un nombre très élevé ($\sim 10^{23}$) pour résoudre le système, car à chaque particule on associe un état quantique.

Le système est difficile à résoudre, pour la simplification du calcul on remplace la fonction d'onde pour les N_e électrons $\psi(x, x_2, \dots, x_{N_e})$ par la variable $\rho(x)$ qui est la densité électronique définie par

$$\rho(x) = N_e \sum_{s_i \neq s_1} \int dr_2 \dots \int dr_{N_e} \psi^*(x, x_2, \dots, x_{N_e}) \psi(x, x_2, \dots, x_{N_e})$$

Où $\psi\psi^* = |\psi|^2$ est la densité de probabilité de trouver une particule dans un état quantique, et l'intégration se fait sur toutes les variables d'espace sauf une, et sur toutes les variables de spin.

Le deuxième théorème de **hohenberg-Kohn** permet d'affirmer que la résolution de cette équation peut être remplacée par la recherche du minimum de l'énergie ou l'état fondamentale.

La dernière approximation est celle de **Kohn-Sham**. Cette approximation consiste à résoudre l'équation de Schrödinger de particules sans interaction électroniques et qui donne la même densité que celle d'un système de particules avec interaction. Donc il ne reste qu'à déterminer l'état fondamental ou le minimum d'énergie.

III.3.4. Approximation de Kohn et Sham

L'énergie en fonction de la densité de charge s'écrit comme [5]

$$E[n(r)] = F[n(r)] + \int V_{ext}(r)n(r)dr$$

$$E[n(r)] = T[n(r)] + U[n(r)] + E_{xc}[n(r)]$$

Où $T[n(r)]$ est l'énergie cinétique du système des particules de densité électronique $n(r)$ sans interaction. $U[n(r)]$ est l'énergie due aux interactions électronique qui est donné par

$$U[n(r)] = U_H[n(r)]$$

Où $U_H[n(r)]$ est la **composante d'Hartree** de l'énergie d'interaction entre électrons.

$E[n(r)]$ devient donc comme:

$$E[n(r)] = T_O[n(r)] + \int n(r)V_{ext}(r) dr + \underbrace{\frac{e^2}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr'}_{\text{Hartree Energy}} + E_{xc}[n(r)]$$

$E_{xc}[n(r)]$ est l'énergie d'échange et corrélation. La composante d'Hartree de l'énergie est l'énergie d'interaction Coulombienne entre les densités électroniques.

L'équation de **Schrödinger** (nommé équation de Kohn-Sham) pour une seule particule (pour N particules qui est l'intégrale sur tout l'espace de la densité électronique) peut donc être sous la forme suivante:

$$\hat{H}_{ks}\psi_i^\sigma(r) = \left[\frac{-\hbar\nabla^2}{2m} + V_{KS}^\sigma(r) \right] \psi_i^\sigma(r) = \varepsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(r)$$

III.3.5. Ondes planes

Afin de résoudre les équations de **Kohn-Sham** (KS) suivantes:

$$\hat{H}_{ks}\psi_i^\sigma(r) = \left[\frac{-\hbar\nabla^2}{2m} + V_{KS}^\sigma(r) \right] \psi_i^\sigma(r) = \varepsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(r)$$

Les équations intégral-différentielles sont transformées en un ensemble d'équations algébriques. Ce résultat est obtenu en multipliant les fonctions d'onde KS sur un ensemble de base. Dans la méthode d'onde plane pseudo potentiel, un ensemble de base de l'onde plane est utilisé pour étendre les fonctions d'onde électroniques, et les équations KS sont résolues dans l'espace réciproque.

Le théorème de **Bloch** est utilisé pour étendre les fonctions d'onde comme:

$$\psi_{kv}(r) = (N \Omega)^{-1/2} \sum_G c_v(G + K) e^{i(k+G).r}$$

Où Ω est le volume de la maille élémentaire, les vecteurs G sont les vecteurs réciproques. $c_v(G + K)$ sont les coefficients de Fourier.

La normalisation des fonctions d'ondes peut s'écrire comme suit:

$$\sum_G |c_v(G + K)|^2 = 1$$

Ainsi, les KS équations peuvent être écrites dans l'espace réciproque. Pour chaque K -point, un nombre fini d'états de plus basse énergie électronique sont calculés pour obtenir la densité de charge. L'expansion de l'onde plane est exacte dans la limite du nombre infini de vecteurs du réseau réciproque G .

Dans la pratique, seul un nombre limité de vecteurs G peut être utilisé, dont l'énergie cinétique maximale augmente jusqu'à ce que la convergence des énergies totales et leurs dérivées est atteint :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 \leq E_{cut}.$$

Pour décrire les électrons internes localisés sur des noyaux atomiques, un grand nombre de vecteurs G serait nécessaire.

Le pseudo potentiel (PP) technique [6-11] suppose que les propriétés physiques les plus intéressantes d'un système, comme les réactions et les liaisons chimiques, sont provoquées par ses électrons de valence seulement, et considère les noyaux ioniques figés dans leurs configurations atomiques. Les électrons de valence ainsi se déplacent dans le champ effectif externe produit par ces noyaux.

III.3.6. Echange et corrélation

Energie d'échange-corrélation

L'énergie d'échange-corrélation de **Kohn-Sham** E_{xc} n'est pas équivalente à celle d'un système de N électrons qui interagissent entre eux E_{xc} (théorème de **Kohn et Hohenberg**) et cela explique l'existence des trous d'échange-corrélation [12]. L'origine de cette différence est située au niveau de l'application du principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ne peuvent pas être dans le même état. Cette séparation peut être traitée comme s'il y a un trou qu'on appelle trou de Fermi (trous d'échange-corrélation), de

charge +e qui accompagne l'électron dans son déplacement et rend compte de l'échange. Sur le plan du bilan énergétique, ceci conduit à une réduction de l'énergie coulombienne d'une quantité appelée énergie d'échange de la transformation de l'énergie cinétique d'un système à N-corps. De même pour les spins opposés, on peut leur associer un trou de corrélation, car les mouvements de ces électrons sont corrélés par des interactions coulombiennes [13]. Ou encore, l'origine de cette différence est due à un terme d'échange-corrélation dans le formalisme de Khon-Sham. Si ψ_n est la fonction d'onde électronique d'un système en interaction de densité n , et ψ_S celle d'un système non intéressant qui minimise la valeur de H_S . Il adhère au principe variationnelle comme ceci :

$$\begin{aligned} \langle \psi_n | H_S | \psi_n \rangle &\geq \langle \psi_S | H_S | \psi_S \rangle \\ \langle \psi_n | T_e | \psi_n \rangle + \int n(r) v_S(r) dr &\geq T_S[n] + \int n(r) v_S(r) dr \end{aligned}$$

Pour que :

$$T_e[\psi_n] \geq T_S[n]$$

Donc dans le contexte du formalisme de Khon-Sham, nous pouvons avoir la partie échange-corrélation de l'énergie cinétique comme suit :

$$T_{xc}[n] = T_e[\psi_n] - T_S[n] \geq 0$$

Et l'énergie d'échange-corrélation de Khon-Sham est définie comme :

$$E_{xc}[n] = T_{xc}[n] + \frac{1}{2} \int \frac{n_\psi(r_1) n_\psi^{xc}(r_2 | r_1)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2$$

L'addition des contributions cinétique nous donne la fonctionnelle de la densité d'échange-corrélation qui est encore plus complexe que cela. La relation la plus exacte est celle qui est satisfaite par $E_{xc}[n]$, connu comme la formule de connections adiabatique. Ce résultat peut être obtenu comme suit :

On considère la famille de l'hamiltonien qui prend en compte les interactions entre les électrons gouvernées par un paramètre singulier λ qui varie de 0 à 1 [12]

$$H_{el}(\lambda) = T_e + \lambda U_{ee} + v_\lambda$$

Pour $\lambda = 1$, nous avons un système d'interaction réciproque entier avec $v_\lambda = v_{ext}$ et la densité d'état n . L'énergie électronique est :

$$E_{el}(1) = T_S[n] + \int v_{ext}(r) n(r) dr + E_H[n] + E_{xc}[n]$$

Pour $0 < \lambda < 1$, on définit v_λ de façon que la densité d'état n reste inchangé. Pour $\lambda = 0$, nous avons $v_\lambda = v_S$, le potentiel de Kohn-Sham associé à la densité d'état n . L'énergie résultante est :

$$E_{el}(0) = T_s[n] + \int v_s(r) n(r) dr$$

Des deux dernières relations on déduit que :

$$E_{el}(1) - E_{el}(0) = E_H[n] + E_{xc}[n] + \int [v_{ext}(r) - v_s(r)] n(r) dr$$

Indépendamment, cette relation peut être obtenue :

$$E_{el}(1) - E_{el}(0) = \int_0^1 \frac{dE_{el}(\lambda)}{d\lambda} d\lambda$$

Si on note ψ_λ , l'état de système associé à la constante de couplage λ , en utilisant le théorème de Hellmann-Feynmann on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{dE_{el}(\lambda)}{d\lambda} &= \left\langle \psi_\lambda \left| \frac{dH_{el}(\lambda)}{d\lambda} \right| \psi_\lambda \right\rangle \\ &= \langle \psi_\lambda | U_{ee} | \psi_\lambda \rangle + \frac{d}{d\lambda} \int v_\lambda(r) n(r) dr \end{aligned}$$

Donc

$$\begin{aligned} \int_0^1 \frac{dE_{el}(\lambda)}{d\lambda} d\lambda &= \int_0^1 \langle \psi_\lambda | U_{ee} | \psi_\lambda \rangle d\lambda + \int [v_{ext}(r) - v_s(r)] n(r) dr \\ &= E_H[n] + \frac{1}{2} \int \frac{n(r_1) \int_0^1 n_{\psi_\lambda}^{xc}(r_2|r_1) d\lambda}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \int [v_{ext}(r) - v_s(r)] n(r) dr \end{aligned}$$

En comparant la dernière équations et celle qui donne $E_{el}(1) - E_{el}(0)$ on obtient :

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(r_1) \int_0^1 n_{\psi_\lambda}^{xc}(r_2|r_1) d\lambda}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2$$

Cette approche, relie le système KS en non interaction au système réel en interaction par le continuum de la partie d'interaction, quand les densités d'états sont égales [12].

