



UNIVERSITE
Abdelhamid Ibn Badis
MOSTAGANEM

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM



Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique

Département de Physique.

Filière : Physique.

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Physique.

Option : **Physique des matériaux.**

Présenté par :

TOUAM KHEIRA

THEME :

**Stabilité et transition de phase du mononitride de
Technétium**

Soutenu le : 01/05/2021

Devant le jury composé de :

Abdelaziz Boukra	Professeur	Université de Mostaganem	Président
Belkacem Benchehida	M. A. A.	Université de Mostaganem	Examineur
Zahira Faiza Meghoufel	M. C. B.	Université de Mostaganem	Encadrant

Année Universitaire 2020-2021

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à

Ma très chère mère رَحْمَتُهَا اللهُ

Mon très cher père qui a toujours été à mes cotés pour me soutenir et m'encourager, que ce travail traduit ma gratitude et ma profonde affection

Mes très chers frères Chawki et Tayeb

et mes belles sœurs Amaria et Nariman

Mes amis, surtout B. Nabila

Et toute ma famille

Sans oublier tout les professeurs que ce soit ceux du primaire, du moyen, du secondaire ou de l'enseignement supérieur.

Résumé

Le Technétium est un produit de cycles combustibles nucléaires, et comme il n'existe pas d'isotope stable connu du Tc, son assainissement constitue un enjeu majeur pour la protection de l'environnement. La formation de composés à base de nitrures de Tc, essentiellement les phases riches en Tc, ayant une bonne stabilité chimique, sont activement recherchés pour la gestion des déchets nucléaires. A cet effet, nous avons effectué une série de calcul de premier principes avec le code Wien2k utilisant l'approximation GGA-PBE sur plusieurs phases possibles du TcN: Quatre cubiques (CsCl, NaCl, ZnS, NbO) et trois hexagonales (WU, WC, NiAs). La phase énergétiquement la plus stable est la phase NbO. Le calcul des coefficients élastiques de cette phase a démontré sa stabilité mécanique. La stabilité thermodynamique a été étudiée à l'aide de l'énergie de cohésion. Finalement, les courbes de dispersion des fréquences phonons ont prouvées la stabilité dynamique du TcN-NbO, ce qui conclut à la possible fabrication de ce matériau dans la phase NbO.

Abstract

Technetium is a nuclear fuel cycles product, and as there is no known stable isotope of Tc, its remediation is a major issue for the protection of the environment. The formation of Tc nitrides compounds, mainly Tc-rich phases with good chemical stability is actively sought for the management of nuclear waste. For this purpose, we carried out series of first principles calculations with the WIEN2k using the GGA-PBE approximation on several possible phases of the TcN: Four cubic (CsCl, NaCl, ZnS, NbO) and three hexagonal (WU, WC, NiAs). the most energetically stable phase is the NbO phase. The calculation of the elastic coefficients of this phase has demonstrated its mechanical stability. Thermodynamic stability was studied using cohesive energy. Finally, the phonon frequencies dispersion curves proved the dynamic stability of TcN-NbO, which conclude that this material could be manufactured in the NbO phase.

ملخص

التكنيتيوم هو أحد منتجات دورات الوقود النووي ، وبما أنه لا يوجد له نظير مستقر معروف، فإن علاجه يمثل قضية رئيسية لحماية البيئة. يتم السعي بنشاط إلى تكوين مركبات تعتمد على نيتريدات Tc ، وهي في الأساس البنيات الغنية بالـ Tc ، والتي تتمتع باستقرار كيميائي جيد ، من أجل إدارة النفايات النووية. لهذا الغرض ، أجرينا سلسلة من حسابات المبادئ الأولى مع Wien2k باستخدام تقريب GGA-PBE لعدة بنيات بلورية مادة محتملة لـ TcN: أربعة مكعبات (CsCl ، NaCl ، ZnS ، NbO) وثلاثة سداسية (WU ، WC ، NiAs) . البنية المادية الأكثر استقرارًا من الناحية الطاقية هي مرحلة NbO. أظهر حساب معاملات المرونة لهذه المرحلة استقرارها الميكانيكي. تمت دراسة الاستقرار الديناميكي الحراري باستخدام طاقة التماسك. أخيرًا ، أثبتت منحنيات ترددات الفونونات الاستقرار الديناميكي لـ TcN-NbO ، كلها قادت إلى إمكانية تصنيع هذه المادة في مرحلة NbO.

Remerciements

Tout d'abord je remercie Dieu tout puissant de m'avoir donné assez de courage, de patience et de persévérance pour accomplir ce modeste travail. C'est par sa bénédiction que j'ai pu aboutir à mon but.

Je présente tout d'abord mes remerciements les plus sincères, à mon encadrante Mlle. Zahira Faiza MEGHOUFEL, maître de conférences B à l'université Abdelhamid Ibn Badis, qui a suivi mon sujet de recherche avec intérêt, pour son aide constante, ses conseils avisés et sa disponibilité.

J'exprime mes sincères remerciements à Mr. Abdelaziz BOUKRA, professeur à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, tout d'abord pour sa précieuse aide, ses conseils, et d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Mes plus vifs remerciements vont également à Mr. Belkacem Benchehida, maître assistant A, pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Enfin, Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Touam kheira

Liste des figures

Figure N°	Titre de la figure	Page
Figure I.1	Classification périodique des éléments mettant en évidence les colonnes 1 à 18 les éléments <i>s</i> et <i>p</i> et les éléments de transition <i>d</i> et <i>f</i> (lanthanides et actinides).	5
Figure I.2	Principales structures cristallines des métaux de transition (a) Cube centré (CC), (b) Cube à faces centrées (CFC), et (c) Hexagonale compacte (HC).	6
Figure II.1	Maille élémentaire de la structure CsCl.	15
Figure II.2	Maille élémentaire de la structure NaCl.	16
Figure II.3	Maille élémentaire de la structure Zinc-Blende (ZnS cubique).	17
Figure II.4	Maille cristalline du NiAs.	18
Figure II.5	Maille cristalline de la structure ZnS hexagonale würtzite (WU).	19
Figure II.6	Maille cristalline du carbure de tungstène (WC).	20
Figure II.7	Maille cristalline du monoxyde de Niobium (NbO).	21
Figure III.1	Schéma général du calcul auto-cohérent utilisé par WIEN2k.	30
Figure III.2	Les phases structurales étudiées du TcN dans les phases (a) CsCl, (b) NaCl, (c) ZB, (d) NbO, (e) NiAs, (f) WC, (g) WU.	31
Figure III.3	Variation de l'énergie en fonction du volume des différentes phases structurales étudiées du composé TcN.	33
Figure III.4	Variation de l'énergie en fonction du volume des phases NbO et NiAs	35
Figure III.5	Variation de l'enthalpie du composé TcN en fonction de la pression pour toutes les phases étudiées.	37
Figure III.6	Variation de volume du composé TcN en fonction de la pression des phases NbO et NiAs.	37

Figure III.7	Courbes de dispersion des fréquences phonons du composé TcN dans la phase NbO.	41
Figure III.8	Structure de bandes de la phase TcN-NbO.	43
Figure III.9	Densité d'états totales et partielles du composé TcN-NbO.	43

Liste des tableaux

Tableau N°	Titre du tableau	Page
Tableau I.1	Structures cristallines, densités et températures de fusion pour quelques métaux de transition et leurs composés.	7
Tableau I.2	Résistivité électrique ($\mu\Omega$ cm) de quelques métaux de transition purs et de leurs TMNs, mesurés à température ambiante.	9
Tableau I.3	Susceptibilité magnétique (10^6 e.m.u./mol) de quelques métaux de transitions purs et leurs TMNs, mesurés à température ambiante.	9
Tableau I.4	Température de Curie et champs coercitif de quelques TMNs.	10
Tableau III.1	Constante de réseau a (Å), rapport (c/a), module de rigidité B_0 (GPa) et sa première dérivée B' , à l'équilibre dans les sept phases du TcN.	34
Tableau III.2	Pression de transition du composé TcN, et volumes associés à la phase NbO avant la transition et NiAs après transition.	38
Tableau III.3	Constantes élastiques C_{ij} , module de rigidité B (GPa), coefficient de poisson ν , module de Young E (GPa), compressibilité β (GPa^{-1}), et module de cisaillement G (GPa), de la structure TcN-NbO.	39

Liste des abréviations

Abréviation	Expression complète.	Page
TMN	Nitride de métal de transition	4
TMO	Oxyde de métal de transition	5
CC	Cube centré	6
CFC	Cube à faces centrées	6
HC	Hexagonale compacte	6
T_c	Température de Curie	10
FP-LAPW	Full-Potential-Linearized Augmented Plane-wave	27
DFT	Density Functional Theory	27
w2web	Web to web	27
LDA	Local Density Approximation	28
GGA	Generalized Gradient Approximation	29
Ab-initio	Premiers principes	31
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof	31
RMT	Rayon Muffin-Tin	32
CASTEP	Cambridge Serial Total Energy Package Software	36
DOS	Density Of States	39
TDOS	Total Density Of States	39
PDOS	Partial Density Of States	39
PwSCF	Plane-wave Self Consistent Field	43

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I: NITRURES DE METAUX DE TRANSITION	4
I.1. INTRODUCTION	4
I.2. GENERALITES SUR LES METAUX TRANSITION	5
I.3. NITRURES DE METAUX DE TRANSITIONS.....	6
I.3.1. STRUCTURES CRISTALLINES DES NITRURES DE METAUX DE TRANSITIONS.....	6
I.3.2. PROPRIETES PHYSIQUES.....	7
I.3.2.a. Température de fusion	7
I.3.2.b. Propriétés mécaniques	8
I.3.2.c. Propriétés électriques et magnétiques.....	8
I.3.2.d. Propriétés catalytiques.....	10
I.4. NITRURES DE TECHNETIUM	10
I.5. CONCLUSION	11
I.6. BIBLIOGRAPHIE	12
CHAPITRE II: STRUCTURES CRISTALLINES ETUDIEES	14
II.1. INTRODUCTION	14
II.2. STRUCTURES CRISTALLINES	15
II.2.1. STRUCTURE DE TYPE CHLORURE DE CESIUM CsCl (B2)	15
II.2.2. STRUCTURE DE TYPE CHLORURE DE SODIUM NaCl (B1)	16
II.2.3. STRUCTURE DE TYPE ZINC-BLENDE (ZNS CUBIQUE) (B3)	17
II.2.4. STRUCTURE DE TYPE ARSENIURE DE NICKEL NiAs (B ₈₁).....	18
II.2.5. STRUCTURE DE TYPE ZNS WÜRTZITE (B4)	19
II.2.6. STRUCTURE DE TYPE CARBURE DE TUNGSTENE (WC) (B _H)	20
II.2.7. STRUCTURE DE TYPE MONOXYDE DE NIOBIUM (NbO)	21
II.3. CONCLUSION	22
II.4. BIBLIOGRAPHIE	22

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSION.....	25
III.1. INTRODUCTION	25
III.2. INTRODUCTION AU CODE WIEN2K.....	26
III.2.1. PROPRIETES CALCULEES.....	26
III.2.2. APPROXIMATIONS.....	27
<i>III.2.2.a. Approximation de la densité locale (LDA)</i>	<i>27</i>
<i>III.2.2.b. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)</i>	<i>28</i>
III.2.2. ALGORITHME DU CODE WIEN2K	28
III.3. METHODE DE CALCUL.....	30
III.4. PROPRIETES STRUCTURALES	32
III.4.1. STABILITE STRUCTURALE A L'EQUILIBRE.....	32
III.4.2. TRANSITION DE PHASE STRUCTURALE.....	35
<i>III.4.2.a. Calcul de la pression de transition par la tangente</i>	<i>35</i>
<i>III.4.2.b. Calcul de la pression de transition par l'enthalpie.....</i>	<i>36</i>
III.5. STABILITE ET PROPRIETES MECANIQUES.....	38
III.6. STABILITE THERMODYNAMIQUE	40
III.7. STABILITE DYNAMIQUE	40
III.8. PROPRIETES ELECTRONIQUES	42
III.8.1. STRUCTURE DE BANDES.....	42
III.8.2. DENSITE D'ETATS ELECTRONIQUES	42
III. 9. CONCLUSION	44
III. 10. BIBLIOGRAPHIE.....	44
CONCLUSION GENERALE	46

Introduction générale

Actuellement le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'avancement des matériaux [1]. La conception de nouveaux matériaux et de nouvelles structures est un véritable défi offrant de nouvelles pistes qui doivent être explorées afin de remplacer certains des matériaux existants qui sont parfois nocifs pour la santé et nuisibles pour l'environnement par d'autres moins dangereux.

Le domaine de réalisation des matériaux a été largement étendu grâce à l'utilisation des éléments du tableau périodique, pour former des composés binaires, des alliages ou des super-réseaux [2], et l'introduction des nouvelles techniques a permis de mettre en évidence une meilleure compréhension des matériaux tels que les semi-conducteurs ou métaux de transition [3].

Les métaux de transition occupent actuellement une place privilégiée dans le domaine technologique. La recherche de nouveaux matériaux extra-durs est un domaine de recherche important en science et technologie des matériaux. Inspiré par la synthèse réussie du diamant et du nitrure de bore cubique en laboratoire, des études d'autres solides à fortes liaisons covalentes, tels que les solides combinant des métaux de transition $4d$ et $5d$ riches en électrons avec des éléments légers à fortes liaisons covalentes, ont été activement recherchés. Le métal de transition binaire primitif monocubure et mononitrure, qui cristallisent généralement dans la structure NaCl (B1), synthétisés dans des conditions ambiantes, sont une classe de matériaux très intéressante, car ils possèdent des propriétés uniques telles qu'une dureté importante, une température de fusion élevée, une bonne conductivité électrique et thermique et peuvent également trouver d'intéressantes applications en supraconductivité [4].

La plupart des efforts de recherche sur les nitrures de métaux de transition (TMNs) binaires ont été concentrés sur les alliages composés de métaux des groupes IV et VI, ainsi que sur les nitrures binaires des métaux de transition nobles des groupes VIII-X de formule générale TMN_2 (TM = Os, Ir, Pt, Ru, Rh, Pd) ; Cependant, des connaissances disponibles sur les mononitrures de

quelques métaux de transition du groupe VII restent rares, en particulier sur la caractérisation des phases cristallines du nitrure de rhénium et des nitrures de technétium [5]. Ce manque d'information sur les phases des nitrures de technétium apparaît particulièrement surprenant au regard de l'importance du technétium dans les domaines de la gestion des déchets nucléaires et de la médecine nucléaire [5-6], obligeant les chercheurs à trouver des matériaux ayant une phase stable et riche en technétium.

Afin de trouver une phase stable pour le mononitrure de technétium (TcN), nous utilisons la méthode ab-initio basée sur l'approximation du potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2k et utilisant l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burk-Ernzerhof (GGA-PBE) [7]. Dans le cadre de notre mémoire, nous nous sommes attelé à l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques, thermodynamiques, et dynamiques du mononitrure de Technétium (TcN) dans sa phase la plus stable.

