

**Etude bibliographique sur MoN
et matériaux ultra durs**

I.1. Introduction :

La dureté est une propriété mécanique importante des matériaux, elle est définie comme étant la résistance d'un matériau aux déformations qu'on lui impose. Elle est fortement dépendante de plusieurs paramètres comme : la pression, la température, la microstructure, les impuretés, les défauts, etc. D'autre part, les recherches ont montré que cette propriété est corrélée à d'autres propriétés intrinsèques du matériau en étude. Sur le plan expérimental, la dureté d'un matériau donné peut être déterminée par de nombreuses méthodes simples, mais irréversibles, comme les tests de « scratching » dont les résultats sont reportés dans l'échelle (historique) de Mohs (tableau I.4), ou d'indentation. Même si ces résultats sont très utiles pour classer les matériaux entre eux, ils restent difficiles à les interpréter et ils sont souvent dépendants de l'échantillon lui-même. De plus, chacune de ces méthodes possède sa propre échelle dont la correspondance avec une autre n'est pas toujours aisée à établir. Notons qu'un matériau est usuellement défini comme ultra-dur si sa dureté dans l'échelle de Vickers est supérieure à 40 GPa. Les matériaux ultra-durs sont des matériaux qui, comme le diamant ou le nitrure de bore cubique, présentent des propriétés mécaniques et physico-chimiques exceptionnelles. Leur mise en œuvre est à la base des tâches industrielles comme la découpe, l'abrasion, les forages, ..etc. Le diamant qui, dans sa forme cubique, est le matériau naturel le plus dur connu, est aussi l'ultra-dur le plus utilisé dans l'industrie, comme revêtement ou de manière directe. Sa synthèse à l'échelle industrielle, compte tenu du coût prohibitif du diamant naturel, est donc un impératif. Cependant, aux problèmes de coûts s'ajoutent des restrictions d'ordre thermo-chimique. En effet, son usage dans la découpe et l'usinage de pièces à base de fer est contre-indiqué compte tenu de son instabilité en température conduisant à la dégradation non seulement du diamant lui-même, mais également de la pièce à usiner. Pour les multinationales telles que General Electric, Sandvik, Norton US, De Beer..., la production de matériaux ultra-durs se chiffre en plusieurs milliards d'euros. Une recherche, en amont, s'impose donc dans un tel contexte pour mieux comprendre les liens entre propriétés mécaniques, liaison chimique et structure cristalline. L'objectif in fine est d'optimiser l'utilisation des matériaux connus, d'une part, et surtout de pouvoir prédire de nouveaux matériaux aux propriétés mécaniques comparables tout en étant moins fragilisés dans les conditions d'utilisation. Dans ce contexte, les carbures et nitrures de métaux de transition apparaissent comme un bon choix.

Les nitrures et les carbures des métaux de transition sont des composés métalliques compacts dans lesquelles les atomes d'azote ou de carbone occupent les sites interstitiels. Ces matériaux ont attiré beaucoup d'attention dans les dernières années à cause de leurs propriétés

mécaniques, électroniques, et magnétiques uniques. Vue les différences en propriétés électroniques et chimiques entre les atomes N ou C d'une part et les atomes des métaux de transition (Cu, Ti, Mo, Cr, ...etc) de l'autre part, les liaisons TM-N et TM-C dans ces matériaux ont un caractère mixte ce qui implique la contribution simultanée de types covalente, ionique et métallique dans l'énergie de liaison totale du matériau et ceci conduit à des propriétés très intéressantes [1,2]. Des études théoriques ainsi que des travaux expérimentaux ont montré que, par rapport aux carbures iso-structuraux, la liaison métallique est prédominante dans les nitrures de métaux de transition [3].

Les nitrures de métaux de transition sont largement étudiés en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques, leurs stabilité thermique, leurs propriétés résistantes à l'usure, la résistance à la corrosion, la possibilité du moduler et contrôler leurs propriétés électriques et magnétiques. Ces propriétés importantes ont donné lieu à un grand nombre d'applications que parmi les quels nous pouvons citer par exemple ; les revêtements résistants à l'usure, les barrières de diffusion en microélectronique, les revêtements décoratifs protecteurs, en stockage d'énergie et aussi comme matériaux spintroniques [4].