LDA :

Dans l'approximation de la densité locale (**LDA**), la densité fluctue assez lentement. Le gaz uniforme d'électrons qui interagissent est pris de la même densité que la densité au point calculé. Le calcul de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille par la LDA est sous-estimé, mais peut devenir importante quand des liaisons de types Van der Waals sont en jeu. Dans la LDA, E_{xc} est décrite par l'équation suivante :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}$$

Où $v(\mathbf{r})$ est le potentiel défini par

$$V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) = \sum_{i=1}^{N_e} v(\mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{\alpha}\|}$$

i et j parcourent l'ensemble des électrons et l'indice α l'ensemble des noyaux.

On peut aussi étendre ces propriétés à un système polarisé à condition que $E_t(\rho)$ devienne une fonctionnelle des deux états de spin (spin haut ρ^{\uparrow} et spin bas ρ^{\downarrow}) :

$$E_t(\rho) \rightarrow E_t(\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow})$$

GGA :

L'approximation du gradient généralisée(**GGA**)[14] donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille, et fourni une globale description des propriétés électroniques mieux que la LDA. Dans la GGA, E_{xc} est décrite par l'équation suivante :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) v(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|)d\mathbf{r}$$

III.3.7. Constantes élastiques**III.3.7.1. Généralités**

L'élasticité des solides c'est la réponse du matériau aux sollicitations appliquées, ces sollicitations peuvent provoquées des déformations réversibles (retour à l'état initial). La loi de Hooke s'applique seulement aux faibles déformations et établit que dans un solide élastique, la déformation est proportionnelle à la contrainte. Les forces sont décrites par des tenseurs ou tenseurs des contraintes. Les réponses sont appelés déformations qui sont données aussi par des tenseurs. Pour de petites contraintes, le rapport contrainte/déformation (module élastique) est constant, car la déformation se trouve dans le domaine linéaire.

Lorsque les déformations sont si élevées la loi de Hooke ne sera plus satisfaite. Donc on peut dire que dans le domaine linéaire, l'allongement est proportionnel à la force dans le cas d'un étirement, et l'angle est proportionnel au couple dans le cas d'une torsion.

III.3.7.2. Energie et tenseur des constantes élastiques

Soumettre un cristal idéal (cas du calcul ab-initio) à des contraintes externes afin d'estimer sa résistance à la déformation (dureté). La déformation dans ce cas est proportionnelle au module de cisaillement élastique, alors que dans le cas d'un solide réel cette résistance est déterminée par les défauts cristallins (dislocations et/ou défauts ponctuels). Le module de compressibilité et de cisaillement peuvent être exprimés comme une combinaison linéaire d'un ensemble de constantes d'élasticités C_{ij} et sont actuellement considérées comme les meilleurs prédicateurs de dureté pour les solides.

III.3.7.3. Tenseur

Selon la loi de Hook, la déformation est proportionnelle à la contrainte pour des déformations suffisamment petites.

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

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix}$$

$$[\varepsilon] = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$$

Le tenseur des déformations d'un cristal peut être relié au tenseur des contraintes par la loi suivante :

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl}$$

($C_{ijkl}(i, j, k, l)$ variant de 1 à 3), ou encore $s_{ijkl}(i, j, k, l$ variant de 1 à 3), sont telles que :

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{kl} s_{ijkl} \sigma_{kl}$$

Les C_{ijkl} sont appelées modules d'élasticité et les quantités s_{ijkl} coefficients de déformabilité ou constantes d'élasticité.

Les modules d'élasticité C_{ijkl} ont les dimensions d'une [force]/[surface] ou d'une [énergie]/[volume], les s_{ijkl} ont les dimensions inverse.

III.3.7.4. Energie des constantes élastiques

Lorsqu'un matériau est soumis à une contrainte donnée, il se déforme d'une certaine manière. Cette déformation dépend du matériau et de l'intensité de la contrainte appliquée: soit $X_i = x_i + u_i$ ($i = 1, 2, 3$) où x_i les coordonnées avant la déformation le long d'axes quelconques et X_i et les coordonnées après déformation, E l'énergie et V_0 le volume d'équilibre en l'absence de contrainte sur le système. Alors le tenseur des déformations se définit par 9 composantes [4]:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

Si on effectue un développement quadratique de l'énergie par rapport aux variables ε_{ij} on obtient :

$$\frac{E}{V_0} = \frac{E_0}{V_0} + \sum_{ij} C_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl}$$

avec

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right)_{\varepsilon=0}, C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{\varepsilon=0}$$

Le tenseur C_{ijkl} est appelé tenseur des constantes élastiques. De plus, le théorème de Schwartz permet d'écrire l'égalité des dérivées croisées :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}}$$

$$C_{ijkl} = C_{klij}$$

III.3.7.5. Tenseur des contraintes et équilibre mécanique

La déformation d'un solide est dite élastique s'il reprend sa forme initiale lorsque cesse l'application de la force, dans cette région la déformation varie linéairement avec la contrainte. Le tenseur des contraintes est défini par [4] :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)$$

On se place près d'un point d'équilibre, c'est-à-dire d'un minimum de l'énergie donc :

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{\varepsilon=0} = 0$$

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl}$$

Le tenseur des constantes élastiques C_{ijkl} donne donc la relation linéaire entre la déformation et la contrainte (**loi de Hooke**: dans la région élastique, pour des déformations infinitésimales, la déformation est linéairement proportionnelle à la contrainte appliquée). On a alors la relation suivante pour la matrice décrivant le réseau de Bravais initial α et le réseau déformé α' (les matrices α et α' sont définies par les coordonnées des trois vecteurs du réseau de Bravais) :

$$\alpha' = (Id + \varepsilon)\alpha \quad \text{Où } Id \text{ est la matrice identité.}$$

III.3.7.6. Equilibre mécanique du système

L'équilibre du système est obtenu par la condition que les forces agissant sur les noyaux individuels et la contrainte sur le cristal à la fois disparaissent. Les contraintes sont obtenues à partir de la première dérivée de l'énergie totale par rapport à la contrainte. Le tenseur des contraintes et les forces s'exerçant sur les atomes se déduisent aussi de l'énergie totale par :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)$$

$$F_i^\alpha = \frac{\partial E}{\partial \omega_i^\alpha}$$

Où i et j sont des indices cartésien, σ_{ij} est une composante du tenseur des contraintes, ε_{ij} est une composante du tenseur des déformations, F_i^α est une composante du vecteur de la force s'exerçant sur l'atome α et ω_i^α une composante du vecteur de la position de l'atome α .

III.3.8. Equation d'état

Module de compressibilité

Le module de compressibilité c'est l'énergie requise pour produire une déformation du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrostatique externe. Il est donné par l'expression suivante :

$$B_0(V) = -V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

Où V est le volume de la maille unitaire, $E(V)$ est l'énergie par maille unitaire en fonction du volume V , et $P(V)$ est la pression nécessaire pour maintenir la maille unitaire au volume V .

La pression hydrostatique appliquée en fonction du volume s'écrit jusqu'au troisième terme de l'équation d'état de **Birch-Murnaghan** [15]

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \times \left[1 + \frac{3}{4} (4 - B') \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right\} \right]$$

Où V_0 est le volume à l'équilibre, B le module de compressibilité, et le nombre dérivé du module de compressibilité. Cette équation est utilisée en postulant que plus la valeur de B est importante le matériau est dur.

III.3.9. Notation de Voigt

En tenant compte des considérations de symétries sur les tenseurs de contrainte et de déformation, nous ramène à une matrice 6 x 6. Les composantes C_{ijkl} et s_{ijkl} deviennent C_{ij} et s_{ij} respectivement.

Un tenseur d'ordre 4 C_{ijkl} peut alors être écrit sous la forme :

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

Où en écriture matricielle condensée par :

$$\sigma = C\varepsilon$$

Où σ et ε sont des vecteurs colonnes à 6 composantes et C est une matrice de dimension 6x6. L'avantage de cette notation introduite par Voigt est de faciliter l'écriture du tenseur d'ordre 4, C_{ijkl} .

III.3.10. Matériaux à symétrie cubique

III.3.10.1. Tenseur

Les matériaux à symétries cubique Ta et δTa_{1-x} sont caractérisés par 3 constantes élastiques indépendantes: le tenseur des constantes élastiques se simplifie par symétrie et prend la forme suivante [16]:

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix}$$

Pour un système cubique, les critères de stabilité mécanique sont donnés par les relations suivantes:

$$\begin{cases} C_{11} - C_{12} \geq 0 \\ C_{11} + 2C_{12} \geq 0 \\ C_{44} \geq 0 \end{cases}$$

Autres relations entre C_{11} et C_{12} , comme

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3$$

Où B est le module de compressibilité. Dans la notation de Voigt, le module de cisaillement est donné par

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5$$

Le module de Young, le coefficient de Poisson et le coefficient d'anisotropie élastique sont donnés par :

$$E = 9B/(1 + 3B/G)$$

$$\nu = (B - 2G/3)/2(B + G/3)$$

$$A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$$

III.3.10.2. Déformations

1. Dilatation (symétries du cristal inchangées) [17] :

$$\begin{aligned} X_1 &= x_1(1 + \delta) \\ X_2 &= x_2(1 + \delta) \\ X_3 &= x_3(1 + \delta) \end{aligned} \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} \delta \\ \delta \\ \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \sigma = \begin{pmatrix} (C_{11} + 2C_{12})\delta \\ (C_{11} + 2C_{12})\delta \\ (C_{11} + 2C_{12})\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$E = 9B_V V_0 \frac{\delta^2}{2}, \quad B_V = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$$

2. Allongement (le cristal devient quadratique) :

$$\begin{aligned} X_1 &= x_1(1 + \delta) \\ X_2 &= x_2 \\ X_3 &= x_3 \end{aligned} \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \sigma = \begin{pmatrix} C_{11}\delta \\ C_{12}\delta \\ C_{12}\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$E = V_0 C_{11} \frac{\delta^2}{2}$$

3. Cisaillement (le cristal devient rhomboédrique) :

$$\begin{aligned} X_1 &= x_1 + \delta(x_3 + x_2) \\ X_2 &= x_2 + \delta(x_3 + x_1) \\ X_3 &= x_3 + \delta(x_1 + x_2) \end{aligned} \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2\delta \\ 2\delta \\ 2\delta \end{pmatrix} \quad \sigma = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2C_{44}\delta \\ 2C_{44}\delta \\ 2C_{44}\delta \end{pmatrix}$$

$$E = 6V_0 C_{44} \delta^2$$

III.3.11. Matériaux à symétrie hexagonale

III.3.11.1. Tenseur

Le système à symétrie hexagonale pour les phases $\beta\text{Ta}_2\text{N}$ et εTaN , nécessite 5 composantes indépendantes pour décrire son comportement élastique et le tenseur des constantes élastiques se simplifie par symétrie. L'explication et le résultat de ces simplifications sont donnés dans [16] et prennent la forme suivante :