Notre manuscrit est organisé comme suit:

Le premier chapitre donne une brève définition des éléments de transition. Quelques propriétés intéressantes des nitrures des éléments de transition ont été énumérées, et une introduction aux nitrures de technétium a été exposée en fin de chapitre.

Les principales caractéristiques des structures cristallines, pour lesquelles les calculs de premier principes ont été adoptés, sont détaillées dans le chapitre II.

Le troisième chapitre contient, au départ, un rappel sur le code de calcul utilisé WIEN2k, suivi par les principaux résultats trouvés. L'étude du mononitrure de technétium a été effectuée sur sept phases : quatre binaires (CsCl, NaCl, ZB, NbO), et trois hexagonales (NiAs, WC et WU). Une étude sur la stabilité de la phase la plus favorable a, par la suite, été effectuée. Un phénomène de transition vers une autre phase métastable a été observé et étudié.

Enfin, notre travail sera achevé par une conclusion générale regroupant les principaux résultats trouvés.

- [1] Dahani Ameer, thèse de doctorat, "*L'effet de la pression sur la structure magnétique de $MnAs_{1-x}Sb_x$: Etude de premier principe*", Université Sidi Bel Abbès, 2015.
- [2] Mr. Chibane Yassine, thèse de doctorat, "*Etude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques de l'alliage Sn_xGe_{1-x}* ", Université Mohamed Boudiaf d'Oron, Mars 2011.
- [3] Mémoire de magister, Melle. Saidi Aicha, "*l'évolution de l'élasticité dans les métaux de transition*", Juin 2010.
- [4] Z.J. Liu, X.W. Sun, T. Song, Q. Ma, Y. Guo, Chem. Phys. Lett. 649 (2016) 64-67.
- [5] P. F. Weck, E. Kim and K. R. Czerwinski, Dalton Trans. 40, (2011) 6738-6744.
- [6] J. Shi, B. Jiang, C. Li, F. Yan, D. Wang, C. Yang, J. Wan, Materials Chemistry and Physics, 245, 122533, 2020.
- [7] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865-3868.

Chapitre I

Nitrures de métaux de transition

I.1. Introduction

Les nitrures de métaux de transitions (TMNs) ont été réalisés par l'addition des atomes d'Azote à un gaz électronique de métaux de transition de haute densité, ce qui a mené à la création d'une classe de matériaux d'une extraordinaire dureté [1-4]. Parmi ces composés, des candidats prometteurs à des applications aussi intéressantes que variées, ont été expérimentalement synthétisés, et étudiés, incluant à titre d'exemples, les nitrures de Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Fe, Os, Ir, Pd, Pt, Cu, Au et Zn.

D'autres composés de TMNs sont fabriqués par l'incorporation de l'Azote dans les sites interstitiels de la structure du métal. La taille de l'atome d'Azote étant petite (0,065 nm), ceci répond aux critères de la loi de Hägg, qui stipule que le rapport des rayons du non-métal au métal est inférieure à 0,59, ce qui permet la formation de structures de types simples.

Les nitrures des métaux de transitions ont attirés une très grande attention pour deux raisons essentielles; la première étant que la combinaison des métaux de transitions avec des liaisons covalentes d'atomes légers tels que B, C ou N peuvent donner naissance à des matériaux super-durs (Superhard materials) [5]. Le succès de la synthèse des TMNs tels que Pt_2N_2 [6-7], IrN_2 [7-8], OsN_2 [8], PdN_2 [9], ainsi que les nitrures de Rhéium Re_3N et Re_2N [10] possédant une haute incompressibilité sous haute pression et à haute température, ont été l'intérêt primaire et les amorceurs pour l'exploration des nitrures de métaux de transitions à orbitales $3d$, $4d$ et même $5d$.

I.2. Généralités sur Les métaux transition

Les métaux de transition (TM) sont appelés ainsi parce qu'ils assurent la transition entre les éléments chimiques à caractère métallique très prononcé et les non-métaux (Anciennement appelés métalloïdes) dans le tableau périodique des éléments. La caractéristique principale de ces éléments est de présenter une couche d'orbitales d incomplète, constituant ainsi le bloc d , et occupant 90% de la classification périodique. Ils se composent de trois séries : $3d$, $4d$ et $5d$. Les orbitales d dans les métaux de transition ont des énergies comparables à celles des orbitales de valence s , et se comportent comme des états intermédiaires entre les états de valence (s) et de cœur. Les lanthanides et actinides sont aussi considérés comme métaux de transition, possédant une couche f partiellement remplie.

Ces métaux de transition possèdent une énergie de cohésion élevée et peuvent se présenter sous forme d'oxydes de métaux de transition (TMOs) tel que le CoO , NiO ,... etc, qui cristallisent souvent dans la structure NaCl . Leurs propriétés de liaison sont liées aux interactions de recouvrement et à l'énergie électrostatique [11]. Leurs métaux et alliages possèdent des propriétés mécaniques, électriques et magnétiques remarquables et sont utilisés dans la vie de tous les jours.

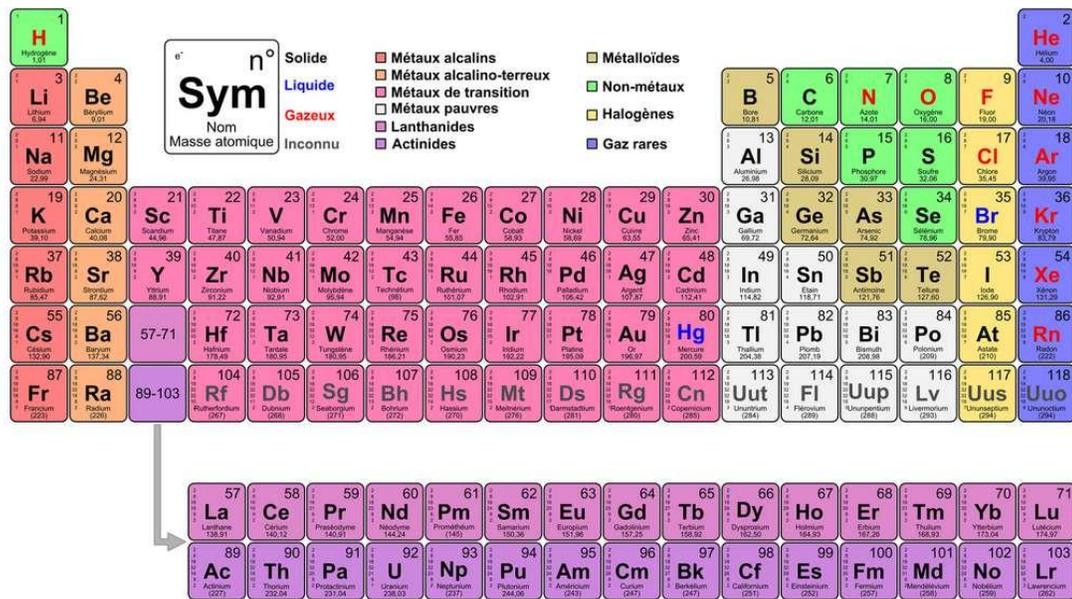


Figure I.1: Classification périodique des éléments mettant en évidence les colonnes 1 à 18 les élément s et p et les éléments de transition d et f (lanthanides et les actinides).

I.3. Nitrures de métaux de transitions

I.3.1. Structures cristallines des nitrures de métaux de transitions

Les métaux de transition cristallisent essentiellement suivant trois structures : Cubique centré (CC), cubique à faces centrées (CFC) et hexagonale compacte (HC). Les deux dernières sont les structures les plus compactes que l'on peut obtenir pour des atomes supposés sphériques. Ceux-ci remplissent 74% de l'espace, d'où un facteur de compacité 0,74. La structure cubique centrée est moins souvent observée dans les métaux de transition ayant un facteur de compacité de 0,68 [12].

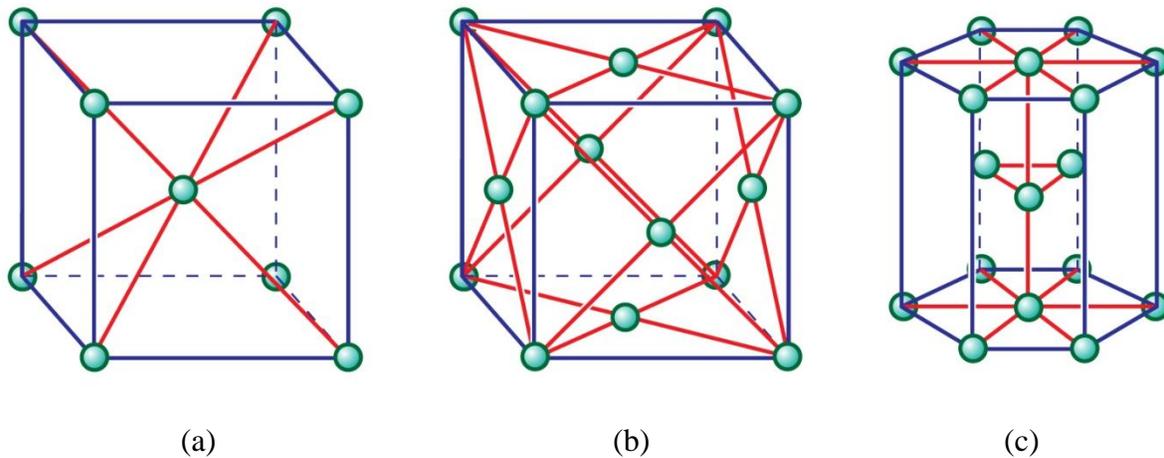


Figure I.2: Principales structures cristallines des métaux de transition (a) Cube centré (CC), (b) Cube à faces centrées (CFC), et (c) Hexagonale compacte (HC).

Ces trois structures mentionnées plus haut sont les plus communes pour la cristallisation des nitrures de métaux de transition. Il a été, cependant, reporté dans la littérature, d'autres structures telle que la formation du β - et γ - MoN_x ($x \leq 0,5$) de structure tétragonale. Le taux de l'Azote influence la tendance de cristalliser vers une structure ou une autre. En effet, en augmentant ce dernier, la structure change de CFC γ - Fe_4N vers HC ε - Fe_xN ($2 < x \leq 3$), puis vers une structure orthorhombique ζ - Fe_2N .

Il existe des études théoriques à base de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) qui ont permis l'étude de tels matériaux. Des calculs systématiques étudiant les nitrures de métaux de transition $3d$ dans les phases zinc-blende, chlorure de sodium (NaCl) et de césium (CsCl) [13], tandis que d'autres présentent des études sur les TMNs à orbitales $4d$ dans les structures NaCl, NiAs et WC (Carbure de tungstène) [14]. D'autres ont étudiés les TMNs à orbitales $5d$ dans les structures fluorine et pyrite en plus de ceux mentionnés précédemment [15].

I.3.2. Propriétés physiques

Les TMNs constituent une classe de matériaux ayant diverses applications technologiques. Grace à leur dureté et leur durabilité; ils ont, traditionnellement, été utilisés à des conditions extrêmes de températures et de pressions. Leurs types de liaisons, essentiellement, métalliques, ioniques ainsi que covalentes [16-21], leurs confèrent d'importantes applications dans le domaine des outils de découpe et sont très utilisés en industrie de la machine et dans la confection des revêtements de surfaces ultra-résistants. Ces matériaux possèdent également d'intéressantes propriétés optiques, magnétiques, ayant été utilisé également dans les revêtements optiques, les contacts électriques et autres [22-23].

I.3.2.a. Température de fusion

Le tableau I.1 donne les points de fusion de plusieurs TMNs. Il est noté que les températures de fusions sont élevées parfois en comparaison avec le métal pur, et sont les plus élevées parmi tous les composés existants, indiquant une haute force à la cohésion.

Tableau I.1: Structures cristallines, densités et températures de fusion de quelques TMNs [24].

Notation	Formules	Structure cristalline	Densités (Kg/dm ³)	Températures de fusion (°C)
Nitride d'aluminium	AlN	Hexagonale	3,26	> 2200
Nitride de bore	BN	Hexagonale	2,25	3000
Nitride d'hafnium	HfN	Cubique à faces centrées	13,8	3310
Nitride de scandium	ScN	Cubique à faces centrées	4,45	2650
Nitride de tantale	TaN	Hexagonale	16,30	3360±50
Nitride de titane	TiN	Cubique à faces centrées	5,22	2930
Nitride d'uranium	UN	Cubique à faces centrées	14,32	2650
Nitride de vanadium	VN	Cubique à faces centrées	6,10	2030
Nitride zirconium	ZrN	Hexagonale	7,32	2980

L'augmentation de la température de fusion dans ces matériaux revient à la structure électronique des atomes composants de telle sorte qu'une augmentation des électrons de valence rend la liaison plus forte, impliquant une énergie plus élevée pour la briser.

Du fait de la haute température de fusion de ces matériaux, ces derniers peuvent prétendre à des applications en ingénierie haute température (exemple : TiN). Ces matériaux peuvent également être utilisés sous forme de poudres, plus ou moins fines, pour renforcer des composites où des superalliages qui sont utilisés à hautes températures dans les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique et de l'aérospatiale. En outre, les nitrures des métaux de transition ont des conductivités thermiques similaires à celles des métaux et conduisent ainsi très bien la chaleur (exemples: NbN, ZrN, HfN, TaN). Les nitrures sont aussi connus par leurs applications comme des céramiques réfractaires. Cependant la stabilité des phases à haute température et haute pression de plusieurs de ces composés importants restent encore à étudier.

I.3.2.b. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des TMNs ressemblent plus à ceux des matériaux céramiques qu'à ceux métalliques. La dureté est la mesure de la résistance des matériaux à une déformation localisée. Elle est élevée pour la majorité des TMNs, classant ces matériaux parmi les plus durs. Les valeurs du module d'élasticité ou module de Young (E), caractérisant la rigidité des matériaux, sont sensiblement plus élevées dans les TMNs comparés au métal pur [25]. Grâce à leur grande dureté mécanique, les TMNs sont largement utilisés dans le domaine des revêtements métallique de surfaces [26].

I.3.2.c. Propriétés électriques et magnétiques

Contrairement aux propriétés mécaniques et thermiques mentionnées plus haut, les TMNs possèdent des propriétés électriques et magnétiques similaires au métal parent. Ces matériaux peuvent être de nature semi-conductrice ou isolante. Les conducteurs ont une résistivité s'étalant de 10^{-2} à $10^3 \mu\Omega \text{ cm}$, les semi-conducteurs entre 10^6 et $10^{11} \mu\Omega \text{ cm}$, tandis que les isolants sont d'environ 10^{13} - $10^{18} \mu\Omega \text{ cm}$. Le tableau I.2 compare les résistivités de quelques TMNs avec leurs métaux de transition à température ambiante. Bien que les TMNs possèdent une résistivité relativement élevée, elle traduit un caractère métallique. En comparaison, les matériaux céramiques possèdent des valeurs beaucoup plus élevées et sont typiquement isolants.