Cependant, l'occupation de l'orbitale devrait également conduire à une instabilité thermodynamique ou même mécanique de la phase RS (Rocksalt), semblable à ce qui a été signalés pour le nitrure de tungstène, [5] qui a le même nombre des électrons de valence que MoN. Il est donc utile d'étudier la stabilité de différentes phases possibles dans le système binaire Mo-N, car les relations structure-compositionpropriété de $Mo_{1-x}N_x$ ne sont pas encore établies d'une manière détaillée.

Du point de vue structurelle, le nitrure de molybdène peut être cristallisé dans une variété de phases et de structures cristallines selon les conditions de synthèse ; méthode de croissance, la pression partielle d'azote, la température, le type du matériau substrat, et l'énergétique des espèces en dépôt [6]. Le Mo_2N cubique est la phase du nitrure de molybdène la plus fréquemment observée expérimentalement tandis que la préparation du : β - Mo_2N tétragonal, le δ -MoN hexagonal, et le γ -MoN cubique a été également rapportés.

I.2. Le nitrure de molybdène :

Les nitrures sont des métaux de transition basés sur des métaux de transition tels que Ti, Zr, W ou Cr suscitent un intérêt considérable, car ils présentent d'excellentes propriétés catalytiques dans beaucoup de réactions chimiques [7]. Les propriétés catalytiques de Mo_2N peuvent être comparées à celles des métaux nobles pour l'hydrotraitement et la réaction d'échange H_2 - D_2 [8].

I.2.1. Diagramme d'équilibre molybdène-azote :

Le diagramme d'équilibre du système binaire Molybdène-Azote (Mo-N) est illustré sur la figure (I.1) [9]. Ce diagramme montre la possibilité d'existence de plusieurs phases de structures et de composition chimique différentes. Il s'agit notamment des phases suivantes: δ -MoN (hexagonale), γ -Mo₂N (cubique à faces centrées), deux phases quadratiques (β_1 Mo₂N, β_2 -Mo₂N) et une phase quadratique Mo₁₆N₇.

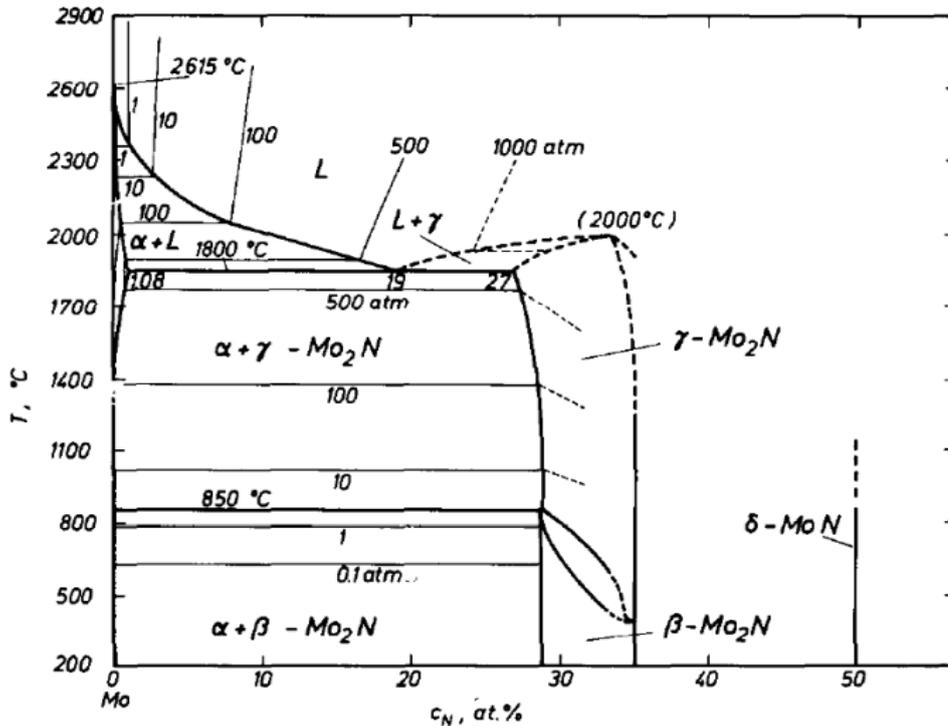


Figure I.1 : Le diagramme d'équilibre du système molybdène-azote.