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}$$

Avec
$$C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$$

Pour un système hexagonale, les conditions de stabilité mécanique sont obtenues en imposant que les valeurs propres de la matrice C soient positives :

$$\begin{cases} C_{44} \geq 0 \\ C_{11} - C_{12} \geq 0 \end{cases}$$

$$(C_{11} + C_{33} + C_{12}) \pm \sqrt{(C_{11} + C_{33} + C_{12})^2 - 4((C_{11} - C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2)} \geq 0$$

La dernière condition est équivalente à :

$$\begin{cases} (C_{11} + C_{33} + C_{12}) \geq 0 \\ ((C_{11} - C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2) \geq 0 \end{cases}$$

Autres relations entre C_{11} et C_{12} , comme [18] :

$$B = \frac{2}{9} \left(C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{1}{2}C_{33} \right)$$

$$G = \{ C_{44} [C_{44}(C_{11} - C_{12})/2]^{1/2} \}^{1/2}$$

Où B est le module de compressibilité et G le module de cisaillement. Dans la notation de Voigt, le module d'Young est donné par :

$$E = \frac{[C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2](C_{11} - C_{12})}{C_{11}C_{33} - C_{13}^2}$$

Le coefficient d'anisotropie élastique sont donnés par :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}$$

III.3.11.2. Déformations

Les déformations d'un objet caractérisent le changement de forme local en tout point du matériau. Plusieurs déformations différentes doivent être appliquées pour calculer entièrement le tenseur des constantes élastiques. Les déformations sont mesurées à partir d'une position donnée initiale (position de repos), dans laquelle aucune force n'est appliquée à l'objet [4].

Dans un repère orthonormé de vecteurs unitaires \mathbf{u}_1 , \mathbf{u}_2 et \mathbf{u}_3 , liés au solide non déformé, l'origine étant prise en un atome quelconque donc $\mathbf{r} = x\mathbf{u}_1 + y\mathbf{u}_2 + z\mathbf{u}_3$, après déformation ce point occupera une nouvelle position $\mathbf{r}' = x\mathbf{u}'_1 + y\mathbf{u}'_2 + z\mathbf{u}'_3$. Le délabement R est défini par

$$\mathbf{R} = \mathbf{r}' - \mathbf{r} = x(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}'_1) + y(\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}'_2) + z(\mathbf{u}_3 - \mathbf{u}'_3)$$

$$\mathbf{R} = (xe_{xx} + ye_{yx} + ze_{zx})\mathbf{u}_1 + (xe_{xy} + ye_{yy} + ze_{zy})\mathbf{u}_2 + (xe_{xz} + ye_{yz} + ze_{zy})\mathbf{u}_3$$

Et d'une forme implicite, on écrit:

$$\mathbf{R} = u(r)\mathbf{u}_1 + v(r)\mathbf{u}_2 + w(r)\mathbf{u}_3$$

Le développement en série de Taylor de $R(r)$ pour les déassements non uniformes [4] donne:

$$xe_{xx} \approx x \frac{\partial u}{\partial x}; ye_{yy} = y \frac{\partial u}{\partial y}; \text{ etc}$$

Les coefficients $\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}$ représentent les allongements relatifs de $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3$ respectivement :

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}; \quad \varepsilon_{yy} = \frac{\partial u}{\partial y} \quad \varepsilon_{zz} = \frac{\partial u}{\partial z}$$

III.3.12. Propriétés optiques

Dans la direction x et dans un milieu, le champ électrique avec une fréquence angulaire ω est donné par :

$$E_x = E_0 \exp[i\omega \left(\frac{nx}{c}\right) - t] \exp\left(-\frac{\omega kx}{c}\right)$$

La réponse du matériau est représentée par l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$, où est le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide et dans un autre milieu. La connaissance de la fonction complexe qui est une grandeur pour décrire le milieu :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$$

Les propriétés optiques peuvent être tirées, où la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ a été calculée à partir des éléments de la matrice des moments entre les fonctions d'ondes occupés et non-occupés dans les règles de sélections. La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ vient des relations de **Kramers-Kronig**[19]

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

Où P est la valeur principale de l'intégral. La connaissance des deux parties réelles et imaginaires de la fonction diélectriques permet le calcul d'importantes fonctions optiques. Nous calculons l'indice de réfraction $n(\omega)$ en utilisant les expressions suivantes :

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{\frac{1}{2}},$$

constantes optiques tels que l'indice de réfraction $n(\omega)$, coefficient d'extinction (coefficient d'absorption) $k(\omega)$, résistivité optique $R(\omega)$, le coefficient d'absorption $\varepsilon(\omega)$, et la fonction des pertes d'énergies $L(\omega)$ qui peut être calculée à partir des valeurs de $\varepsilon(\omega)$. A basse fréquence ($\omega=0$), nous obtenons la relation suivante :

$$n(0) = \varepsilon^{\frac{1}{2}}(0)$$

La dernière relation montre que le composé est non absorbant.

Model de Drude

Le Model de Drude [20] explique le rapport de l'indice de réfraction complexe avec le nombre d'électrons libres N_e , de charge électronique e , et la masse efficace m_e comme suit :

$$N = n + ik = 1 - \frac{4\pi N_e e^2}{m_e \omega^2}$$

Si l'indice de réfraction est nulle on définit la fréquence du plasma :

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi N_e e^2}{m_e}$$

Donc la fréquence du plasma est définie comme la fréquence critique de séparation, d'une région hautement réfléchissante et totalement absorbante.

III.4. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude de la théorie de la DFT (Fonctionnelle de la densité de l'état fondamentale), nous avons montré au premier lieu l'évolution de cette fonctionnelle dès l'apparition de l'équation de Schrödinger, jusqu'à ce qu'elle devenue un choix pour le calcul quantique de la structure électronique de la matière, passant par les approximations de Hohenberg-Kohn, puis de Kohn-Sham.

En second lieu, et en se basant sur la densité électronique en tant que quantité de base pour le calcul, nous avons présenté les formules (l'équation d'état reliant la pression appliquée au volume de la maille, paramètre de la maille, les constantes élastiques,...) de l'état fondamentale du système étudié.

Références

- [1] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B. 41 (1990) 7892.
- [2] Density functional theory based Ab-initio molecular dynamics using the Car-Parrinello approach, Laboratoire de physique de la matière condensée, Université Pierre et Marie Curie, R. Vuilleumier.
- [3] Physico-chimie numérique : Calcul Ab-initio ou phénoménologie, Ecole Franco-marocaine des matériaux institut de recherche en Ingenieurie moléculaires et Materiaux fonctionnels, CASABLANCA, 07 decembre 2006.
- [4] C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide. Dunod. (1972).
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B. 136 (1964) 864.
- [6] J. G. Phillips. Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential. *Phys. Rev.*,112 (3) : 685,1958.
- [7] J. G. Phillips. and L. Kleinman. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.*,116 (2) :287, 1959.
- [8] V. Keine. *The Pseudopotential Concept*, volume 24 of Solid State Physics. Academic Press, New York, 1970.
- [9] J. Ihm. Total energy calculations
in Solid-State Physics. *Rep. Prog. Phys.*,51 :105, 1988
- [10] W. E. Pickett. Pseudopotential methods in condensed matter applications. *Gomp. Phys. Rep.*, 9 :115,1989.
- [11] A DFT+U Study of a Ni-Mn-Ga Magnétique Shape Memory Alloy, Thèse présentée par Vamshi Mohan Katukuri pour obtenir le MASTER EN SCIENCE, soutenue en Mars 2011 à l'Université de MINNESOTA. USA.
- [12] Philippe Ghosez, Thèse de Doctorat, Université catholique de Louvain, Juin 1997.
- [13] Medkour Youcef, Mémoire de magister de physique, Université Ferhat Abas de Sétif.

- [14] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [15] F. Birch, J. Geophys. Res. 83 (1978) 1257.
- [16] J. Nye, Propriétés des cristaux (Edition Dunod, Paris, 1961).
- [17] Virginie Trinité, Thèse de Doctorat, Etude Théorique des phases du titane, Ecole Polytechnique-X, Palaiseau, 2007.
- [18] C.F. Cline, H.L. Dunegan, G.W. Henderson, J. Appl. Phys. 38 (1967) 1944.
- [19] D. C. Hutchings et al., “Kramers. Kronig relation in nonlinear optics”, Opt. Quantum Electron. 24, 1 (1992).
- [20] A. Delin, O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. S. Brooks, T. Gasche, S. Auluck and J.- M. Wills, Phys. Rev, B54 (1996) 1673.

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV. 1. Introduction

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée dans l'étude de composés binaires et ternaires ϵ -TaN, M_2TaN_3 et MTa_2N_3 , où M représente un métal de transition. La compréhension de la stabilité structurale et électronique nécessite l'utilisation de la méthode pseudo potentiel où la corrélation d'échange a été traitée dans l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le rapprochement du cristal virtuel (VCA) a été utilisé dans l'étude de l'ordre/désordre et l'effet de la substitution de Ta par Ti, Zr et Hf aux sommets et au centre de la maille sur la stabilité structurale des alliages respectivement ${}^c(M)(Ta_2N_3)$ et $(M_2)(Ta_2N_3)$ (M = métal de transition). Les résultats obtenus sur cette substitution au sommets (${}^c(M)(Ta_2N_3)$) montrent une légère modification du paramètre de maille. On a calculé le paramètre de maille, la compressibilité et les constantes élastiques à l'équilibre, ainsi que le module de cisaillement, le module de Young et le coefficient de Poisson pour un cristal polycristallin idéal $(M)(Ta_2N_3)$ et $(M_2)(Ta_2N_3)$ (M = métal de transition). En outre, on a étudié la structure de bande dans les points de haute symétrie de la zone de Brillouin et la densité d'état électronique des alliages $(M)(Ta_2N_3)$ et $(M_2)(Ta_2N_3)$ (M = métal de transition). Notre étude des propriétés élastiques, mécaniques et électroniques de ces alliages est une prédiction.