Tableau I.2: Résistivité électrique ($\mu\Omega \text{ cm}$) de quelques métaux de transition purs et de leurs TMNs, mesurés à température ambiante [25].

Sc	Ti	V	Cr	Mo	W	Ni
56,6	39	21,1	20,8	5,47	5,39	7,1
ScN	TiN	VN	Cr ₂ N	Mo ₂ N	WN	Ni ₃ N
25,4	25	85	79	19,8	9	280

Le magnétisme est un phénomène quantique associé au moment magnétique d'électrons solitaires dans les matériaux, qui peuvent par conséquent se traduire par une nature diamagnétique, paramagnétique ou ferromagnétique dépendant de la réponse à un champ magnétique externe. La susceptibilité magnétique mesure le degré de magnétisation d'un matériau dans un champ appliqué; elle est positive pour les matériaux paramagnétiques et négative pour les matériaux diamagnétiques. Le tableau I.3 donne les susceptibilités magnétiques à température ambiante pour quelques TMNs comparissant avec leurs métaux purs.

Tableau I.3: Susceptibilité magnétique (10^6 e.m.u./mol) de quelques métaux de transitions purs et leurs TMNs, mesurés à température ambiante [25].

Ti	V	Nb	Cr	Fe	Co	Ni
153	255	195	180	FM	FM	FM
TiN	VN	NbN	CrN	Fe ₄ N	Co ₃ N	Ni ₃ N
48	130	31	16	FM	FM	FM

Les groupes non-ferreux exhibent un paramagnétisme. Contrairement aux matériaux paramagnétiques et diamagnétiques qui ne montrent pas de magnétisme en l'absence de champs externe, les matériaux ferromagnétiques possèdent un moment magnétique permanent sans champs externe. Le moment magnétique provient des spins de la distribution électronique. Les matériaux purs typiquement magnétiques sont le Fe, Co et Ni ainsi que les terres rares. Les matériaux ferromagnétiques sont caractérisés par leurs coercitivité (H_c), traduite par le champ magnétique nécessaire pour réduire la magnétisation à zéro, et par leur température de Curie (T_c) à laquelle des mouvements aléatoires des électrons cause l'annulation de la magnétisation. Le tableau I.4 montre la température de Curie et le champ coercitif de quelques TMNs.

Tableau I.4: Température de Curie et champs coercitif de quelques TMNs [25].

Phase	Température de Curie (K)	Hc (Oersteds)
Fe ₃ N	548	150
Fe ₄ N	761	150
Mn ₄ N	475	-

Quelques calculs de premiers principes des propriétés magnétiques du FeN [27-28] et du CrN [29], tous deux examinés dans la phase NaCl ont été reportés. Stampfl [30] a examiné à l'aide de calculs utilisant la méthode FPLAPW dans les deux approximations du gradient généralisé (GGA) et de la densité locale (LDA) pour une série de TMNs non-magnétiques, essentiellement, ceux à base de métaux à orbitales *3d* (ScN, TiN et VN), *4d* (YN, ZrN et NbN) et *5d* (LaN, HfN et TaN), tous dans la structure NaCl, et prédit que tous ces composés sont semimétaux.

I.3.2.d. Propriétés catalytiques

Les TMNs sont considérés comme étant d'excellents candidats pour remplacer les métaux nobles dans les réactions de traitement par hydrogène puisqu'ils montrent des performances similaires ou même meilleurs que les métaux nobles. Il a été reporté que le nitrure de molybdène peu facilement chimisorber l'hydrogène due à la contraction de la bande *d* et au changement dans la densité électronique qui résulte de l'incorporation interstitielle de l'azote N dans le réseau métallique du molybdène. De plus, dans les composés catalyseurs à base de Mo₂N, la réaction d'hydrogénation se produit dans les sites vides de l'azote. Ainsi, le taux de Mo/N influence grandement les performances catalytiques.

I.4. Nitrures de Technétium

Les nitrures de technétium sont intéressants en raison de leur dureté importante et leur vaste application dans le domaine médical. Puisque le technétium est proche du platine dans le tableau périodique, la combinaison du technétium et de l'azote peu donner naissance à de nouveaux matériaux durs. D'autre part, bien qu'il n'existe pas d'isotope stable du technétium, la longue durée de vie de l'isotope ⁹⁹Tc à émission β (Durée de demi-vie $t_{1/2}=211.000$ années) étant un produit des cycles du combustible nucléaire (plus de 6% pour les réactions de fission) constitue un important défi pour l'assainissement de l'environnement [31]. Par conséquent, la formation de composés à base de nitrures de Tc, essentiellement les phases riches en Tc, ayant une bonne stabilité chimique, une

grande résistance à la corrosion, ainsi qu'un module de rigidité et une température de fusion largement plus élevés que celles du Tc pur, sont activement recherchés pour la gestion des déchets nucléaires. De plus, le ^{99m}Tc à émission γ , provenant de la dégradation du ^{99}Mo , est l'isotope le plus utilisé dans le diagnostic en médecine nucléaire grâce à ses caractéristiques optimales dans la radio-imagerie, ainsi que le complexe ^{99m}Tc -nitrido qui constitue une classe importante dans le domaine radiopharmaceutique [32-36].

Expérimentalement, le premier composé à base de nitrure de technétium a été fabriqué pour la première fois par Trzebiatowski et Rudzinski [37] par la réduction du NH_4TcO_4 par l'hydrogène dans l'ammoniac à des températures allant de 900°C à 1100°C , et par décomposition thermique du $(\text{NH}_4)_2[\text{TcBr}_6]$ à 380°C dans une atmosphère à l'argon. Les phases du Tc-N détectées cristallisent dans la structure cubique à faces centrées (CFC) avec des paramètres de maille variés dépendant du taux d'azote absorbé, allant de $3,980$ à $3,985$ Å, avec un taux d'azote maximum qui se rapproche de la composition $\text{TcN}_{0.76}$ [37].

Les TMNs exhibent une large variété de composés stoïchiométriques et de structures polytypes variées. Cependant, à cause des difficultés techniques et de la nature radioactive du technétium, il est actuellement très difficile de déterminer précisément la stoïchiométrie de ces composés. De ce fait, de nombreux travaux se sont employés à la prédiction des phases les plus stables du Tc-N, théoriquement.

I.5. Conclusion

Les nitrures de métaux de transition ont suscité un large intérêt grâce à leurs nombreuses propriétés physiques connues : Les TiN et CrN sont utilisés en tant que revêtement durs, le VN est utilisé comme matériau réfractaire et comme électrode dans les superconducteurs [26]. Le NbN présente des propriétés électriques intéressantes et peu, par conséquent, être utilisé dans la microélectronique [26]. Le WN possède de bonnes propriétés catalytiques similaires à celles du platine dans les réactions catalytiques [26].

De manière générale, Les nitrures de métaux de transition cristallisent dans les phases cubiques centrés, ou cubique à faces centrées ou encore la phase de type hexagonale. Cependant Il a été trouvé que quelques TMNs pouvaient cristalliser dans des phases moins communes telle que l'hexagonale Ca_6FeN_5 , la trigonale de type NaTaN_2 , ou la monoclinique de type $\text{Ba}_8\text{Ni}_6\text{N}_7$ [25].

Dans le chapitre suivant nous présenterons sept des phases cristallines les plus connues dans lesquelles les TMNs peuvent également cristalliser, et sur lesquelles nos travaux vont porter.

I.6. Bibliographie

- [1] F. M. Gao, J. L. He, E. D. WU, S. M. Liu, D. C. Yu, D. C. Li, S. Y. Zhang, Y. J. Tian, Phys. rev. Lett. 91 (2003) 015502.
- [2] F. M. Gao, L. H. Gao, J. Superhard Mater. 32 (2010) 148-166.
- [3] X. Q. Chen, H. Y. Niu, D. Z. Li, Y. Y. Li, Intermetallics 19 (2011) 1275-1281.
- [4] Y. Tian, B. Xu, Z. Zhao, Int. J. Refract. Met. Hard mater. 33 (2012) 93-106.
- [5] R. B. Kaner, J.J. Gilman, S. H. Tolber, , Science, 308 (2005) 1268-1269.
- [6] E. Gregoryanz, C. Sanloup, M. Somayazulu, J. Badron, G. Fiquet, H. K. Mao and R. J. Hemley, Nat. Mater. 3 (2004) 294-297.
- [7] J. C. Crowhurst, A. F. Goncharov, B. Sadigh, C. L. Evans, P. G. Morrall, J. L. Ferreira and A. J. Nelson, Science 311, (2006) 1275-1278.
- [8] A. F. Young, C. Sanlop, E. Gregoryanz, S. Scandolo, R. J. Hemley and H. K. Mao, Phys. Rev. Lett. 96 (2006) 155501.
- [9] J. C. Crowhurst, A. F. Goncharov, B. Sadigh, J. M. Zaug, D. Aberg, Y. Meng and V. B. Prakapenka, J. Matter. Res. 23 (2008) 1-5.
- [10] A. Friedrich, B. Winkler, L. Bayarjargal, W. Mogenroth, E. A. Juarez-Arellano, V. Milman, K. Refson, M. Kunz and K. Chen, Phys. Rev. Lett. 105 (2010) 085504.
- [11] Mémoire de Magister, Saidi Aicha, "*L'évolution de l'élasticité dans les métaux de transition*", Université Aboubakr Belkaid de Tlemcen, Juillet 2010.
- [12] M. G. I. Jean-Paul, *Physique des matériaux*, Edition Lausanne : Presses Polytechnique, universitaires Romandes, Amazon, (1997) 50.
- [13] Z. T. Y. Liu, X. Zhou, S. V Khare, D. Gall, J. Phy. Condens. Matter 26 (2014) 025404.
- [14] E. J. Zhao, J. Meng, Z. J. Wu, Comput. Matter. Sci. 47 (2010) 1064-1071.
- [15] S. K. R. patil, N. S. Mangale, S. V. Khare, S. Marsillac, Thin Solid Films 517 (2008).
- [16] A. F. Guillemet, J. Haglund, G. Grimvall, M. smith, Phys. Rev. B 45 (1992) 11557.
- [17] K. Schwarz, Solid State mater. Sci. 13 (1987) 211.
- [18] K. Schwarz, J. Phys. C 10 (1977) 195.
- [19] P. M. Blaha, K.Schwarz, Int. J. Quantum Chem. 1535 (1983)

- [20] M. Gupta, A. J. Freeman, Phys. Rev. B 14 (1976) 5202.
- [21] P. M. Klein, D. A. Papaconstantopoulos, L. L. Boyer, Phys. Rev. B 22 (1980) 1946.
- [22] E. Erola, J. Keinonen, A. Anttila and J. Koskinen, Solar Energy Matter 12 (1986) 353.
- [23] I. Suni, M. Mäenpää, M. A. Nicole and M. Luomajärvi, J0 Electrochem. Soc 130 (1983) 1215.
- [24] Mémoire de Magister, Bakhtaoui warda, "*Étude par Élément finis du Mélange graduel métal-céramique- AL_2O_3 - SUS_3O_4* ", Université Belhadj Bouchaib de Ain Témouchent, Septembre 2020.
- [25] S. T. Oyama, *The chemistry of transition metal carbides and nitrides*, Edition Blackie Academic and Professional, 1996, USA.
- [26] Mémoire de master, M. Kolane, "*Structure électronique et propriétés magnétiques de nitrures de métaux de transition: Etude de premier principe*", Université M'hamed Bougara de Boumerdes, Septembre 2017.
- [27] H. Shimizu, M. Shirai, N. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn 67 (1998) 922.
- [28] A. Filipetti, W. E. Pickett, Phys. Rev. B 59 (1999) 8397.
- [29] A. Filipetti, W. E. Pickett, B. M. Klein, Phys. Rev. B 59 (1999) 7043.
- [30] C. Stampfl, W. Mannstadt, R. Asahi, A. J. Freeman, Phys. Rev. B 63 (2001) 1555106.
- [31] A. Maes, K. Geraedts, C. Bruggeman et al. Environ. Sci. Technol. 38 (2004) 2044-2051.
- [32] R. Pasqualini, V. Comazzi, E. Bellande, A. Dualtti and A. Marchi, Int. J. Radiat. Appl. Intrum. Part A, 43 (1992) 1329.
- [33] K. Schwochau, *Technetium: Chemistry and Radiopharmaceutical Applications*, Wiley-VHC, New York, 2000.
- [34] T. Storr, K. H. Thompson and C. Orvig, Chem. Soc. Rev. 35 (2006) 534.
- [35] F. Tisato, M. Porshia, C. Bolzati, F. Refesco and A. Vittadini, Coord. Chem. Rev. 250 (2006) 2034.
- [36] C. Bolzati, M. Cavazza-Ceccato, S. Agostini, F. Tisato, G. bandoli, Inorg. Chem. 47 (2008) 11972.
- [37] W. Trebiatewski, J. Rudzinski, J. Less. Common. met. 6 (1964) 244-245.

Chapitre II

Structures cristallines étudiées

II.1. Introduction

Dans l'ensemble, la nature des liaisons dans les TMNs peut être décrite par covalente due à l'hybridation de N et des orbitales du métal de transition. Il peut exister, cependant, un caractère ionique avec transfert électronique des atomes de métaux à ceux de l'azote, aussi bien que le caractère métallique évident dans beaucoup de TMNs.

Quelques TMNs incluant les nitrures de Sc [1-9], Y [3], Ti [10-14], Zr [15-17], Hf [15-16,18],[14,19], Nb[15], Ta [20-25], Cr [22, 26-29], Mo [14,22,27,30-32] et bien d'autres, ont été expérimentalement synthétisés et étudiés. En dehors des études expérimentales, des calculs ab-initio basés sur la théorie de la fonctionnelle densité ont aidé à prédire la stabilité, la dureté, ainsi que l'évolution des nitrures à éléments de métaux de transition dans une autre phase pour un grand nombre d'éléments du tableau périodique. De tels calculs ont limité la fabrication à haut coût, et la caractérisation de matériaux qui ne possèdent pas de propriétés prometteuses, et élimine l'effort pour ceux qui ne peuvent exister à cause de leur instabilité mécanique.

Il existe des études de calculs systématiques pour les TMNs dans différentes structures cristallines, comme expliqué dans la section I.3.1 du chapitre précédent. En plus de toutes les structures binaires connues et habituellement examinées théoriquement pour les TMNs, Wang et *al* [33] a été le premier à proposer la structure cristalline de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, dans laquelle les TMNs n'avaient jamais été examinés auparavant. La structure proposée est celle obtenue en remplaçant O avec N dans le monoxyde de Niobium (NbO). Dans leur étude, ils avaient considéré les compositions TcN, ReN, OsN et IrN, et avaient constatés que pour les composés TcN et ReN,

c'est la phase NbO qui était la plus énergétiquement stable, parmi d'autres phases cubiques, hexagonale et orthorhombique ayant la même composition, chose qui a motivé l'étude du mononitride de technétium dans cette phase en plus des autres phases bien connues.