- La phase hexagonale (δ -MoN), qui correspond à la formule MoN. Cette phase existe lorsque le pourcentage d'atome d'azote atteint une valeur de 50 at%.
- La phase γ -Mo₂N, de structure cubique à faces centrées apparaît à haute température (entre 850°C et 1894±25°C) et ne nécessite qu'une teneur locale de l'azote de l'ordre de 28,5% atomique (figure I.1).
- Les deux phases quadratiques (β_1 -Mo₂N, β_2 -Mo₂N) apparaissent à basse température (inférieure à 850°C) et lorsque le pourcentage d'azote atteint une valeur de 28% pour β_1 -Mo₂N et 35% pour β_2 -Mo₂N.

Entre 400°C et 850°C il y a une zone de miscibilité entre les deux phases chimiques γ -Mo₂N et β -Mo₂N.

I.3. Structure cristalline des différentes phases:

Les caractéristiques cristallographiques des différentes phases de ce diagramme sont regroupées dans le tableau (I.1).

Phase Mo-N	Structure	Groupe d'espace	Paramètres cristallins (Å)
Mo ₁₆ N ₇	quadratique		a=8.48 ; c=8,05
Mo ₂ N	quadratique	141/amd	a=4,21; c= 8,06
γ-Mo ₂ N	cubique	Fm3m	a= 4,163
δ-MoN	hexagonal	P63/mmc	a= 5,725; c= 5,608 ; b= 5.72
β-Mo ₂ N	Tétragonal		a= 4.20 ; b= 4.20 ; c= 8.01

Tableau I.1 : Les caractéristiques cristallographiques des phases du système Mo-N [10].

I.3.1. La Phase γ-Mo₂N :

Comme le montre la (Figure I.2), la phase γ-Mo₂N possède une symétrie cubique faces centrées de groupe d'espace (Fm3m) [11]. Les atomes de molybdène forment un réseau cubique à faces centrées (CFC) et les atomes d'azote occupent 50% des sites octaédriques avec un rapport N/Mo de 0.534 [12]. Le diagramme d'équilibre du système Mo-N montre que la phase γ-Mo₂N est instable à haute température (entre 850°C et 1894±25 °C). D'après Maoujoud et al [13], la phase γ-Mo₂N se décompose en Mo et N₂ au-delà de 1223 K. les propriétés électroniques de γ-Mo₂N sont très différentes de celles du molybdène [14].

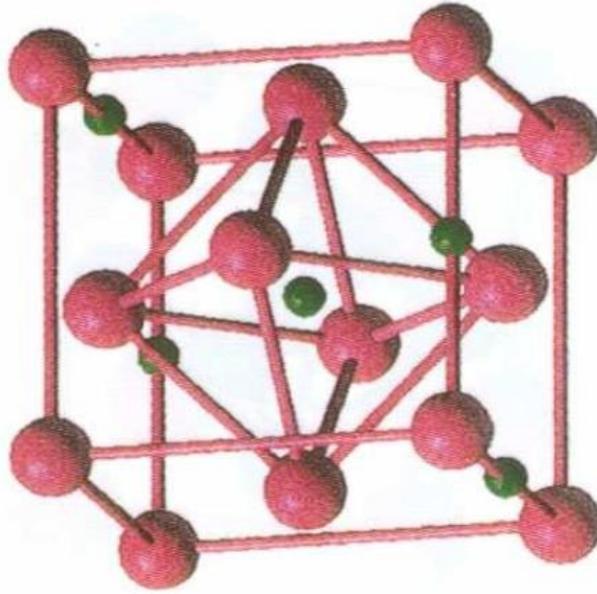


Figure I.2 : La structure cristalline de la phase γ -Mo₂N [15].

I.3.2. La Phase β -Mo₂N :

Cette phase possède une symétrie quadratique (figure I.3) ou les atomes d'azote occupent les principaux sommets du réseau et la moitié des sites interstitiels tandis que les atomes de molybdène occupent la moitié des arrêts du réseau quadratique. Cette phase est la première à se former dans la série des nitrures de molybdène. Elle est stable à des températures inférieures à 400 °C. En augmentant la température, cette phase devient instable et elle se transforme à la phase γ -Mo₂N. Le diagramme d'équilibre montre que pour des températures entre 400°C et 850 °C qu'il y a une zone de miscibilité entre les deux phases γ et β .