Les nitrures des métaux de transition sont des composés réfractaires, combinent diverses propriétés physiques et chimiques (point de fusion élevé environ 3000° C, dureté élevée comparable au diamant) et ils sont supraconducteurs. Les travaux récents [1,2] résument le développement des nitrures. La stabilité mécanique et chimique du mononitride de Tantale (TaN) [3] rend l'utilisation de ce composé comme matériau de revêtement dur. Les nitrures de niobium sont stables thermiquement et chimiquement à haute température [7], montrent une grande résistance à l'usure [6] et une dureté élevée [4, 5] et des propriétés supraconductrices [8]. Ma et al. élaborent les nitrures de niobium nanocristallin (NbN) par réaction du benzène-thermique de $NbCl_5$ et NaN_3 dans un autoclave à 380 °C [9]. Papaconstantopoulos et al. [10] ont étudié les métaux mononitrides de transition des groupes V et VI en montrant les propriétés supraconductrices. Stampfl et al. [11] ont étudié la structure électronique et les propriétés physiques des premiers métaux de transition mononitrides. Nagao et al. [12] ont synthétisé mononitrides du groupe IVB des métaux de transition, en se concentrant sur l'anisotropie de l'élasticité. Chen et al. [13] ont étudié l'effet de la pression hydrostatique sur les nitrures de niobium. Ojha et al. [14] ont étudié l'effet de

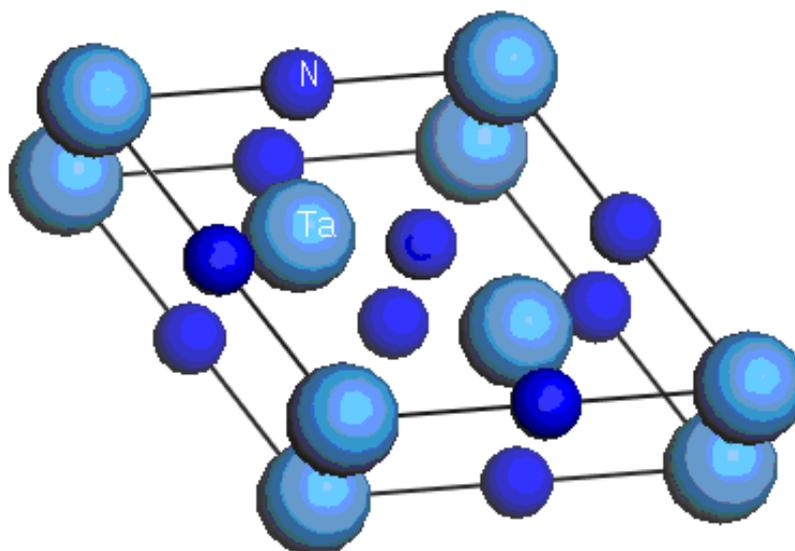
la pression induite par transformation de phase structurale et les propriétés élastiques des mononitrides des métaux de transition. Joelsson et Hultman [15] montrent que le système $Nb_xZr_{1-x}N$ en couches minces est stable. Beaucoup de ces nitrides sont décrits comme un réseau métallique à empilement compact (cfc ou hcp) avec l'azote au centre des interstices octaédriques. Le composé ϵ -TaN a une structure hexagonale de type CoSn avec un groupe d'espace $P6/mmm$. Dans ce chapitre on traite les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composés $M_2Ta_2N_3$, ϵ -TaNetMTa₂N₃ (M = métal de transition).

IV. 3. Résultats et discussion

IV. 3. 1. Propriétés structurales

Une analyse structurale des composés $M_2Ta_2N_3$, ϵ -TaNetMTa₂N₃ (M = métal de transition) est introduite dans ce paragraphe. La structure cristalline de la phase ϵ -TaN ayant un groupe d'espace $P6/mmm$ et les positions atomiques Ta1 1a (0, 0, 0), Ta2 2d (1/3, 2/3, 1/2) et N 3f (1/2, 0, 0) est hexagonale compact et prototype de celle du CoSn. Cette structure est représentée sur la Fig. 1. Les composés obtenus par la substitution de Ta par Ti, Zr et Hf aux sommets et au centre de la maille ont la même structure cristalline. Les résultats du paramètre de maille a_0 et du rapport c/a de ces composés sont rassemblés dans le Tableau 1. On remarque que le paramètre de maille augmente en se déplaçant vers la droite et diminue en allant vers la gauche. Nos résultats sont comparés aux données expérimentales et calculs théoriques antérieurs. Notre valeur calculée pour la structure ϵ -TaN est en bon accord avec les données expérimentales 5.189 Å, 5.196 Å et 5.226 Å cités dans les références [21, 22 ou 22-24]. L'écart entre le paramètre de maille mesuré et calculé par la méthode GGA est de l'ordre de 0.2 % [23]. Tandis que le rapport calculé c/a (0,5592) est pratiquement le même à droite et augmente légèrement à gauche. Ce rapport est en bon accord avec les valeurs expérimentales 0,5604, 0,5602 citées dans les références [21, 22]. Le paramètre de maille et le rapport c/a des composés obtenus par substitution sont prédictions. La distance entre atomes M-N est plus grande de celle de la structure ϵ -TaN à l'exception du composé TiX qui montre une valeur inférieure. On reporte les volumes des composés étudiés dans le Tableau 1.

On constate que Hf_2TaN_3 a le plus grand volume de la série citée. Aussi le volume des composés M_2TaN_3 et MTa_2N_3 augmente pour les métaux M dans la même colonne du tableau périodique avec l'augmentation du nombre atomique comme le montre le [Tableau 1](#).



[Fig.1](#). La structure cristalline hexagonale compact du composé $\epsilon\text{-TaN}$.

Tableau1. Paramètre de maille a (Å), rapport c/a , volume de la maille $V(\text{Å}^3)$, distance entre atome M-N (Å) et constantes élastiques C_{ij} (GPa) des composés $M_2\text{Ta}_2\text{N}_3$, $\epsilon\text{-Ta}_2\text{N}_3$ et $M\text{Ta}_2\text{N}_3$ (M = Ti, Zr et Hf) et X= Ta_2N_3 et Y= Ta_2N_3 .

	Ti₂X	Zr₂X	Hf₂X	$\epsilon\text{-Ta}_2\text{N}_3$	TiY	ZrY	HfY
a (Å)	5.00	5.34	5.44	5.236	5.25	5.25	5.26
c/a	0.57057	0.57052	0.5721	0.5592	0.5587	0.5694	0.5662
V (Å³)	61.98	75.53	79.79	69.55	70.28	71.59	71.74
M-N(Å³)	2.032	2.170	2.211	2.105	2.628	2.627	2.635
A	1.78	2.37	3.54	2.68	2.42	2.14	2.07
C₁₁ (GPa)	359	274	260	387	340	358	365
C₃₃ (GPa)	702	627	651	788	729	688	688
C₄₄ (GPa)	159	157	170	201	171	164	163
C₁₂ (GPa)	181	142	164	237	199	205	208
C₁₃(GPa)	159	156	191	239	223	224	231
B (GPa)	251	203	211	303	266	275	281
G (GPa)	135	127	129	-	137	135	134
B/G	1.86	1.59	1.63	-	1.94	2.04	2.09
E (GPa)	257	190	146	-	208	224	227
σ	0.44	0.43	0.49	-	0.48	0.46	0.45

IV. 3. 2. Propriétés élastiques

IV. 3. 2. 1. Introduction

Les propriétés élastiques d'un solide dépendent de ces constantes élastiques. Ces constantes établissent un lien entre le comportement mécanique et dynamique d'un cristal et donnent des informations importantes sur la nature des forces qui opèrent dans le solide. En particulier, elles fournissent des informations sur la stabilité, la rigidité et l'anisotropie des matériaux. L'effet de la pression hydrostatique nous permet de comprendre les interactions interatomiques, la stabilité mécanique et les mécanismes de transition de phase. Le nitrure ϵ -TaN a une structure hexagonale caractérisée par cinq constantes élastiques indépendantes (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} et C_{44}) [24] qu'on détermine à l'équilibre.

IV. 3. 2. 2. Caractéristiques mécaniques

Pour un cristal hexagonal compact, les critères de stabilité élastique sont [25]:

$$\{C_{11} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0, C_{44} > 0, (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0\}$$

Ces critères sont satisfaits à la pression nulle étudiée, donc tous ces composés sont mécaniquement stables. Le facteur d'anisotropie est donné par la relation suivante:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}$$

Une valeur unité indique que le solide est isotrope et l'écart par rapport à 1 est une mesure du degré d'anisotropie. Le facteur d'anisotropie des composés étudiés est reporté dans le [Tableau 1](#). On remarque que ces composés montrent une forte anisotropie et le degré d'anisotropie diminue (augmente) de Ti vers Hf pour une substitution au centre (aux sommets). La constante C_{33} est nettement plus importante que C_{11} ce qui indique que l'axe "a" est plus compressible que l'axe "c".

La connaissance des constantes élastiques nous permet de calculer la compressibilité B, Les modules d'Young et de cisaillement E et G, ainsi que le coefficient de Poisson σ qui sont des paramètres importants dans les applications technologiques et fournissent une description fondamentale du comportement mécanique d'un matériau. Le module de compressibilité B

donne la résistance à la fracture, On le calcule à partir des constantes élastiques par la relation:

$$B = \frac{2}{9} \left(C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{1}{2}C_{33} \right)$$

Le module de compressibilité des composés étudiés est reporté dans le [Tableau1](#). La plus grande compressibilité est observée dans le composé ε -TaN, tandis que MTa_2N_3 présentent une compressibilité qui augmente avec l'augmentation du nombre atomique.

Le module de cisaillement G représente la résistance à la déformation plastique, est lié à la flexion des liaisons, dépend de la nature de ces liaisons et diminue en fonction de l'ionocité. Il est obtenu à partir des constantes élastiques par la relation suivante:

$$G = \left[C_{44} \left\{ C_{44} \frac{(C_{11} - C_{12})}{2} \right\}^{1/2} \right]^{1/2}$$

On reporte les valeurs du module de cisaillement des composés en étude dans le [Tableau1](#). On constate que les liaisons sont pratiquement identiques pour une substitution aux sommets et au centre.

Le nitrure ε -TaN a la plus grande compressibilité (303 GPa), en le comparant au composé binaire BN de structure cubique (360 GPa) [28]. Les modules de compressibilité et de cisaillement des composés MTa_2N_3 (M=Ti, Zr et Hf) sont relativement élevés ([Fig. 2](#)). Ces valeurs sont comparables à celle du composé Al_2O_3 , (B = 250 GPa et G = 160 GPa) [28]. Ceci suggère que les composés MTa_2N_3 (M = Ti, Zr et Hf) sont des candidats potentiels comme matériaux durs.