Les principales structures binaires utilisées couramment dans l'étude de la stabilité des TMNs, et examinées dans ce manuscrit, sont exposées dans ce chapitre.

II.2. Structures cristallines

II.2.1. Structure de type chlorure de césium CsCl (B2)

C'est une structure cubique dans laquelle nous pouvons considérer la maille CsCl comme étant un cube avec des ions Cl^- aux huit sommets et l'ion Cs^+ au centre (Figure II.1). Elle est basée sur une phase cubique simple avec deux atomes dans la maille unitaire de façon qu'un cube formé d'atomes d'une espèce renferme en son centre un atome de l'autre [34-35]. Le groupe d'espace est $Pm\bar{3}m-221$. Les atomes de chlore occupent les positions $(0,0,0)$ et celui de césium la position $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

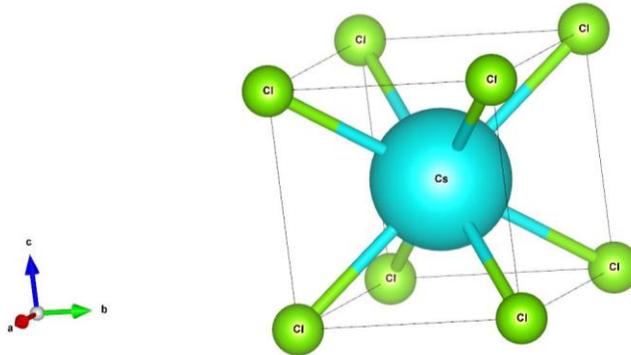


Figure II.1: Maille élémentaire de la structure CsCl.

Description de la structure:

Réseau: Cubique simple

Le volume de la maille est : $v = a^3$

Nombre de motifs:

$$\text{Cl: } 8 \times \frac{1}{8} = 1$$

Cs: 1

Le nombre de motifs ou groupements formulaires CsCl par maille est : $z = 1$.

Coordinnence:

Chaque cation Cs^+ est entouré par 8 anions Cl^- situés à la même distance $a\sqrt{3}/2$. De même chaque anion Cl^- est entouré par 8 cations Cs^+ à la même distance $a\sqrt{3}/2$. La Coordination est donc : 8-8.

II.2.2. Structure de type chlorure de sodium NaCl (B1)

La structure NaCl correspond à deux sous-structures cubiques à faces centrées (CFC) d'ions, décalées de la moitié le long d'une des directions des côtés de la maille. Dans cette structure, les ions Cl^- constituent un réseau cubique à face centrées (CFC), et occupent les sommets et les centres des faces d'un cube d'arête a . Les ions Na^+ occupent les sites octaédriques localisés au centre du cube et aux milieux des arêtes [34-36] (Figure II.2). Le groupe d'espace est $Fm\bar{3}m-225$. Les atomes de Cl occupent les positions $(0,0,0)$ et ceux de Na $(\frac{1}{2}, 0,0)$.

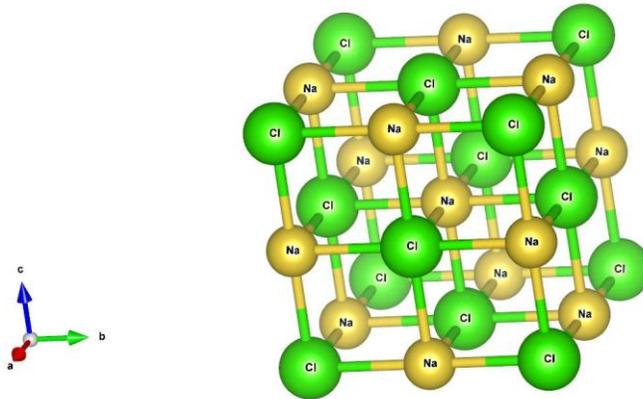


Figure II.2: Maille élémentaire de la structure NaCl.

Description de la structure:

Réseau: Cubique à faces centrée (CFC)

Le volume de la maille est $v = a^3/4$.

Nombre de motifs:

$$\text{Cl}: 8 \times \frac{1}{8} (\text{sommets}) + 6 \times \frac{1}{2} (\text{milieux des faces}) = 4.$$

$$\text{Na}: 12 \times \frac{1}{4} (\text{milieux des arêtes}) + 1 (\text{centre du cube}) = 4.$$

Le nombre de motifs ou groupements formulaires NaCl par maille est donc: $z = 4$.

Coordinnence:

Chaque cation Na^+ est entouré par 6 anions Cl^- équidistantes de $a/2$. De même, chaque anions Cl^- est entouré par 6 cations Na^+ à la même distance $a/2$. La coordinnence est 6-6.

II.2.3. Structure de type Zinc-blende (ZnS cubique) (B3)

La structure cubique ZnS, de groupe d'espace $Fm\bar{3}m-216$, a pour prototype la zinc-blende (ZB) ou Sphalérite, et est construite à partir de deux cubes à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la grande diagonale (Figure II.3). Dans cette structure, les ions de zinc Zn^{2+} occupent les nœuds du réseau CFC d'arête a et les ions de sulfure S^{2-} la moitié des sites tétraédrique [34-36]. Cette structure correspond à deux réseaux CFC d'arêtes a , l'un anionique et l'autre cationique. Les atomes de zinc occupent les positions $(0,0,0)$ et ceux du soufre $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$.

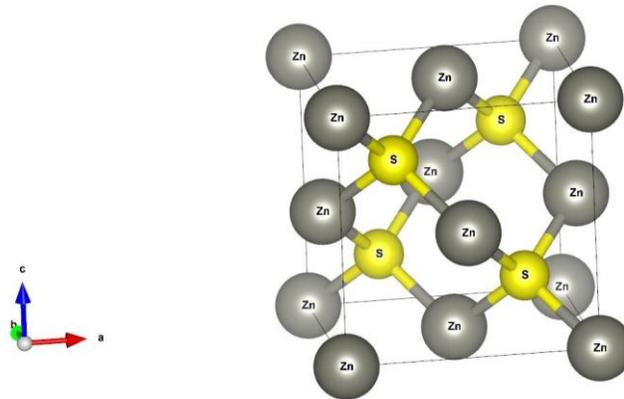


Figure II.3: Maille élémentaire de la structure zinc-blende (ZnS cubique).

Description de la structure:

Réseau: Cubique à faces centrée (CFC)

Volume de la maille est $v = a^3/4$.

Nombre de motifs:

$$\text{S: } 8 \times \frac{1}{8} (\text{sommets}) + 6 \times \frac{1}{2} (\text{milieux des faces}) = 4$$

Zn: 4 (occupants la moitié des sites tétraédriques)

Le nombre de motifs ou groupements formulaires NaCl par maille est donc : $z = 4$.

Coordinnence:

Chaque ion de Zn^{2+} est entouré de 4 autres de S^{2-} distants de $a\sqrt{3} / 4$. De même, chaque ions de S^{2-} est entouré de 4 Zn^{2+} . La coordinnence est de 4-4.

II.2.4. Structure de type arséniure de nickel NiAs ($B8_1$)

La structure NiAs (Arséniure de nickel ou Nickéline) est une maille hexagonale compacte (HC). Les anions de Ni^{2+} forment un réseau hexagonal dont tous les sites prismes trigonaux sont occupés par les cations As^{2-} [35-36] (Figure II.4). Le groupe d'espace associé est $P63/mmc-194$. Les atomes Ni occupent les positions $(0,0,0)$ et $(0,0,\frac{1}{2})$ et les atomes de As les positions $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{3}{4})$ et $(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{4})$.

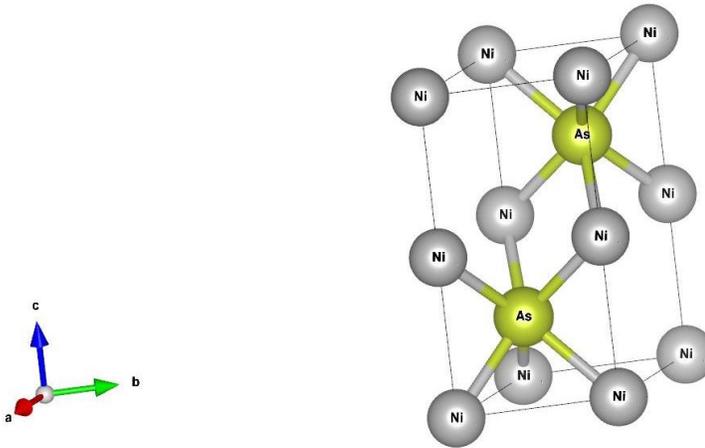


Figure II.4: Maille cristalline du NiAs.

Description de la structure:

Réseau: Hexagonale compacte (HC)

Le volume de la maille est $v = a^3 \cdot c \sqrt{3}/2$

Nombre de motifs:

$$Ni: 12 \times \frac{1}{6} = 2$$

As: 2

Le nombre de groupements formulaires NiAs par maille est : $z = 2$.

Coordinnence:

Chaque atome d'arsenic est entouré de 6 atomes de Ni formant les sommets d'un prisme à base triangulaire. La coordination est donc: 6 (prisme trigonal).

II.2.5. Structure de type ZnS würtzite (B4)

Cette structure est de type hexagonal compact (HC) dont le groupe d'espace est $P6_3mc-185$. Elle est constituée de deux sous-réseaux hexagonaux et compacts décalés l'un par rapport à l'autre de $3c/8$ [35] (Figure II.5). Les anions S^{2-} forment un réseau hexagonal compact (HC) dont la moitié des sites tétraédriques sont occupés par les cations Zn^{2+} . Les atomes de S occupent les positions $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z)$, et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z')$, tandis que ceux de Zn occupent les positions $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z_1)$, et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z_2)$ où z, z', z_1 et z_2 sont des positions libres.

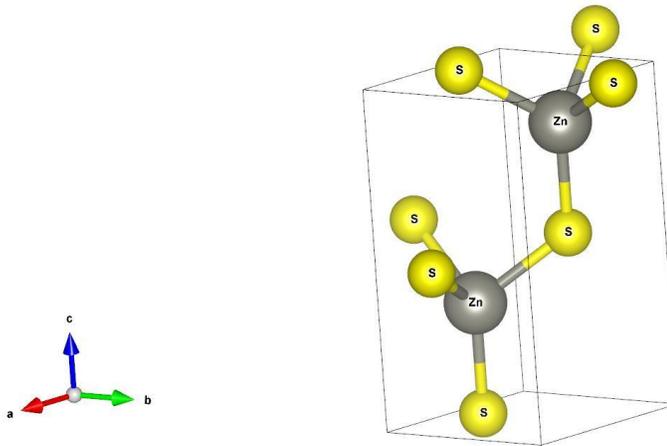


Figure II.5: Maille cristalline de la structure ZnS hexagonale würtzite (WU).

Description de la structure:

Réseau: Hexagonale compacte (HC)

Le volume de la maille : $v = a^3 c \sqrt{3}/2$

Nombre de motifs:

$$S: 4 \times \frac{1}{6} (\text{sommets à } 120^\circ) + 4 \times \frac{1}{12} (\text{sommets à } 60^\circ) + 1 = 2$$

$$Zn: 2 \times \frac{1}{3} (\text{arêtes à } 120^\circ) + 2 \times \frac{1}{6} (\text{arêtes à } 60^\circ) + 1 = 2$$

Le nombre de motifs ou groupements formulaires par maille est donc : $z = 2$.

Coordinnence:

La coordinnence des deux ions est la même. La coordination est donc : 4-4 (tétraédrique).

II.2.6. Structure de type carbure de tungstène (WC) (Bh)

C'est un prototype chimique adopté par convention à la structure hexagonale simple du carbure de tungstène (WC). Les atomes de tungstène (W) s'empilent l'un au-dessus de l'autre en formant des couches hexagonales entre lesquelles les atomes de carbone (C) remplissent la moitié des interstices, ce qui confère à l'ensemble une structure trigonale prismatique régulière dans laquelle les atomes métalliques présentent une coordinnence de 6 [37]. Le groupe d'espace est $P\bar{6}m2-187$. Les atomes occupent les positions (0,0,0) pour le W et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ pour le C.

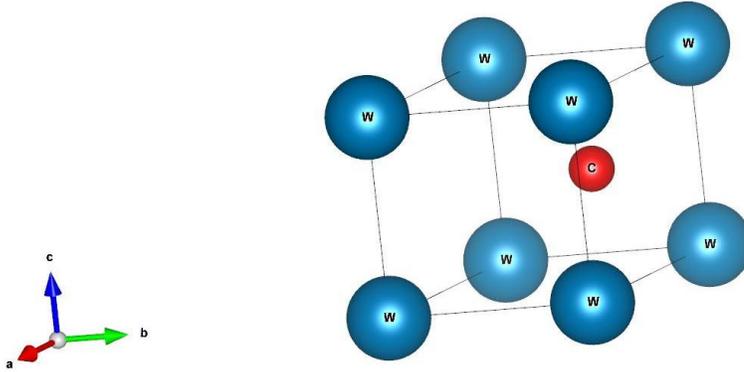


Figure II.6: Maille cristalline du carbure de tungstène (WC).

Description de la structure:

Réseau : Hexagonale

Le volume de la maille : $v = a^3 c \sqrt{3}/2$.

Nombre de motifs:

Le nombre de motifs dans la phase de carbure de tungstène est: $z = 2$.

Coordinnence:

Chaque atome de C est entouré de six atomes de W constituant un prisme à base triangulaire. La coordinnence est: 6-6.

II.2.7. Structure de type monoxyde de niobium (NbO)

Cette structure est cubique à face centrées (CFC) de groupe d'espace $Pm\bar{3}m-221$. Elle est similaire à la structure NaCl mais avec des atomes manquants aux sommets (Figure II.7). Les atomes de niobium (Nb) sont disposés en octaèdre (centre de chaque face du cube), tandis que les atomes d'oxygène (O) sont disposés aux milieux des arêtes [38]. Les coordonnées réduites de Nb sont $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, tandis que ceux de O sont $(0, \frac{1}{2}, 0)$, $(0, 0, \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2}, 0, 0)$.

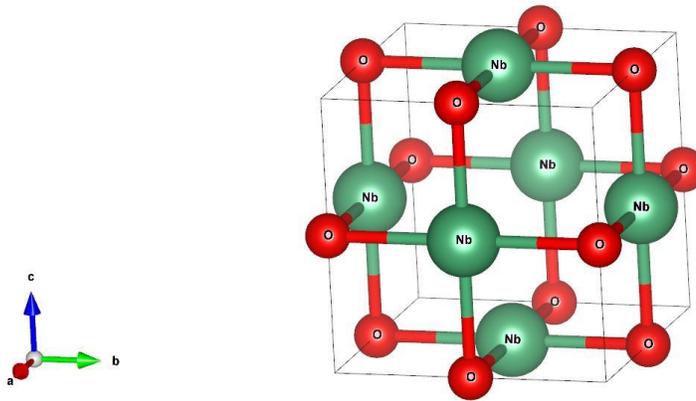


Figure II.7: Maille cristalline du monoxyde de Niobium (NbO).