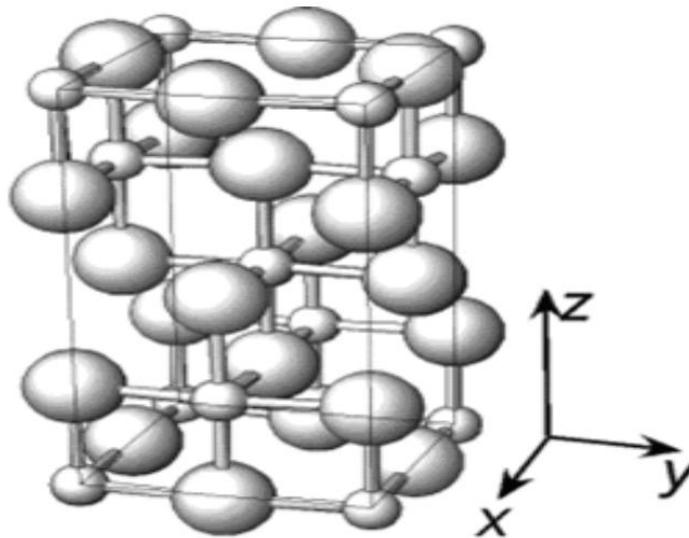


Figure I.3 : La structure de la phase β -Mo₂N du nitrure de molybdène [18].

Dans la littérature, Bull et al ont montré que la phase β -Mo₂N se transforme en phase γ -Mo₂N à une température comprise entre 673 K et 1113 K [16]. D'autre part, des études précédentes ont montré que ce composé est un supraconducteur au-dessous de 5,2 K [17].

I.3.3. La Phase δ -MoN :

Cette phase possède une structure hexagonale (figure I.4) et elle est supraconductrice à une température supérieure à 14 K [19]. Cette phase a attiré beaucoup d'attention car sa température de transition T_c est supérieure de celle de la phase γ -Mo₂N (5 K) et aussi de la phase β -Mo₂N (5,2 K). Des études effectuées par B.T. Matthias et J.K. Hulm pendant les années 50 [20] ont montré que la température de transition de δ -MoN est de l'ordre de 12 K. Plus tard J. M. Vandenberg et al. [21] ont préparé à haute pression la phase δ -MoN en présence de soufre (S) et de bore (B) et ils ont constaté que la température de transition est très élevée (14,8 K). D'autres chercheurs ont montré que la température de transition de δ -MoN [22] est de 15,1 K. notons ici que tous ces chercheurs ont trouvé aussi que la température de transition de cette phase est sensible aux conditions de traitement, et qu'elle peut changer de 11 à 15,1 K.

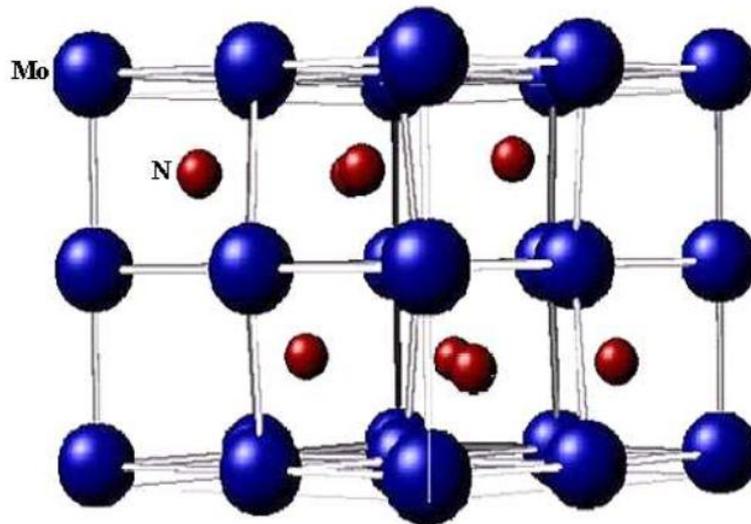


Figure I.4: La structure cristalline de δ -MoN [23].

Le module de masse B , le module de cisaillement G et le module de Young E sont calculées dans l'approximation de Voigt – Reuss – Hill [24]. Les formules sont les suivantes:

$$B_H = 1/2(B_V + B_R) \quad (I.1)$$

$$G_H = 1/2(C_V + G_R) \quad (I.2)$$

Ensuite, nous pouvons obtenir le module de Young E et le coefficient de Poisson ν par les formules suivantes :

$$E = \frac{9B_H G_H}{3B_H + G_H} \quad (I.3)$$

$$\nu = \frac{3B_H - 2G_H}{2(3B_H + G_H)} \quad (I.4)$$

I.4. Propriétés structurales :

Pour rechercher la structure la plus stable de nitrure de molybdène (MoN), 5 structures possibles ont été considérées. Elles comprennent NaCl – MoN, zinc blende (ZB) – MoN, CsCl – MoN, WC – MoN et NiAs – MoN.