Pugh propose le rapport B/G comme un critère de comportement à l'usinage [27]. Un rapport élevé est associé à la ductilité, tandis qu'une faible valeur indique la fragilité du composé. La valeur critique qui sépare la ductilité de la fragilité est environ 1,75. Les valeurs calculées des composés $M_2Ta_2N_3$, ε -TaN et MTa_2N_3 (M = Ti, Zr et Hf) présentent un rapport supérieur à 1,75, ceci explique leur ductilité, à l'exception de $Zr_2Ta_2N_3$ et $Hf_2Ta_2N_3$ qui montrent un rapport inférieur, d'où leur fragilité. En se basant sur la notion de Pugh, nos composés étudiés peuvent convenir à certaines applications technologiques. On cite comme exemple, le diamant ayant un rapport de 0,8 (fragilité) [28], tandis que l'aluminium et le cobalt ont les valeurs 2.74 et 2.43, et par conséquent ils sont ductiles. Le rhodium et l'iridium

montrent des valeurs intermédiaires 1.77 et 1.74 [27]. On constate que la quantité $C_{11}-C_{12}$ est très importante pour les propriétés mécaniques des matériaux [29]. Une valeur positive de cette grandeur implique la stabilité des composés comme le visualise la Fig. 3.

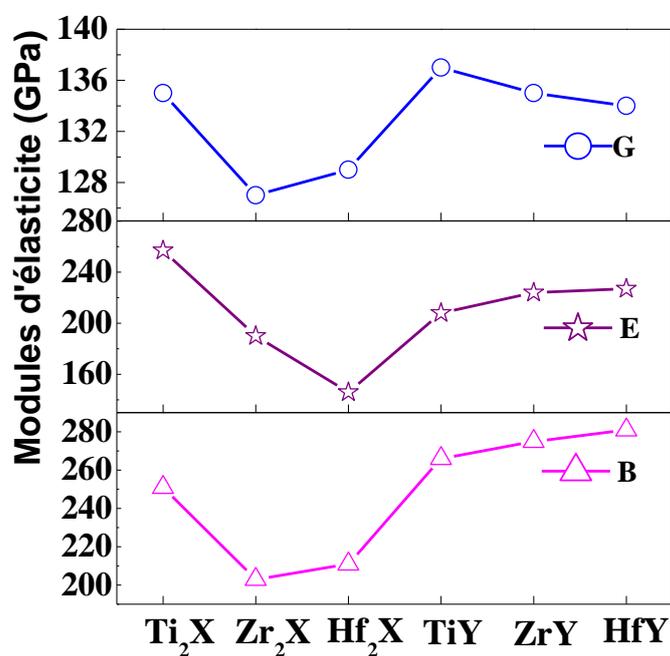


Fig. 2. Courbes représentant le module de cisaillement G, le module d'Young E et le module de compressibilité B des composés M_2X et MY , où M est un métal de transition, $X= TaN_3$ and $Y=Ta_2N_3$.

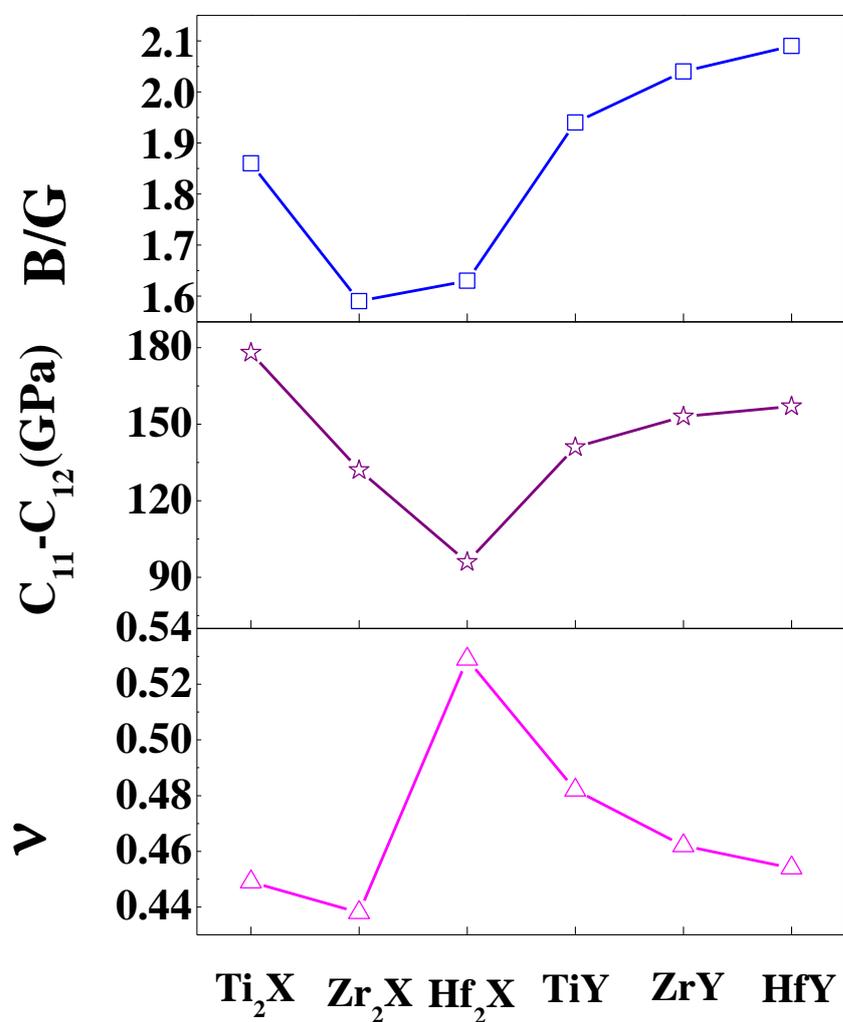


Fig. 3. Courbes représentant B/G , $C_{11} - C_{12}$ et le coefficient de Poisson ν des composés M_2X et MY , où M est un métal transition, $X = TaN_3$ and $Y = Ta_2N_3$.

On définit le module d'Young comme étant le rapport entre la déformation et la fatigue. On l'obtient selon la formule de Cline et al. [26].

$$E = \frac{[C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2](C_{11} - C_{12})}{C_{11}C_{33} - C_{13}^2}$$

Les résultats du module d'Young reportés dans le [Tableau 1](#) et représentés sur la [Fig. 2](#) indiquent que la rigidité des composés étudiés diminue de TiX vers HfX et de HfY vers TiY.

Le coefficient de Poisson ν est le rapport de la contraction ou de la tension transversale à l'extension ou à la tension axiale, quand l'échantillon est tendu. Sa valeur est comprise entre -1 et 0.5. On le calcule à partir des constants élastiques par:

$$\nu = \frac{C_{12}C_{33} - C_{13}^2}{C_{11}C_{33} - C_{13}^2}$$

Le coefficient de Poisson des composés étudiés est montré dans le [Tableau 1](#) et visualisés sur la [Fig. 3](#). L'ensemble des composés montrent un coefficient nettement supérieur à la valeur critique 0.25, et par conséquent ont une grande expansion latérale et ne sont pas affectés par les forces non centrales. L'expansion est pratiquement maximale dans les composés HfX et TiY.

IV. 3. 3. Propriétés électroniques

IV. 3. 3. 1. Structure de bande

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la structure de bande électronique et La densité d'état partielle et totale PDOS et TDOS qui fournissent des informations importantes pour la caractérisation des électroniques d'un matériau. On visualise les spectres de la structure de bandes des composé ϵ -TaN, MTa_2N_3 (M= métal de transition aux sommets de la maille) et M_2TaN_3 (M= métal de transition à l'intérieur de la maille) sur les [Fig. 4](#), [Fig. 5a-c](#) et [Fig. 6a-c](#). On remarque une ressemblance dans leur structure de bandes. Les bandes de valence et de conduction chevauchent entre elles, ceci explique le caractère semi-métallique dans l'ensemble des composés. Le niveau de Fermi est pris à l'origine des énergies. La structure de bande de ces matériaux MTa_2N_3 (M=Ti, Zr et Hf) montre la même allure.