Description de la structure:

Réseau : Cubique à faces centrée (CFC)

Le volume de la maille : $v = a^3/4$

Nombre de motif

Nb : $6 \times \frac{1}{2}$ (centre des faces) = 3

O : $12 \times \frac{1}{4}$ (milieu des arêtes) = 3

Le nombre de motifs ou groupements formulaires NbO par maille est donc : $z = 3$.

Coordinance

Chaque atome Nb est entouré par 6 atomes de O situés à la même distance $a/2$. De même chaque atome O est entouré par 6 Nb à la même distance $a/2$. La Coordinance est de: 6-6.

II.3. Conclusion

Comme il est mentionné dans le chapitre I, la majorité des nitrures de métaux de transition cristallisent souvent dans la structure NaCl. Il a été déjà reporté que les phases zinc-blende et arséniure de nickel étaient aussi des phases potentielles pour ce type de matériau. En plus de ces structures, les phases exposées dans ce chapitre ont également fait l'objet de beaucoup de travaux théoriques afin de prédire leur existence pour le composé TcN.

Dans le chapitre suivant, le composé de mononiture de technétium (TcN) va être examiné dans les sept phases cristallographiques exposées ici à l'aide de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) afin de trouver une phase stable expérimentalement réalisable.

II.4. Bibliographie

- [1] G. Travaglini, F. Marabelli, R. Monnier, E. Kaldis, P. Wachter, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 3876-3882.
- [2] J. P. Dismukes, W. M. Yim, V. S. Ban, *J. Cryst. Growth* 13 (1971) 365.
- [3] J. P. Dismukes, W. W. Yim, J. J. Tietjen, R. E. Novak, *J. Cryst. Growth* 9 (1971) 295.
- [4] D. Gall, I. Petrov, N. Hellgren, L. Hultman, J. E. Sundgren, J.E. Greene, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 6034-6041.
- [5] D. Gall, I. Petrov, L. D. Madsen, J. E. Sundgre., J. E. Greene, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (1998) 2411-2417.
- [6] T. D. Moustakas, R. J. Molnar, J. P. Dismukes, *Proceeding of the first Symposium on III-V Nitrides Materials and Processes*, 96 (1996) 197-204.
- [7] H. Al-Brithen, A. R. Smith, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 2484-2487.
- [8] H. A. H. Al-Brithen, E. M. Trifan, D. C. Ingram, A. R. Smith, D. Gall, *J. Cryst. Growth* 242 (2002) 345-354.
- [9] A. R. Smith, H. A. H. Al-Brithen, D. C. Ingram, D. Gall, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 1809-1816.
- [10] H. H. Chen, F. Peng, H. K. Mao, G. Y. Shen, H. P. Liermann, Z. O. Li, Shu, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 113503.
- [11] L. Liu, X. L. Zhou, H. H. Chen, L. Y. Lu, *Physica B* 407 (2012) 3617-3621.
- [12] W. J. Meng, G. L. Eesley, *Thin Solid Films* 271 (1995) 108-116.

- [13] S. Shin, D. Gall, N. Hellgren, J. Patsheider, I. Petrov, J. E. Greene, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 6025-6028.
- [14] O. Shebanova, E. Soignard, P. F. McMillan, *High Pressure, Res.* 26 (2006) 87-97.
- [15] X. J. Chen, V. V. Struzhkin, Z. G. Wu, M. Somayazulu, J. Qian, S. Kung, A. N. Christensen, Y. S. Zhao, R. E. Cohen, H. K. Mao, R. J. Hemley, *P. Natl. Acad. Sci. USA* 102 (2005) 3198-3201.
- [16] M. Mattesini, R. Ahuja, B. Johansson, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 184108.
- [17] A. Zerr, N. Chigarev, R. Brenner, D. A. Dzivenko, V. Gusev, *Phys. Status Solidi - R* 4 (2010) 353-355.
- [18] D. A. Dzivenko, A. Zerr, R. Boehler, R. Riedel, *Solid State Commun.* 139 (2006) 255-258.
- [19] D. A. Dzivenko, A. Zerr, N. Guignot, M. Mezouar, R. Riedel, *Epl* 92 (2010) 66001.
- [20] A. Friedriche, B. Winkler, L. Bayarjargal, E. A. J. Arellano, W. Morgenroth, J. Biehler, F. Schroder, J. Y. Yan, S. M. Clarck, *J. Alloys Compd.* 502 (2010) 5-12.
- [21] P. Kroll, T. Schroter, M. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 4249-4254.
- [22] E. Soignard, O. Shebanova, P. F. McMillan, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 014104.
- [23] W. W. Lei, D. Liu, X. F. Li, J. Zhang, Q. Zhou, J. Z. Hu, Q. L. Cui, G. T. Zou, *J. Phys. Condens. Matter* 9 (2007) 425233.
- [24] A. Zerr, G. Miehe, J. W. Li, D. A. Dzivenko, V. K. Bulatov, H. Hofer, N. Bolfan-Casanova, M. Fialin, G. Brey, T. Watanabe, M. Yoshimura, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 2282-2288.
- [25] C. S. shin, Y. W. Kim, D. Gall, J. E. Greene, I. Petrov, *Thin Solid Films* 402 (2002).
- [26] W. K. Grant, C. Loomis, J. J. Moore, D. L. Olson, B. Mishra, A. J. Perry, *Surf. Coat. Technol.* 86-7 (1996) 788-796.
- [27] P. Hones, N. Martin, M. Regula, F. Levy, *J. Phys. D - Appl. Phys.* 36 (2003) 1023-1029.
- [28] F. Rivadulla, M. Banobre-Lopez, C. X. Quintela, A. Pineiro, V. Pardo, D. Baldomir, M. A. Lopez-Quintela, J. Rivas, C. A. Ramos, H. Salva, J. S. Zhou, J. B. Goodenough, *Nat. Matter.* 8 (2009) 947-951.
- [29] X. Y. Zhang, J. S. Chawla, R. P. Deng, D. Gall, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 073101.
- [30] M. Urgan, O. L. Eryilmaz, A. F. cakil, E. S. Kayali, B. Nilufer, Y. Isik, *Surf. Coat. Technol.* 94-5 (1997) 501-506.
- [31] D. Machon, D. Daisenberger, E. Soignard, G. Shen, T. Kawashima, E. Takayama-Muromachi; P. F. McMillan, *Phys. Status Solidi-A* 203 (2006) 831-836.

- [32] E. Soignard, P. F. McMillan, T. D. chaplin, S. M. Farag, C. L. Bull, M. S. Somayazulu, K. leinenweber, Phys. Rev. B 68 (2003) 132101.
- [33] Y. Wang, T. Yao, H. Li, J. Lian, J. Li, Z. Li et J. Zhang, H. Gou, Compt. Mat. Sci. 56 (2012) 116-121.
- [34] M. Jain, Competition Science Vision. (déc. 1999) 1304-1306.
- [35] Pr. A. El Hadrami, cours "*Cristallographie et cristalochimie*", Université Chouaib Doukkali Maroc, (2020).
- [36] Mme. H. Berkok, thèse de doctorat, "*Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques de nouveaux matériaux pour la détection des rayonnements*", Université D'Oran, Avril 2014.
- [37] Y. Liang, C. Li, W. Guo, W. Zhang, Phys. Rev. B 79 (2009) 024111.
- [38] A. L. Efimenko, N. Hollmann, K. Hofer, J. Weinen, D. Takegami, K. K. Wolff, S. G. Altendorf, Z. Hu, A. D. Rata, A. C. Komarek, A. A. Nugroho, Y. F. Liao, K.-D. Tsuei, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, L. H. Tjeng, and D. Kasinathan, Phys. Rev. B 96 (2017) 195112.

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Introduction

L'étude des nitrures de métaux de transition a été un domaine relativement difficile pour tous les chercheurs théoriciens ou expérimentateurs, à cause de la combinaison inhabituelle des propriétés physiques et chimiques incluant une grande dureté, un point de fusion élevé et une bonne conductivité thermique et électrique [1]. Les matériaux durs sont d'un intérêt considérable et fondamental, et d'une importance pratique grâce à leurs propriétés mécaniques. En effet, une densité électronique de valence élevée et une forte hybridation entre les états d du métal de transition, et les états p du non-métal confèrent à une grande partie des TMNs une grande incompressibilité et une haute dureté [2].

Comme mentionné à la fin du chapitre I, Trzebiatowski et Rudzinski ont été les premiers à étudier expérimentalement le TcN, et c'est la phase cubique à faces centrées qui a été détectée à 900-1100°C [3]. Théoriquement, plusieurs études de premiers principes ont été effectués concernant les propriétés générales de ce matériau.

De nombreux calculs théoriques ont été effectués sur les nitrures de technétium, dans plusieurs types de structures cristallines, afin d'étudier la phase la plus stable, potentiellement existante [1,4-9]. Cependant de larges désaccords liés à des formalismes de calculs différents (Potentiel complet, Pseudo-potential... etc.) ont été observés dans les résultats obtenus théoriquement par différents codes de calculs.

Dans ce chapitre, nous étudions la stabilité du composé TcN en utilisant l'approximation du potentiel complet implémenté dans le code WIEN2k. Une étude de stabilité des sept structures binaires expliquées dans le chapitre précédent, est examinée dans ce chapitre. Une transition de phase à partir de la structure la plus stable NbO vers la structure NiAs sous l'effet d'une pression

hydrostatique a également été reportée.

III.2. Introduction au code WIEN2k

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique des solides utilisant la méthode FP-LAPW dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Il a été développé par P. Blaha et K.H. Schwarz et leurs collaborateurs [10-11]. Il est basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), l'une des méthodes les plus précises pour les calculs de structure de bandes. WIEN2k est un schéma entièrement électronique comprenant des effets relativistes et possède de nombreuses fonctionnalités [12]. Les fonctions d'ondes sont développées en harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles, d'où l'appellation "Full-potential"; Cette méthode assure ainsi, la continuité du potentiel à la surface de la sphère atomique, dite sphère Muffin-tin. Une énergie de coupure (Cut-off) est utilisée, elle sépare les électrons de cœur de ceux de valence, et dépend sensiblement du type d'élément chimique constituant le matériau.

Le programme est écrit en Fortran 90 et fonctionne sous linux puisque les programmes sont liés entre eux via des scripts le C-SHELL [13]. Nous pouvons exécuter WIEN2k en utilisant n'importe quel navigateur web grâce l'interface w2web, mais les utilisateurs plus expérimentés peuvent également l'exécuter à partir de la ligne de commande [12].

III.2.1. Propriétés calculées

WIEN2k est utilisé dans le domaine de la physique des matériaux ainsi que celui de la chimie quantique. Il permet d'obtenir plusieurs propriétés, telles que:

- Les propriétés de la structure, se traduisant par le paramètre de maille à l'équilibre.
- Les propriétés électroniques : Structure de bandes, densité d'états électroniques, densité de charges et densité de spin.
- Les propriétés optiques.
- Spectres d'émission et d'absorption des rayons X.
- Gradients de champ électrique et déplacement isomères.
- .. etc.

Bien d'autres propriétés peuvent être obtenues grâce à des packages travaillant sous l'environnement du code WIEN2k, telles que les propriétés thermodynamiques obtenues à l'aide de

Gibbs2, et les propriétés thermoélectriques utilisant la théorie semi-classique de Boltzmann, implémentée dans le code BoltzTrap.

III.2.2. Approximations

Kohn, Hohenberg et Sham nous ont montré que l'état fondamental peut être trouvé en minimisant la fonctionnelle de l'énergie, et cela en trouvant une solution cohérente à un ensemble d'équations à une seule particule. Cependant, la forme véritable de la fonction de corrélation et d'échange $E_{xc}[\rho]$ n'est tout simplement pas connue, et difficile à identifier. Seul le système fonctionnel d'un gaz électronique uniforme était bien connu (la densité électronique est constante). La fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} devrait être de dérivation non-empirique, universelle, simple, et précise.

III.2.2.a. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) a été proposée par Kohn et Sham dès 1965 [14]. La démarche de cette approximation est la même que l'approche de Thomas et Fermi: L'idée est de négliger les variations locales de la densité électronique sur l'énergie d'échange et de corrélation:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{III.1})$$

Avec:
$$\varepsilon_{xc}(\vec{r}) = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III.2})$$

$\rho(\vec{r})$: Densité de charge autour du point r .

$\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante égale à sa valeur en \vec{r} . Ainsi, pour un élément de volume $d^3\vec{r}$ centré au point A de position r , $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ est la somme des deux contributions, échange $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ et corrélation $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ [16]:

$$\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III.3})$$

$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange pour un gaz homogène d'électrons (terme d'échange de Dirac symbolisé par S car reprise par Slater est connue exactement:

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

Ce terme d'échange est déterminé par des techniques Monte-Carlo par Ceperlay et *al* [15], qui ont tabulé le terme d'échange et de corrélation en fonction du rayon de Wigner-Seitz:

$$r_s = \left[\frac{3}{4\pi} \rho(r) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III.5})$$

Il n'ya pas une expression exacte pour le terme de corrélation.

Il existe de nombreux travaux de paramétrisation de ε_{xc}^{hom} comme ceux de Vosko, Wilk et Nusair [16], Perdew et Zungar [17].

L'approximation de la densité locale (LDA) donne de bons résultats pour les systèmes où la densité varie lentement. Elle est moins bonne pour les systèmes de densité plus inhomogène, pour cela de nombreux développements ont été apportés pour améliorer les résultats obtenus, parmi eux, l'approximation du gradient généralisé (GGA).

III.2.2.b. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA) est venue palier aux manques de la méthode LDA, en posant que l'énergie d'échanges et de corrélation E_{xc} dépend du gradient de la densité $\rho(r)$. C'est une méthode très puissante et plus efficace que l'approximation LDA pour les systèmes de densités inhomogènes. L'énergie d'échange et de corrélation s'écrit dans l'approximation GGA comme suit:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r}^3 \quad (\text{III.6})$$

Il existe plusieurs formes pour l'énergie et le potentiel d'échange et de corrélation, pour notre part, nous allons utiliser celle de Perdew-Burke-Ernzehoef établie en 1996 [18].

III.2.2. Algorithme du code WIEN2k

Le déroulement et l'utilisation des différents programmes dans WIEN2k [19] sont structurés suivant le schéma : La première étape de calcul est l'initialisation qui consiste à exécuter une série de petits programmes principaux. On commence dans un sous-répertoire correspondant à notre cas (le matériau étudié) et on définit la structure dans un fichier nommé "case.struct". On peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne `init_lapw`, qui exécute la suite des sous-programmes suivants:

- **NN** : Sous-programme permettant de vérifier les distances entre les plus proches voisins et les positions équivalentes (le non-chevauchement des sphères muffin-tin) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

- **SGROUP** : Détermine le groupe spatial (spacegroup) de la structure qui est définie dans le fichier case.struct, et rend en sortie le fichier case.struct-sgroup.
- **LSTART** : Cette étape permet de générer les densités atomiques; elle détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bandes.
- **SYMMETRY** : Permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
- **KGEN** : Génère le nombre de K-points dans la zone de Brillouin.
- **DSTART** : Produit une densité initiale pour le cycle SCF (auto-cohérent ou 'self-consistent') par une superposition de densités atomiques produites dans le sous-programme LSTART.

Un cycle d'auto-cohérence est lancé par la suite et répété jusqu'à ce que les critères de convergence soient satisfaits. Ce cycle peut être appelé avec un script run_lapw et se compose des étapes suivantes:

- **LAPW0** (POTENTIEL) génère le potentiel de poisson pour le calcul de la densité.
- **LAPW1** (BANDS) permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.
- **LCORE** calcule les états et les densités du cœur.
- **MIXER** effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ de valence et de cœur).

Habituellement, le processeur dépense une petite partie dans l'exécution des sous-programmes LAPW0, LCORE et MIXER; la majorité du temps d'exécution passe dans les sous-programmes LAPW1 et LAPW2.

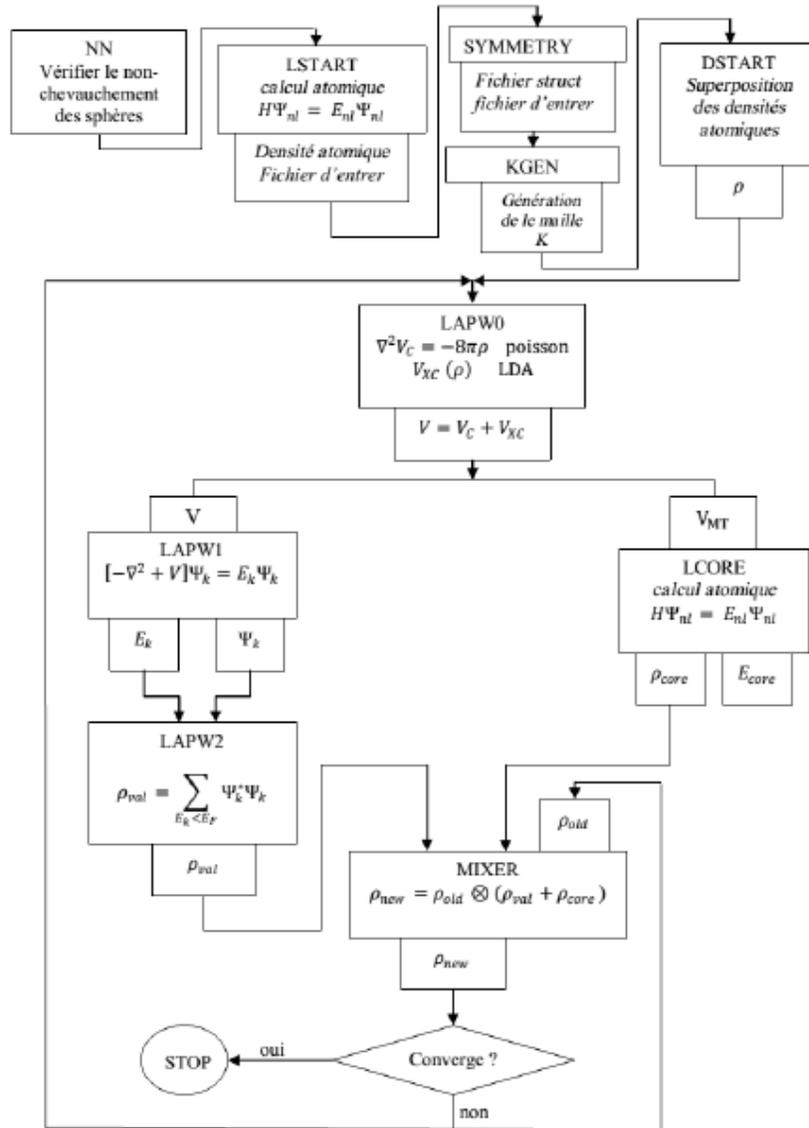


Figure III.1: Schéma général du calcul auto-cohérent utilisé par WIEN2k [19].

III.3. Méthode de calcul

Tous les calculs rapportés dans ce travail ont été effectués en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burk-Ernzerhof (GGA PBE) [18] telle qu'implémentée dans le code de calcul ab-initio WIEN2k [19]. Dans cette méthode la cellule unitaire est divisée en deux régions, la première est constituée de sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de rayon R_{MT} (Rayon muffin-tin), la deuxième est la région interstitielle. Les fonctions d'ondes, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales

autour des sites atomiques, c'est-à-dire, dans les sphères muffin-tin avec un rayon de coupure $l_{max} = 10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure $R_{MT} \times k_{max} = 8$ (ou R_{MT} est le plus petit rayon de sphère atomique dans la maille unitaire, et k_{max} est le module maximal pour les vecteurs du réseaux réciproque). Nous avons fixé des rayons pour les sphères muffin-tin à 1,95 a.u. pour l'atome de technétium (Tc) et 1,60 a.u. pour l'azote (N). Nous étudions le mononitride de technétium (TcN) dans sept structure différentes: NaCl (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$), CsCl (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$), zinc-blende (ZB) (groupe d'espace $F\bar{4}3m$), NbO (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$), NiAs (groupe d'espace $P6_3/mmc$), würtzite (WU) (groupe d'espace $P6_3mc$) et carbure de tungstène (WC) (groupe d'espace $P\bar{6}m2$), toutes représentées sur la figure III.2. Dans les présents calculs, une énergie de coupure de $-6 Ry$ est utilisée pour séparer les électrons de cœur de ceux de valence. La précision de calcul sur l'énergie est de $10^{-4} Ry$. Le schéma Monkhost-Pack [20] génère une mesh de $14 \times 14 \times 14$ pour les systèmes cubiques et de $14 \times 14 \times 6$ pour les systèmes hexagonaux NiAs et WU et $14 \times 14 \times 11$ pour l'hexagonale WC. Pour la structure de WU, le calcul des paramètres internes par minimisation des forces nous a permis d'obtenir les positions $(1/3, 2/3, 0.528), (2/3, 1/3, 0.028)$ pour le Tc ainsi que les positions $(1/3, 2/3, 0.850), (2/3, 1/3, 0.350)$ pour le N. La configuration électronique de valence des atomes utilisés est Tc: $(4s)^2(4p)^6(4d)^6(5s)^1$, et N: $(2s)^2(2p)^3$.

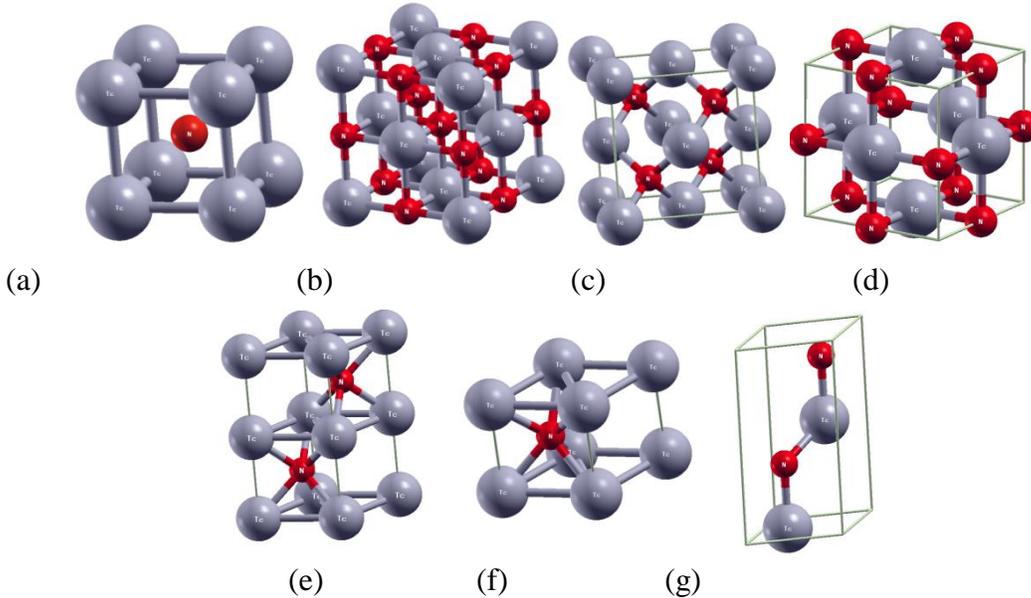


Figure III.2: Les phases structurales étudiées du TcN dans les phases (a) CsCl, (b) NaCl, (c) ZB, (d) NbO, (e) NiAs, (f) WC, (g) WU.

III.4. Propriétés structurales

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales du matériau étudié, caractérisées par les paramètres de réseau a pour les systèmes cubiques, et a et c pour les structures hexagonales.

Ces propriétés sont déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'équation de Murnaghan [21]:

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B_0} (V - V_0) \quad (\text{III.7})$$

Où E_0 , V_0 , B_0 et B' sont respectivement l'énergie totale à l'équilibre, le volume à l'équilibre, le module de rigidité et sa dérivée, à l'équilibre.

Le module de rigidité B est déterminé à l'équilibre par l'expression suivante:

$$B = B_0 = \left(V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_0} \quad (\text{III.8})$$

B' est donné à l'équilibre par:

$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{V_0} \quad (\text{III.9})$$

III.4.1. Stabilité structurale à l'équilibre

L'optimisation structurale s'effectue en calculant les variations d'énergies en fonction de plusieurs volumes obtenus sous l'effet d'une compressions et une dilatations du composé TcN dans ses différentes phases (CsCl, NaCl, ZnS, NbO, WC, NiAs, et WU). Les différentes courbes obtenues pour toutes les structures étudiées sont représentées sur la figure III.3. D'après cette dernière, nous constatons que la phase cubique à faces centrés de type NbO est clairement la structure la plus stable du mononitride de technétium puisqu'elle possède la plus basse énergie, tandis que celle cubique simple de type CsCl est la moins favorable puisqu'elle se situe tout en haut de la figure avec l'énergie la plus élevée.

Nous remarquons qu'à volume compressé, il existe un croisement entre les phases de type NbO et de type NiAs, ce qui indique que la phase NbO peut transiter vers la phase NiAs.

Les constantes de réseau des sept phases étudiées, le module de rigidité est sa première dérivée à l'équilibre sont présentées dans le tableau III.1. Nos résultats sont comparés à ceux trouvés dans la littérature, et semblent être en assez bon accord avec eux.

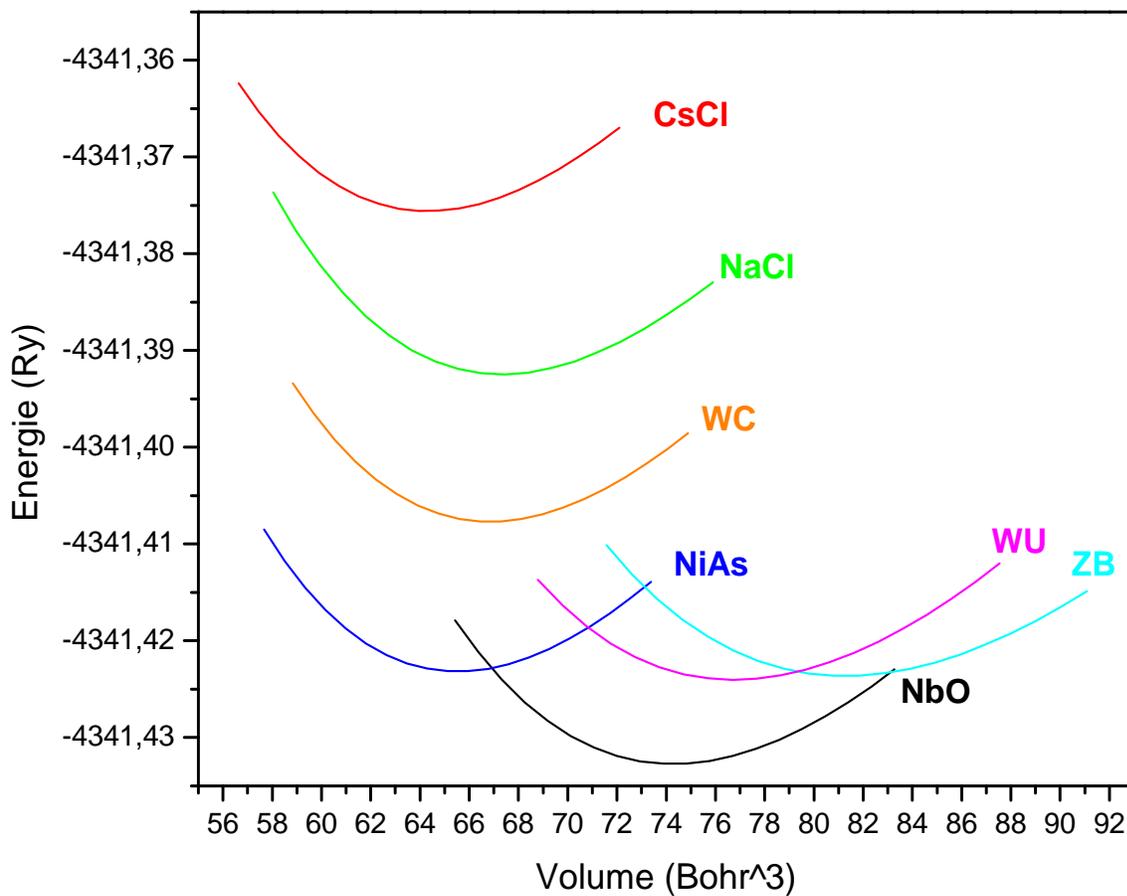


Figure III.3: Variation de l'énergie en fonction du volume des différentes phases structurales étudiées du composé TcN.

Tableau III.1: Constante de réseau a (Å), rapport (c/a), module de rigidité B_0 (GPa) et sa première dérivée B' , à l'équilibre dans les sept phases du TcN.