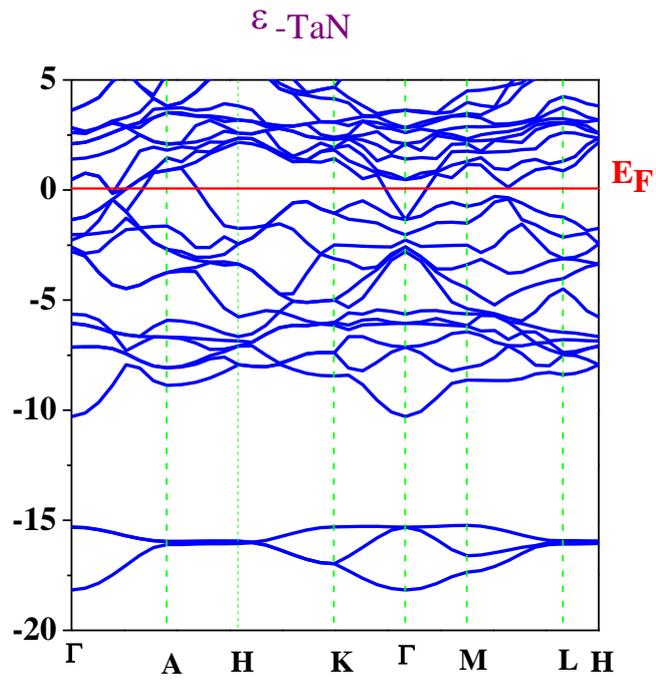


Fig.IV. 4. Structure de bandes du composé ϵ -TaN

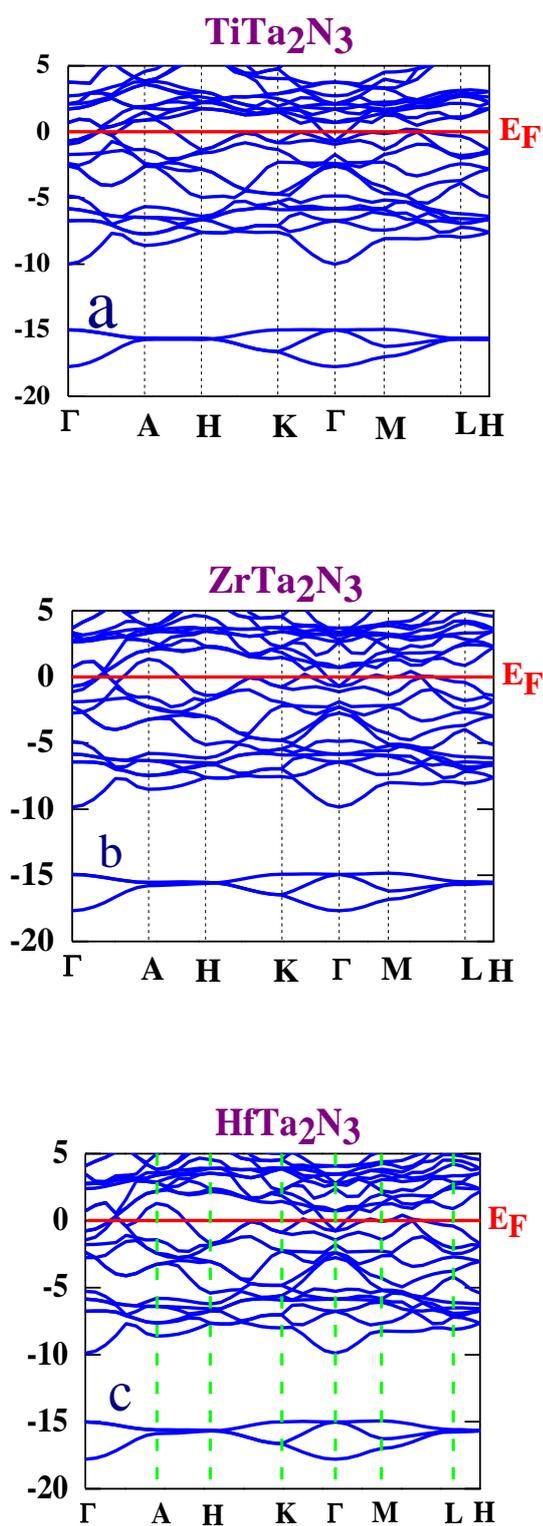


Fig. 5a-c. Structures de bandes des composés MTa_2N_3 (M= métal de transition aux sommets de la maille)

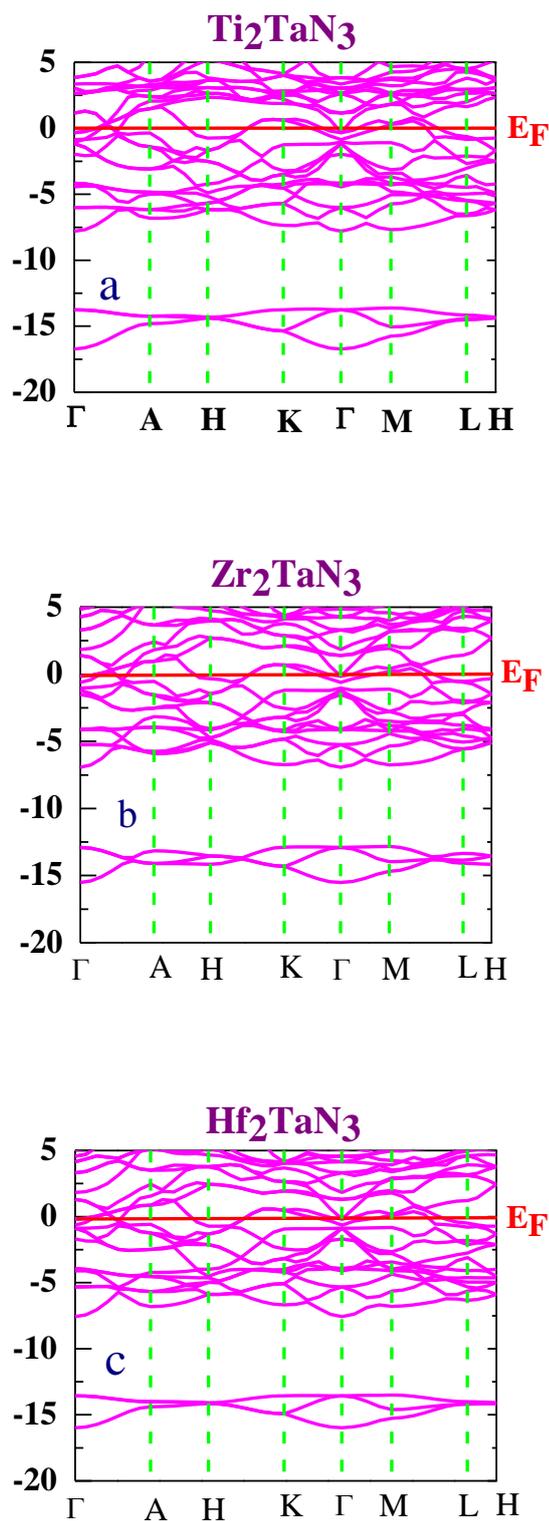


Fig. 6a-c. Structure de bandes des composés M_2TaN_3 (M= métal de transition à l'intérieur de la maille).

IV. 3. 3. 2. Densité d'état électronique

La densité d'état électronique partielle donne une information sur l'occupation des bandes électroniques d'un matériau. Les Fig. 7, Fig. 8a-c et Fig. 9a-c montrent les densités d'états partielles s-N, p-N, et d-Ta des composés ϵ -TaN, MTa_2N_3 (M= métal de transition aux sommets de la maille) et M_2TaN_3 (M= métal de transition à l'intérieur de la maille).

Les spectres de la densité d'état sont distribués principalement dans trois régions:

- 1- La zone énergétique -16,90 à -15.11 eV, est due principalement aux orbitales s de l'azote, avec une légère contribution des orbitaux d du tantale. Ces états représentent la structure électronique de base.
- 2- Dans la gamme d'énergie -9.0 eV au niveau de Fermi, la contribution est essentiellement due aux orbitales hybridées de p-N et d-Ta.
- 3- Au-dessus du niveau de Fermi, la densité électronique est dominée par les orbitales d-Ta avec une légère contribution de p-N.

On distingue deux types d'atomes de Ta dans le composé ϵ -TaN, l'un situé aux sommets et désigné par (Ta^{som}) et l'autre localisé à l'intérieur de la maille et noté (Ta^{int}). Les densités d'états partielles s-N, p-N, et d-M du composé MTa_2N_3 sont présentées sur les figures Fig. 8a-c, où M représente les atomes Ta^{som} qui sont substitués par un métal de transition Ti, Zr et Hf.

La décomposition des bandes dans la série MTa_2N_3 indique que les états de basse énergie autour de -17 eV ont un caractère mixte de M-s et N-s, résultant de la liaison $ss\sigma$, Fig. 8. La bande de valence, entre -10 eV et le niveau de Fermi, est composée des orbitales M-d et N-p, et conduit à des liaisons de type $dp\sigma$. Les états électroniques au niveau de Fermi et dans la bande de valence supérieure sont dominés par le caractère M-d. Les bandes de conduction inférieures sont, principalement, dues aux états M-d et N-p. La densité d'état partielle de cette structure au niveau de Fermi est supérieure à celle du composé pur ϵ -TaN, et augmente pour les métaux M (Hf, Zr et Ti) dans la même colonne du tableau périodique avec la diminution du nombre atomique. La densité élevée au niveau de Fermi conduit à l'augmentation de la conductivité électronique, les constantes élastiques, la dureté et traduit le caractère métallique de ces composés.

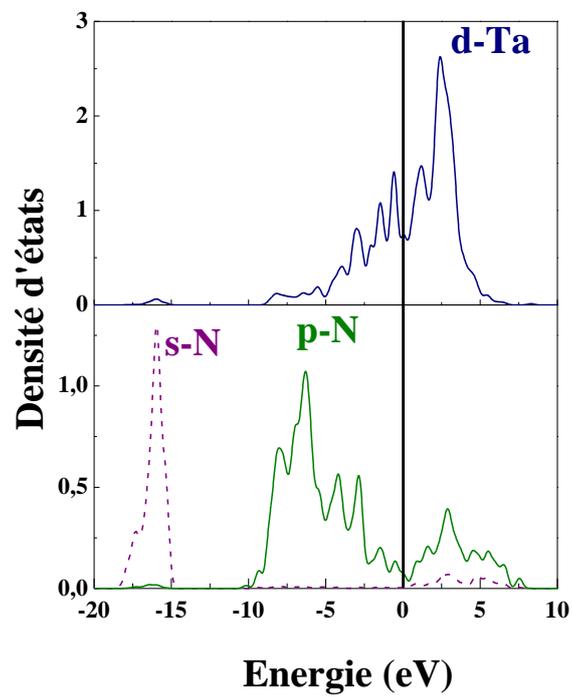


Fig. 7. Les densités d'états partielles s-N, p-N et d-Ta dans ϵ -TaN.

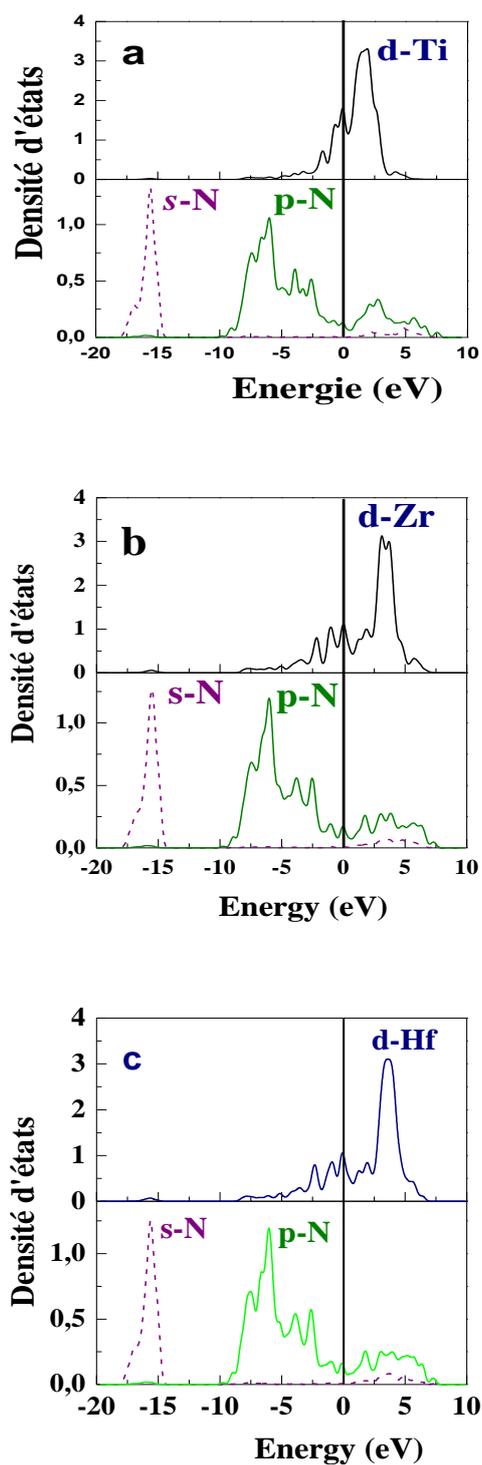


Fig. 8. Les densités d'états partielles s-N, p-N et d-M dans MTa_2N_3 (M= le métal de transition aux sommets de la maille).