	TcN						
	CsCl	NaCl	ZB	NbO	NiAs	WU	WC
a (Å)	2,67 ¹	4,30 ¹	4,58 ¹	4,04 ¹	2,81 ¹	2,96 ¹	2,81 ¹
	2,66 ⁶	4,33 ³	4,60 ³	4,06 ²	2,83 ³	3,23 ³	2,84 ³
	-	4,31 ⁵	4,50 ⁴	4,03 ⁶	2,71 ⁵	2,71 ⁵	2,79 ⁵
	-	4,34 ⁷	4,60 ⁵	-	2,79 ⁶	2,86 ⁶	-
	-	-	4,58 ⁷	-	-	-	-
c/a	-	-	-	-	2,02 ¹	2,02 ¹	1,02 ¹
	-	-	-	-	2,00 ³	1,67 ³	1,01 ³
	-	-	-	-	2,04 ⁵	1,62 ⁵	1,01 ⁵
	-	-	-	-	2,03 ⁶	2,13 ⁶	-
B_0	332,79 ¹	324,53 ¹	268,54 ¹	325,48 ¹	357,54 ¹	297,13 ¹	344,27 ¹
	-	320 ³	262 ³	310,30 ⁴	341 ³	249 ³	334 ³
	-	355 ⁵	410 ⁵	-	314 ⁵	210 ⁵	309 ⁵
B'	4,64 ¹	4,66 ¹	4,64 ¹	4,54 ¹	4,67 ¹	4,73 ¹	4,64 ¹
	-	4,02 ⁵	4,12 ⁵	-	4,67 ⁵	4,22 ⁵	4,01 ⁵

¹Nos calculs, ²[22], ³[7], ⁴[5], ⁵[1], ⁶[23], ⁷[8].

III.4.2. Transition de phase structurale

L'application d'une pression hydrostatique sur le matériau cristallin conduit à la réduction de son volume, et à une certaine valeur de la pression, dite pression de transition (P_t), le matériau change sa phase structurale de la phase structurale la plus stable vers une autre phase plus compacte.

Dans cette partie nous allons étudier la transition structurale du composé TcN-NbO vers la première phase hexagonale NiAs. Le calcul de la pression de transition peut se faire de deux méthodes différentes: la première est celle de la tangente, la seconde se fait en calculant l'enthalpie de formation en fonction de la pression.

III.4.2.a. Calcul de la pression de transition par la tangente

La variation de l'énergie en fonction du volume de la figure III.4 représente la transition de la phase cubique NbO vers la phase hexagonale NiAs. En traçant la tangente aux deux courbes on obtient un volume dit de transition. La pression de transition (P_t) est déduite de l'équation suivante:

$$P_t = \left| \frac{E_2 - E_1}{V_2 - V_1} \right| \quad (\text{III.10})$$

Elle est trouvée égale à 16,63 GPa dans ce cas.

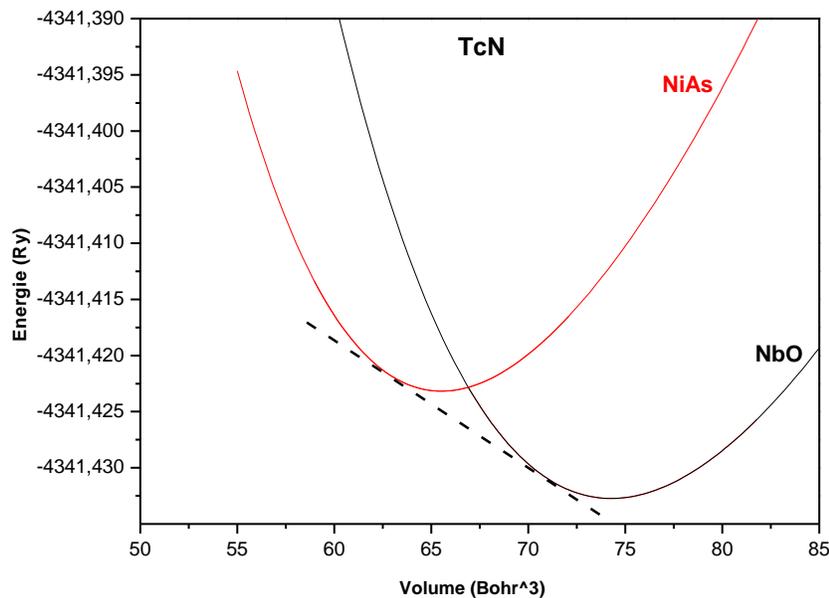


Figure III.4: Variation de l'énergie en fonction du volume des phases NbO et NiAs.

III.4.2.b. Calcul de la pression de transition par l'enthalpie

La valeur de la pression de transition de phase P_t a été déterminée en calculant la variation de l'enthalpie sous l'effet de la pression, et ce, pour les deux phases NbO et NiAs.

$$H = E + P.V \quad (\text{III.11})$$

Où E est l'énergie interne, V est le volume de la structure, P la pression appliquée.

Nous avons calculé la variation des enthalpies en fonction de la pression appliquée pour le composé TcN dans les deux phases NbO et NiAs. A une pression donnée, une phase stable est une phase pour laquelle l'enthalpie a sa valeur minimale et la pression de transition est celle pour laquelle les enthalpies pour des deux phases sont égales. Dans ce sens, les droites tracées sur la figure III.5 sont celles des variations de l'enthalpie en fonction des pressions. La phase NbO est prise comme niveau de référence. La phase NiAs est clairement favorisée comme la première transition de phase a haute pression. La pression de transition à partir de ce schéma correspond au point de croisement de la droite relative à la phase NbO avec celle de la phase NiAs, trouvée ici égale à 16,49 GPa, ce qui reste en bon accord avec celle trouvée par la méthode de la tangente. Wang et *al* [23] ont évalué théoriquement cette pression à 19,5 GPa, avec le code CASTEP, utilisant les pseudo-potentiels ultrasoft de Vanderbilt.

Nous représentons sur la figure III.6 les variations du volume en fonction de la pression du composé TcN de la phase cubique avant la transition, et hexagonale NiAs après transition, allant de 10,45 Å à 9,303 Å. Lorsque le composé change sa phase de NbO à NiAs, son volume relatif se réduit, et le taux de réduction est calculé avec:

$$-\frac{\Delta v}{v} = \left(1 - V_t^{NiAs} / V_t^{NbO}\right) \quad (\text{III.12})$$

Où V_t^{NbO} et V_t^{NiAs} sont respectivement les volumes de l'échantillon à la pression de transition P_t dans les deux phases NbO et NiAs. Le volume diminue approximativement de 10,97% lorsque le composé change sa phase.

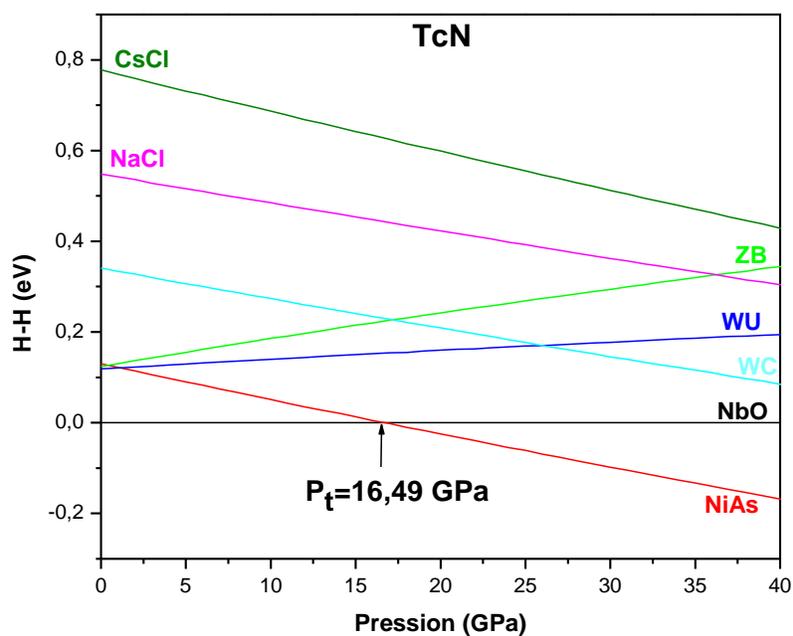


Figure III.5: Variation de l'enthalpie du composé TcN en fonction de la pression pour toutes les phases étudiées.

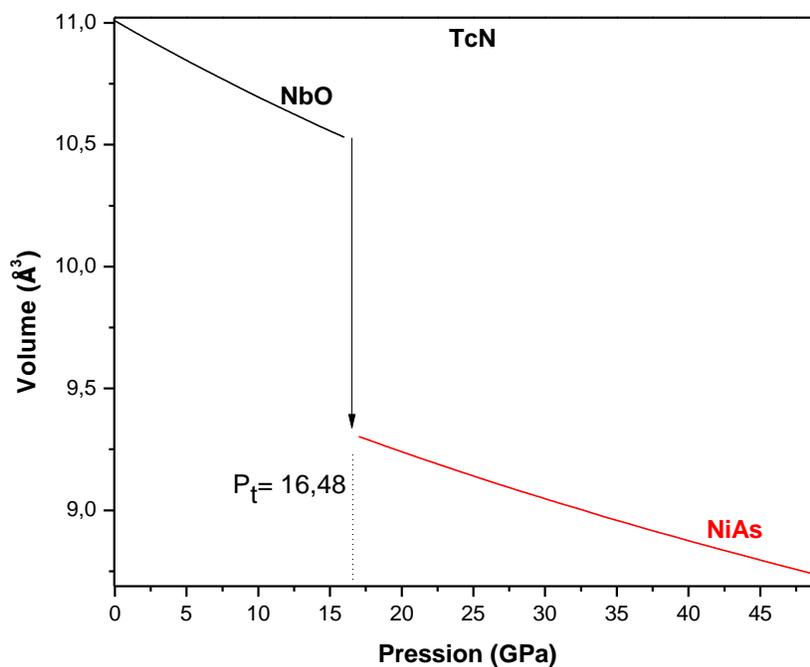


Figure III.6: Variation de volume du composé TcN en fonction de la pression des phases NbO et NiAs.

Les paramètres de la transition de phase calculés pour le composé TcN, sont reportés dans le tableau III.2.

Tableau III.2: Pression de transition du composé TcN, et volumes associés à la phase NbO avant la transition et NiAs après transition.

Matériau	Transition	Volume réduit (%)	Pression de transition (GPa)	Volumens de transition des structures (Å) ³	
				NbO	NiAs
TcN	NbO → NiAs	10,97	16,49 ¹ 19,50 ²	10,45	9,303

¹Nos calculs, ²[23].

III.5. Stabilité et propriétés mécaniques

Afin de poursuivre l'étude de la stabilité de la phase TcN-NbO, nous avons analysé la stabilité mécanique donnée par les critères de Born-Huang, utilisant les constantes élastiques [24]. Pour une structure cubique, un cristal est mécaniquement stable s'il satisfait aux conditions :

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \text{ et } C_{44} > 0 \quad (\text{III.13})$$

Pour la phase NbO, les valeurs des grandeurs élastiques C_{11}, C_{12}, C_{44} , sont toutes positives, et les critères donnés par (III.13) sont satisfaits, ce qui conclut à la stabilité mécanique du composé étudié dans cette phase. Ces constantes sont ensuite utilisées pour calculer le module de rigidité B donné par:

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (\text{III.14})$$

Le module de cisaillement de Hill (G) est la moyenne arithmétique utilisant les approximations des coefficients de cisaillement de Voigt (G_V) et de Reuss (G_R) [25-27]:

$$G = (G_V + G_R)/2 \quad (\text{III.15})$$

où: $G_v = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (\text{III.16})$

et : $G_R = 5C_{44}(C_{11} - C_{12}) / [4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})] \quad (\text{III.17})$

La compressibilité moyenne β , le module de Young E et le coefficient de poisson ν sont calculés comme suit:

$$\beta = \frac{1}{B} \quad (\text{III.18})$$

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{III.19})$$

$$\nu = \left(\frac{1}{2}\right) \frac{(3B-2G)}{(3B+G)} \quad (\text{III.20})$$

Dans le tableau III.3, nous reportons les valeurs calculées des constantes élastiques, ainsi que le reste des paramètres mécaniques définis plus haut du composé TcN dans la phase NbO, superposées avec des résultats disponibles dans la littérature.

Tableau III.3: Constantes élastiques C_{ij} , module de rigidité B (GPa), coefficient de poisson ν , module de Young E (GPa), compressibilité β (GPa^{-1}), et module de cisaillement G (GPa), de la structure TcN-NbO.

TcN-NbO							
C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	ν	E	β	G
647,63 ¹	166,75 ¹	137,51 ¹	327,04 ¹	0,275 ¹	439,68 ¹	0,0030 ¹	172,30 ¹
643 ²	166 ²	140 ²	325 ²	0,273 ²	443 ²	0,0030 ²	174 ²
628,2 ³	163,2 ³	127,0 ³	318,2 ³	0,280 ³	415,9 ³	0,0030 ³	162,2 ³

¹Nos calculs, ²[23], ³[22].

Le coefficient de poisson ν fournit des informations importantes concernant la nature des liaisons. Lorsque cette valeur est égale à 0,1, la nature des liaisons est covalente, elle est de 0,25 pour les matériaux ioniques et pour les matériaux métalliques elle est aux environs de 0,33. La valeur calculée du coefficient de poisson reportée dans le tableau III.3 est de 0,275, attestant de la nature ionique des liaisons dans la phase NbO du TcN.

La pression de Cauchy (CP) peu renseigner sur le caractère ductile ou fragile (cassant) des matériaux. La pression de Cauchy est définie comme la différence entre les deux constantes élastiques ($C_{12} - C_{44}$). Si cette différence est positive (respectivement négative), le matériau est ductile (respectivement fragile). Cette dernière est positive, ce qui atteste du caractère ductile du matériau. Un autre indice de la ductilité des matériaux est le rapport de Pugh (B/G). Un rapport B/G élevé (respectivement faible) est associé à la nature ductile (respectivement cassante) des

matériaux. Un nombre critique égale à 1,75 révèle être la limite entre le domaine de ductilité et de fragilité. Dans notre cas, le rapport B/G calculé est de 1,89, donc supérieur à la valeur critique ce qui reflète la ductilité du composé TcN dans la phase NbO.

Le module de compressibilité B est presque le même trouvé dans l'étape d'optimisation; sa valeur est élevée indiquant que le TcN-NbO est un matériau dur. La faible valeur de la compressibilité β témoigne de cela.

III.6. Stabilité thermodynamique

L'énergie de cohésion d'un cristal est la différence entre l'énergie du cristal et la somme des énergies de chaque élément le composant. La stabilité thermodynamique est définie par le calcul de cette dernière. L'énergie de cohésion du cristal TcN dans la phase NbO est donnée par l'expression :

$$E_{Coh}(TcN) = E_{Tot}(TcN) - [E(Tc) + E(N)] \quad (III.21)$$

Où E_{Tot} représente l'énergie totale de la maille unitaire. $E(Tc)$ et $E(N)$ sont les énergies par atome de Tc et de N, respectivement, dans la structure cubique à faces centrées. D'après nos calculs, l'énergie de cohésion du TcN-NbO calculée à partir de l'équation (III.21), est égale à $-0,688 \text{ Ry/atome}$, confirmant la stabilité thermodynamique de cette phase. Aucun résultat expérimental ou théorique n'est disponible pour comparaison.

III.7. Stabilité dynamique

L'étude de la dynamique des cristaux est extrêmement importante pour un grand nombre de propriétés physiques qui peuvent être comprises en termes de phonons, telle que l'absorption des radiations infrarouges, spectroscopie Raman, spectre de diffusions des neutrons, la chaleur spécifique et la dilatation thermique [28].

Les atomes de toute matière solide vibrent autour d'une position d'équilibre, où l'origine de ces vibrations peut être thermique ou encore sous forme d'excitation électromagnétique (par exemple l'absorption d'un rayonnement infrarouge). Ces vibrations sont représentées par des longueurs d'onde appelées ondes de réseau; Ces dernières apparaissent dans les atomes comme des déplacements automatiques répétés qui peuvent être longitudinaux ou transversaux. Chaque vibration a une longueur d'onde (λ), une vitesse de propagation, un nombre d'onde et une fréquence angulaire (ω). Les ondes de vibrations du réseau atomique sont appelées phonons. Ainsi, un phonon désigne un quantum d'énergie de vibration dans un solide cristallin.

Afin de finaliser l'étude de la stabilité du mononitruure de technétium dans la phase NbO, il est nécessaire d'étudier la stabilité dynamique à travers les courbes de dispersion des fréquences phonon. Cette étude a été effectuée par le package PwSCF, implémenté dans le code Quantum Espresso.

Les courbes de dispersion des fréquences de phonons calculées pour le composé TcN dans la phase NbO sont tracées le long des directions à symétrie élevée sur figure III.7. Cette figure compte 18 branches en tout, dont trois branches acoustiques et quinze branches optiques, longitudinales et transversales. A pression nulle, nos calculs révèlent que tous les modes phonons pour le composé TcN en phase NbO ont des fréquences positives témoignant de la stabilité dynamique de cette phase.

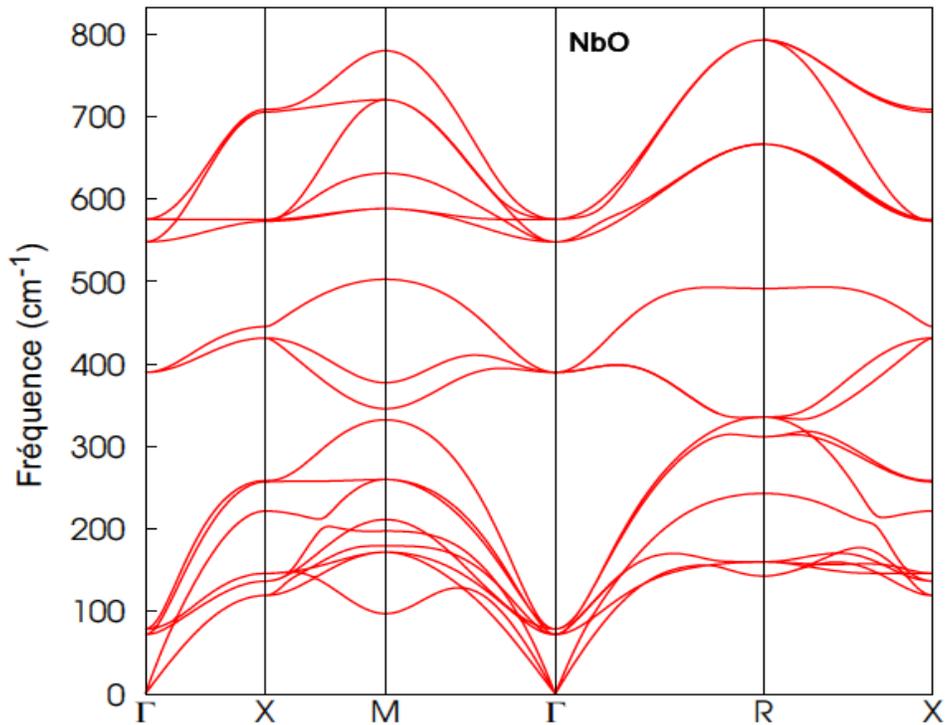


Figure III.7: Courbes de dispersion des fréquences phonons du composé TcN dans la phase NbO.

III.8. Propriétés électroniques

III.8.1. Structure de bandes

La structure de bandes pour TcN-NbO tracée suivant les points de hautes symétries dans la première zone de Brillouin est représentée dans la figure III.8. Nous pouvons voir clairement que le matériau étudié possède un caractère métallique à cause des multiples chevauchements de la bande de valence avec celle de conduction et le passage du niveau de Fermi à travers.

III.8.2. Densité d'états électroniques

Les densités d'états totale (TDOS) et partielles par atome (PDOS) du composé TcN en fonction de l'énergie sont représentées dans la figure III.9, le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

On voit que les orbitales $-d$ du métal de transition et $-p$ de l'azote contribuent plus au DOS près du niveau de Fermi, mais c'est l'atome de technétium qui domine plus le DOS. Aux alentours de -5 eV jusqu'à -8 eV, la tendance s'inverse puisque c'est l'atome N qui domine quelque peu la densité d'états par la contribution des orbitales $-p$.

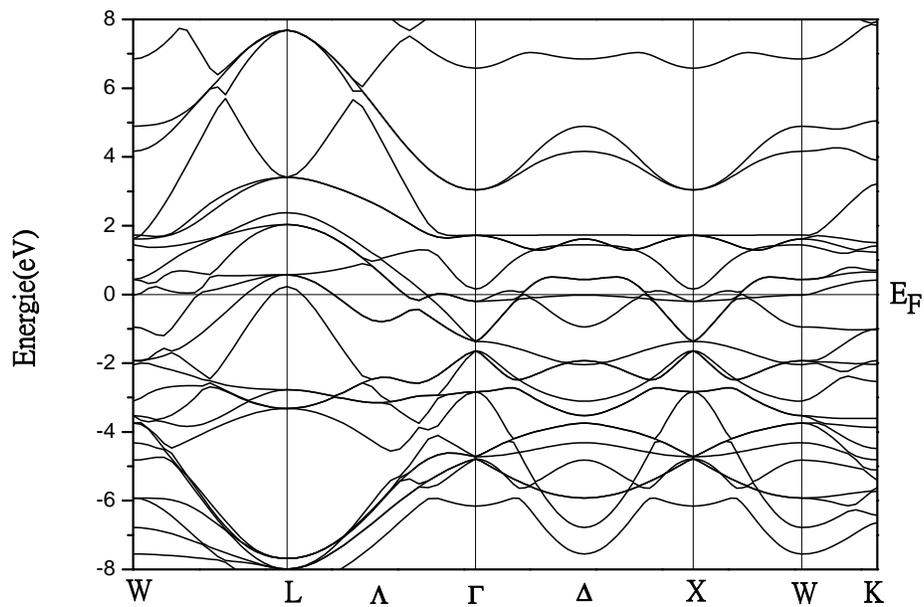


Figure III.8: Structure de bandes de la phase TcN-NbO.

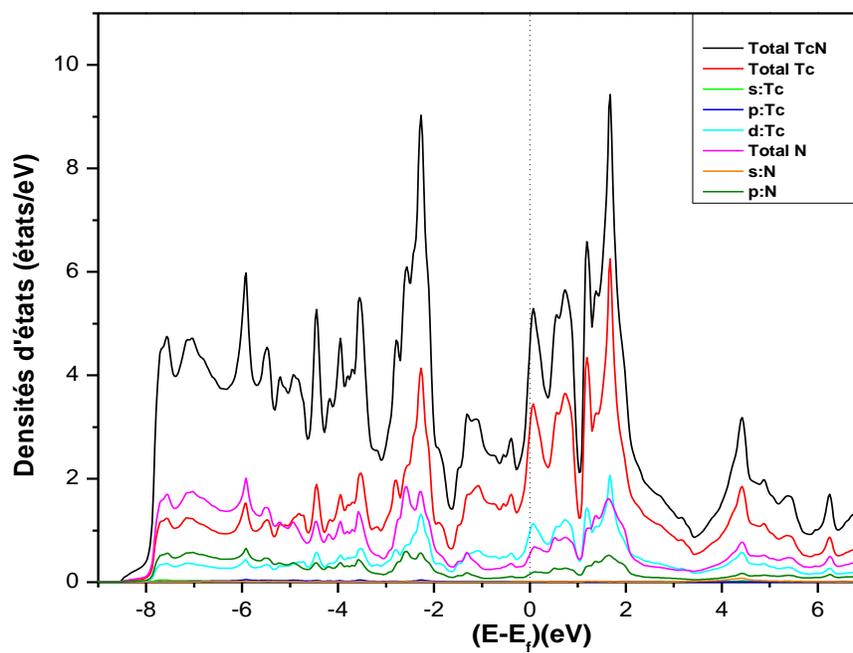


Figure III.9: Densité d'états totale et partielles du composé TcN-NbO.

III. 9. Conclusion

Notre objectif est de déterminer la phase la plus stable du mononitride de technétium ainsi que l'étude de sa stabilité. L'étude détaillée a été effectuée sur le composé TcN dans quatre structures cubiques (NaCl, CsCl, Zb, et NbO) et trois structure hexagonales (NiAs, WU, WC), utilisant les calculs de premiers principes faisant varier l'énergie en fonction du volume. La phase cubique NbO s'est avérée être la plus favorable sur le plan énergétique.

Les propriétés structurales et électroniques du composé TcN-NbO ont été calculées et comparées avec les résultats existants dans la littérature; ils semblent être en assez bon accord avec ces derniers. Par la suite, la stabilité de cette phase a été démontrée à travers les calculs des constantes élastiques, l'énergie de cohésion, ainsi que les fréquences de dispersion des phonons, concluant à une possible réalisation de ce composé sur le plan expérimental. Il a été trouvé que le composé TcN-NbO présente une rigidité élevée, ainsi qu'une très faible compressibilité, le classant parmi les matériaux super-durs. De plus, le TcN-NbO transite vers la phase hexagonale de type NiAs à la pression $P_t = 16,49$ GPa.

III. 10. Bibliographie

- [1] R. Rajeswarapalanichamy, M. Kavitha, G. Sudha Priyang, K. Iyakutti, J. Phys. Chem. Sol. 78 (2015) 118-126.
- [2] R. B. Kaner, J. J. Gilman, S.H. Toldert, Science 308 (2005) 1268-1269.
- [3] Trzebiatowski W., Rudzinski J., J. Less Common Met. 6 (1964) 244-245.
- [4] A. G. Fernández, J. Häglund and G. Grimvall, Phys. Rev. B: Condens. Matter. 45(1992) 11557-11567.
- [5] R. de Pavia and R. A. Nogueira, Phys. Rev. B, 75 (2007) 085105.
- [6] Y. Liang, C. Li, W. Guo, and W. Zhang, Phys. Rev. B 79 (2009) 024111.
- [7] P. F. Weck, E. Kim and K. R. Czerwinski, Danton Trans. 40 (2011) 6738-6744.
- [8] K. K. Korir, G. O. Amolo, N. W. Makau and D. P. Joubert, Diamond & Related Materials. 20 (2011) 157-164.
- [9] Z. L. Zhao, K. Bao, D. F. Duan, X. L. Jin, F. B. Tian, D. Li, B. B. Liu and T. Cui, J.of Superhard Mat. 36 No 4(2014) 288-295.

-
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties*, Vienna University of Technology, Austria (2009).
- [11] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Phys. Rev. B 64 (2001) 195134 .
- [12] P. Blaha, K.Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. H. Madsen and L.D. Marks, J. Chem. Phys. 152, 074101 (2020). Institute of Materials Chemistry, TU Vienna.
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, Joachim Luitz, Robert Laskowski, Fabien Tran, Laurence D. Marks, revised edition *WIEN2k 21.1*, Vienna University of Technology Institute of Materials Chemistry Getreidemarkt 9/165-TC A-1060 Vienna, Austria, (2021).
- [14] W. Kohn, et L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133-A1138.
- [15] D. Cepeley, Phys.Rev. B, 18 (1978) 3126-3138.
- [16] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200-1211.
- [17] J. P. Perdew et A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048-5079.
- [18] J. P. perdew, K. Burke et M. Ernzerof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865-3868.
- [19] P. Blaha, K. Schwartz, P. Sorantini et S. B. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59, (1990) 399.
- [20] H. J. Monkhorst and J. D. Pack Phys. Rev. B 13 (1976) 5188-5192.
- [21] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. 30 (1944) 244.
- [22] Z. T. Y. Liu, X. Zhou, D. Gall, S. V. Khare, Comp. Mat. Sci. 84 (2014) 365-373.
- [23] Y. Wang, T. Yao, H. Li, J. Lian, J. Li, Z. Li et J. Zhang, H. Gou, Compt. Mat. Sci. 56 (2012) 116-121.
- [24] M. Born, K. Huang, "*Dynamical Theory of Crystal lattices*", Oxford University Press, Oxford (1954).
- [25] W. Voigt, "*Lehrbich der Kristallphysik*", Teubner-Verlag, Leipzig, Germany (1928).
- [26] A. Reuss, Angrew. Meth. Mech. 9 (1929) 55.
- [27] R. Hill, Proc. Phys. Soc. 65 (1952) 349.
- [28] Z. Souadia, Thèse de doctorat "*Investigation des propriétés physiques des tellurures des métaux alcalins M_2Te [M : Li, Na, K et Rb] via des méthodes ab-initio*", Université Sétif 1, (2017).

Conclusion générale

Dans ce présent manuscrit, nous avons effectué une série de calculs de premiers principes basés sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2k, et utilisant l'approximation du gradient généralisée GGA-PBE pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, mécaniques, thermodynamiques et dynamiques du composé TcN, dans sept phases différentes: chlorure de sodium (NaCl), chlorure de césium (CsCl), la zinc-blende (ZB), l'oxyde de niobium (NbO), le carbure de tungstène (WC), la structure würtzite (WU) et l'arséniure de nickel ou nickéline (NiAs).

Le calcul a prédit que la phase cubique à faces centrées NbO est énergiquement la plus favorable. Les valeurs calculées des paramètres structuraux, tel que le paramètre de maille, sont en excellent accord avec celles calculées théoriquement et trouvées dans la littérature scientifique. De plus, il a été constaté que la phase NbO transite vers la phase NiAs sous l'effet d'une pression hydrostatique. Cette pression de transition a été déterminée par un calcul statique de la variation de l'enthalpie en fonction de la pression, et est trouvée égale à 16,49 GPa. Cette dernière s'approche de la valeur 19,5 GPa trouvée dans la littérature.

La stabilité thermodynamique du TcN-NbO a été démontrée en calculant l'énergie de cohésion par atome. Les constantes élastiques du composé ont été calculées et ont été trouvées satisfaisants les conditions de stabilité de Born-Huang. Les courbes de dispersion des fréquences phonons montrent que le composé TcN-NbO étudié est dynamiquement stable.

Tous les résultats obtenus démontrent que le mononitride de technétium est favorable à l'existence dans la phase cubique NbO, et peut donc être synthétisé.