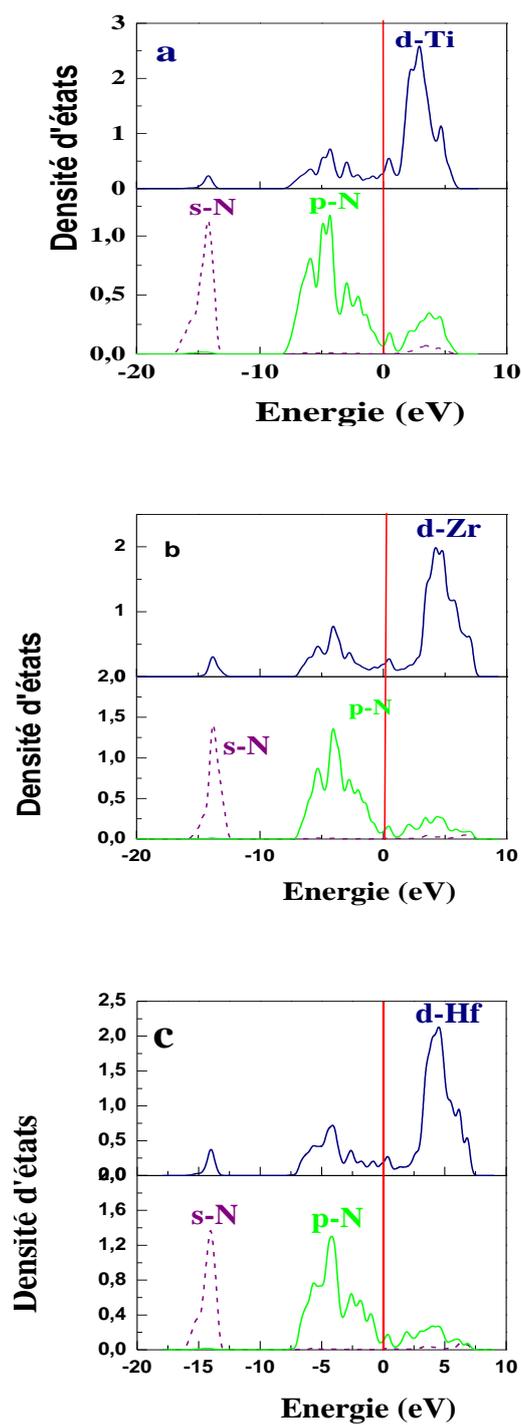


Fig. 9. Les densités d'états partielles $s\text{-N}$, $p\text{-N}$ et $d\text{-M}$ dans $M_2\text{Ta}_3\text{N}_3$ (M = métal de transition à l'intérieur de la maille).

IV. 3. 4 Propriétés optiques

Les propriétés optiques peuvent être obtenues à l'aide de la fonction diélectrique complexe :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega)$$

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ a été calculée à partir des éléments de la matrice dynamique entre les états occupés et non occupés des fonctions d'ondes. La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ a été calculée à partir de la relation de Kramers-Kronig:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

Où P est la valeur principale de l'intégral. Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique permettent d'accéder à plusieurs fonctions importantes de l'optique. On calcule l'indice de réfraction $n(\omega)$ en utilisant l'expression suivante:

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{2\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2}$$

Les constantes optiques tels que l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, la réflectivité optique $R(\omega)$, le coefficient d'absorption $\varepsilon(\omega)$, et la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ peuvent être calculés à partir de $\varepsilon(\omega)$.

Il est commode d'évaluer la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ lors du calcul des propriétés optiques. La Fig. 10 montre la variation de la fonction diélectrique des composés Zr_3N_4 et Hf_3N_4 dans la gamme d'énergie allant jusqu'à 25eV.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique présente un pic accentué à 2,99 et 3,81 eV pour les composés Zr_3N_4 et Hf_3N_4 respectivement. L'origine de ces pics est due à la transition interbandes entre les états N-2p et les bandes de conduction Zr-4d pour Zr_3N_4 ou Hf-5d pour Hf_3N_4 . Le spectre $\varepsilon_1(\omega)$ de la partie dispersive du composé Hf_3N_4 montre un pic de magnitude environ 12.54 (eV)^{-1} . Ce pic est suivi par une diminution qui atteint environ 5.98 (eV)^{-1} . La Fig. 11. montre l'indice de réfraction ainsi que le coefficient d'extinction pour les deux composés étudiés. A fréquence nulle ($\omega = 0$), on obtient la relation suivante:

$$n(0) = \varepsilon^{\frac{1}{2}}(0)$$

Les constantes diélectriques statiques $\varepsilon(0)$ [indices de réfraction correspondants $n(0)$] calculées à l'équilibre hydrostatique du paramètre de maille pour les composés Zr_3N_4 et Hf_3N_4 sont respectivement 11.91 et 8.31 [3.45 et 2.88].

L'indice de réfraction de Zr_3N_4 et Hf_3N_4 atteignent une valeur maximale de 3.91 à 2.10 eV et 3.67 à 2.91 eV respectivement. On montre la variation de la réflectivité optique des différents composés en fonction de l'énergie des photons dans la Fig. 12. On note que la réflectivité croît dans ces composés jusqu'à environ 10 eV avant de décroître. Zr_3N_4 et Hf_3N_4 ont une réflectivité élevée, avec une valeur maximale d'environ 100%. La réflectivité maximale de ces composés se produit entre 5 et 10 eV, qui est le domaine de l'ultraviolet. Le composé peut donc servir comme matériau possible pour les rayons ultraviolets.

Le spectre d'absorption est montré dans la Fig. 13. Le seuil d'absorption pour Zr_3N_4 et Hf_3N_4 commence à environ 0.60 à 1.05 eV respectivement. Cela provient d'une transition des états électroniques N-2p situés au sommet de la bande de valence vers l'état électronique vide Zr-4d (Hf-5d), situés au bas de la bande de conduction pour le composé $Zr_3N_4(Hf_3N_4)$. Le pic dans le spectre d'absorption se produit à environ 6 eV.

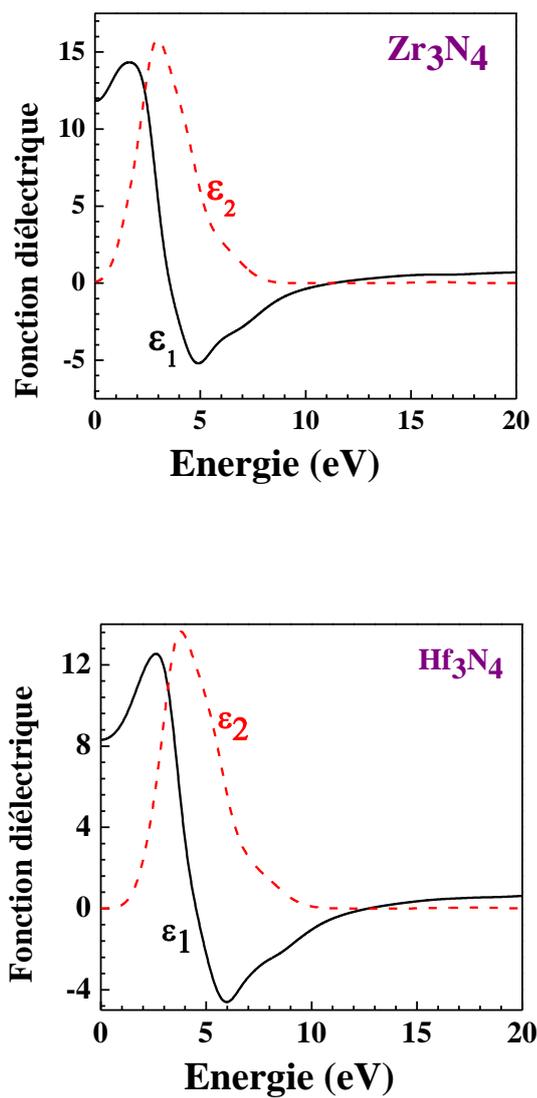


Fig. 10. Parties réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ des nitrures Zr_3N_4 et Hf_3N_4 .

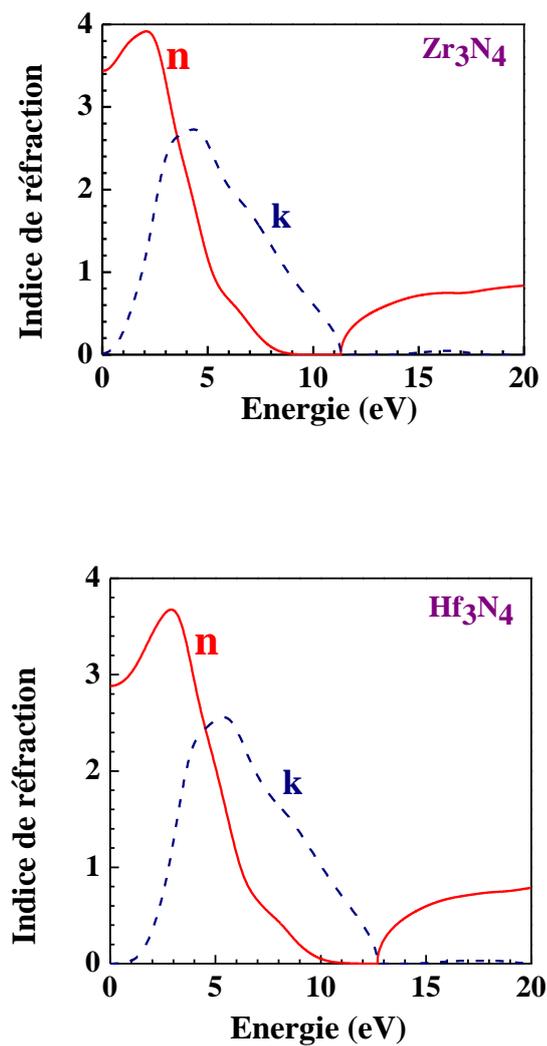


Fig. IV. 11. Indice de réfraction n et coefficient d'extinction k des composés Zr_3N_4 et Hf_3N_4 .

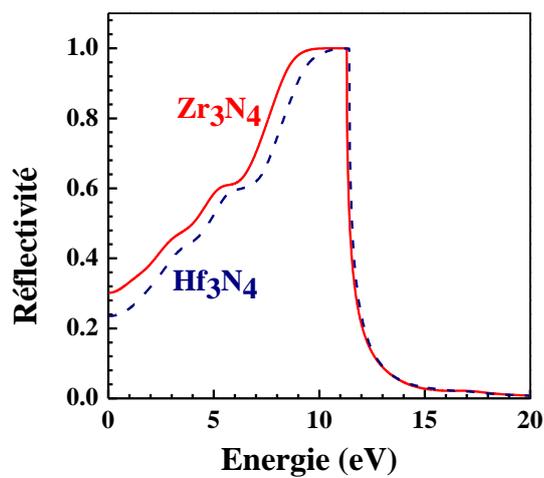


Fig. 12. Réflectivité optique pour les nitrures Zr₃N₄ et Hf₃N₄.

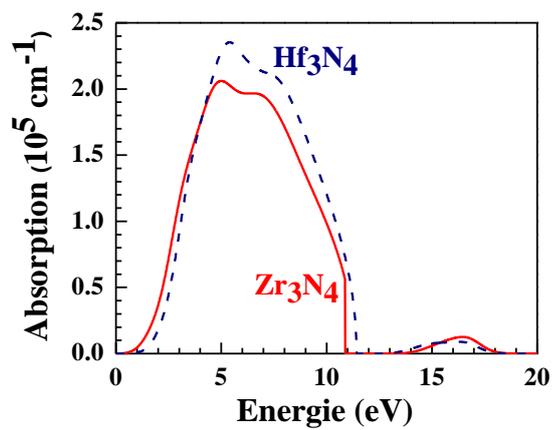


Fig. 13. Coefficients absorption $\alpha(\omega)$ pour les nitrures Zr₃N₄ et Hf₃N₄.

IV. 4. Conclusion

La structure cristalline de la phase ϵ -TaN et des composés obtenus en substituant Ta par Ti, Zr et Hf aux sommets et au centre de la maille est hexagonale compacte et prototype de celle du CoSn. Le paramètre de maille et le rapport c/a des composés obtenus par substitution sont prédictions. Le rapport c/a est pratiquement le même à droite et augmente légèrement à gauche par rapport à la phase ϵ -TaN. Ces composés montrent une forte anisotropie et le degré d'anisotropie diminue (augmente) de Ti vers Hf pour une substitution au centre (aux sommets). L'axe "a" est plus compressible que l'axe "c". La plus grande compressibilité est observée dans le composé ϵ -TaN, tandis que MTa_2N_3 présentent une compressibilité qui augmente avec l'augmentation du nombre atomique. Les liaisons sont pratiquement identiques pour une substitution aux sommets et au centre. Les composés MTa_2N_3 (M = Ti, Zr et Hf) sont des candidats potentiels comme matériaux durs. Les composés étudiés sont ductiles, à l'exception de Zr_2TaN_3 et Hf_2TaN_3 qui montrent un rapport inférieur, d'où leur fragilité. L'ensemble des composés montrent une grande expansion latérale et ne sont pas affectés par les forces non centrales. L'expansion est pratiquement maximale dans les composés HfX et TiY. La structure de bande de ces matériaux MTa_2N_3 (M=Ti, Zr et Hf) montre un caractère semi-métallique. La série MTa_2N_3 indique que les états de basse énergie autour de -17 eV ont un caractère mixte de M-s et N-s, résultant de la liaison $ss\sigma$. La bande de valence, entre -10 eV et le niveau de Fermi conduit à des liaisons de type $dp\sigma$. La densité élevée au niveau de Fermi conduit à l'augmentation de la conductivité électronique, des constantes élastiques, la dureté et traduit le caractère métallique de ces composés.

Références

- [1] A. Zerr, R. Riedel, T. Sekine, J.E. Lowther, W. Y. Ching, I. Tanaka, Recent advances in new hard high-pressure nitrides, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2933.
- [2] E. Horvath-Bordon, R. Riedel, A. Zerr, P.F. McMillan, G. Auffermann, Y. Prots, W. Bronger, R. Kniep, P. Kroll, High-pressure chemistry of nitride-based materials, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 987.
- [3] L.E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, New York and London, 1971.
- [4] N. Larsson, P. Hollman, P. Hendequist, S. Hogmark, U. Wahlstorm, L. Hultman, *Surf. Coat. Technol.* 86 (1996) 351.
- [5] R.A. Andrievski, I.A. Anisimova, V.P. Anisimov, *Thin Solid Films.* 205 (1991) 171.
- [6] S.T. Oyama, *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, Blackie, London, 1996.
- [7] I. Hotovy, D. Buc, J. Breka, R. Srnanek, *Phys. Stat. Sol.* 161 (1997) 97.
- [8] T.H. Geballe, B.T. Matthias, J.P. Remeika, A.M. Glogsto, V.B. Compton, J.P Maita, H.J. Williams, *Physics.* 2 (1966) 293.
- [9] J.Ma, Y.Du, Y. Qian, *Journal of Alloys and compounds.* 389 (2005) 296.
- [10] D.A. Papaconstantopoulos, W.E. Pickett, B.M. Klein, and L. L. Boyer, *Phys. Rev. B.* 31 (1985) 752.
- [11]. C. Stampfl, W. Mannstadt, R. Asahi, and A. J. Freeman, *Phy. Rev. B.* 63 (2001) 155106.
- [12] S. Nagao, K. Nordlund, and R. Nowak, *Phys. Rev. B.* 73 (2006) 144113.
- [13] X. J. Chen et al. *Appl. Phys. Sci.* 102 (2005) 3198.
- [14] P. Ojha, M. Aynyas, and S. P. Sanyal, *J. Phys. Chem. Sol.* 68 (2007) 148.
- [15] T. Joelsson, L. Hultman, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 131922.

-
- [16] M. D. Segall, P.J.D.Lindan, M.J.Probert, C.J. Pickard, P.J. Haspin, S.J. Clark, M.C. Payne, *J. Phys.: Condens. Matter.* 14 (2002) 2717.
- [17] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B.* 13(1964) 6 864.
- [18] W. Kohn and L. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) 1133.
- [19] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 1396.
- [20] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B.* 13 (1976) 5188.
- [21] N. Schonberg, "An X-ray Study of the Ta-N System", *Acta Chem. Scand.* 8 (1954) 199.
- [22] A.N. Christensen, B. Lebech, *ActaCrystallogr. B.* 34 (1978) 261.
- [23] T-E. Kim, S. Han, W-j.Son, E. Cho, H-S.Ahn, S. Shin. *Computational Materials Science.*44 (2008) 577.
- [24] M.J. Mehl, B.M. Barry, D.A. Papaconstantopoulos, in: J.H. Westbrook, R.L. WestbrookFleischeir (Eds.), *Intermetallic Compounds: Principle and Practice*, vol.I, John Wiley and Sons, London, 1995, pp. 195-210 (Chapter 9).
- [25] Q.K. Hu, Q.H. Wu, Y.M. Ma, L.J. Zhang, Z.Y. Liu, J.L. He, H. Sun, H.T. Wang, Y.J. Tian, *Phys. Rev. B.* 73 (2006) 214116.
- [26] C.F. Cline, H.L. Dunegan, G.W. Henderson, *J. Appl. Phys.* 38 (1967) 1944.
- [27] S.F. Pugh, *Philos Mag.* 45 (1954) 823.
- [28] J. Haines, J.M. leger, G. Bocquillon, *Synthesis and design of superhard materials*, *Annu. Rev. Mater. Res.* 31 (2001) 1.
- [29] A. Sumer, J.F. Smith, *J. Appl. Phys.* 33 (1962) 2283.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les phases des nitrures de Ta et Nb ont été montrées dans les diagrammes binaires TaN et NbN, leurs structures cristallines et leurs positions atomiques. Les phases stables et métastables qui existent, avec leurs paramètres de mailles, leurs groupes d'espace et leurs prototypes, se cristallisent en fcc ou en hc.

Pour l'application de la théorie de la DFT (Fonctionnelle de la densité de l'état fondamentale), nous avons montré au premier lieu l'évolution de cette fonctionnelle dès l'apparition de l'équation de Schrödinger, jusqu'à ce qu'elle devienne un choix pour le calcul quantique de la structure électronique de la matière, passant par les approximations de Hohenberg-Kohn, puis de Kohn-Sham.

En second lieu, et en se basant sur la densité électronique en tant que quantité de base pour le calcul, nous avons présenté les formules (l'équation d'état reliant la pression appliquée au volume de la maille, paramètre de la maille, les constantes élastiques,...) de l'état fondamentale du système étudié.

La structure cristalline de la phase ϵ -TaN et des composés obtenus en substituant Ta par Ti, Zr et Hf aux sommets et au centre de la maille est hexagonale compact et prototype de celle du CoSn. Le paramètre de maille et le rapport c/a des composés obtenus par substitution sont des prédictions. Le rapport c/a est pratiquement le même à droite et augmente légèrement à gauche par rapport à la phase ϵ -TaN. Ces composés montrent une forte anisotropie et le degré d'anisotropie diminue (augmente) de Ti vers Hf pour une substitution au centre (aux sommets). L'axe "a" est plus compressible que l'axe "c". La plus grande compressibilité est observée dans le composé ϵ -TaN, tandis que MTa_2N_3 présentent une compressibilité qui augmente avec l'augmentation du nombre atomique. Les liaisons sont pratiquement identiques pour une substitution aux sommets et au centre. Les composés MTa_2N_3 (M = Ti, Zr et Hf) sont des candidats potentiels comme matériaux durs. Les composés étudiés sont ductiles, à l'exception de Zr_2TaN_3 et Hf_2TaN_3 qui montrent un rapport inférieur, d'où leur fragilité. L'expansion est pratiquement maximale dans les composés HfX et TiY. La structure de bande de ces matériaux MTa_2N_3 (M=Ti, Zr et Hf) montre un caractère semi-métallique. La série MTa_2N_3 indique que les états de basse énergie autour de -17 eV ont un caractère mixte de M-s et N-s, résultant de la liaison $ss\sigma$. La bande de valence, entre -10 eV et le niveau de Fermi

conduit à des liaisons de type $dp\sigma$. La densité élevée au niveau de Fermi conduit à l'augmentation de la conductivité électronique, des constantes élastiques, la dureté et traduit le caractère métallique de ces composés.