Le groupe d'espace et les positions atomiques des atomes Mo et N dans les cinq phases différentes du MoN sont présentés dans le (tableau I.2). La cellule unitaire pour chacun de ces structures est représentée sur la Figure I.5.

Phase	Groupe d'espace	Positions atomiques	
		Mo	N
WC	P6-m2	0, 0, 0	0.333, 0.667, 0.5
NiAs	P6 ₃ /mmc	0, 0, 0	0.333, 0.667, 0.25
NaCl	Fm3-m	0, 0, 0	0.5, 0.5, 0.5
CsCl	Pm3-m	0, 0, 0	0.5, 0.5, 0.5
ZB	F4-3m	0, 0, 0	0.25, 0.25, 0.25

Tableau I.2 : Le groupe spatial et les positions atomiques du Mo et N dans MoN.

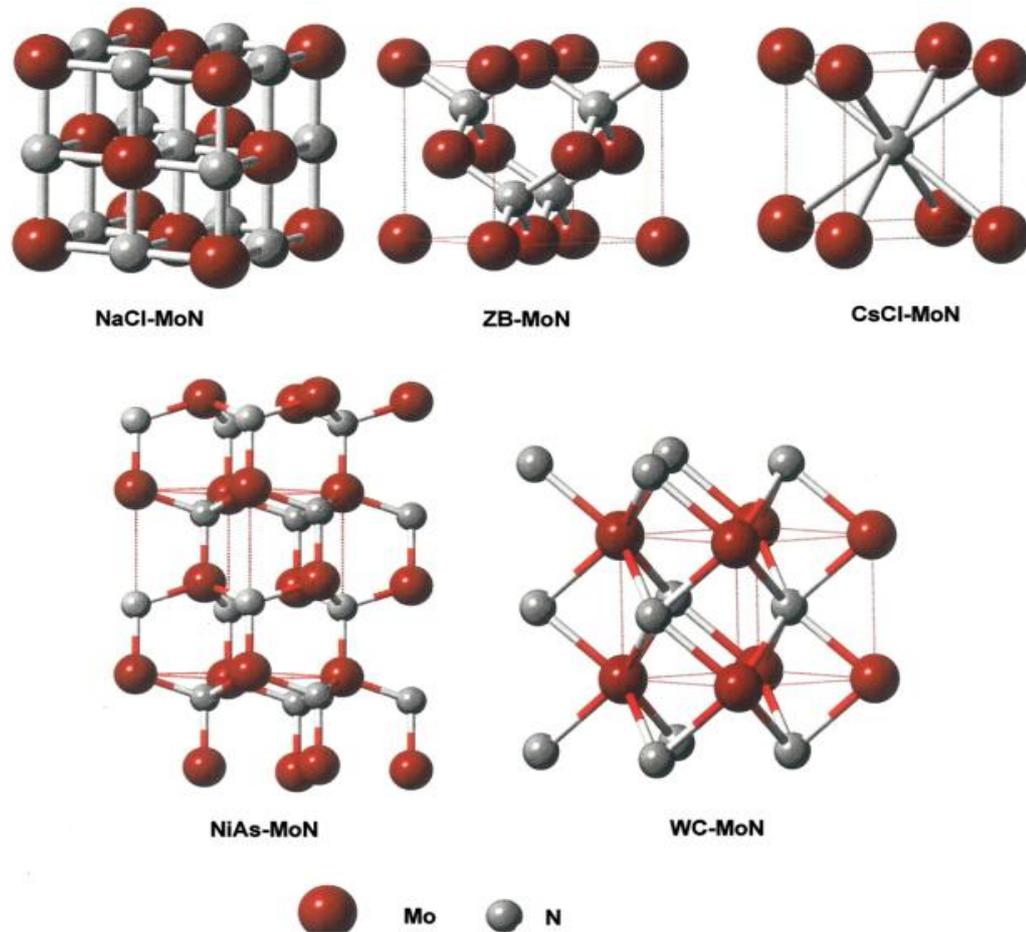


Figure I.5 : Cellule unitaire des différentes phases de nitrure de molybdène.

	NaCl	ZB	CsCl	NiAs	WC	δ -MoN
V_0	24.02	24.59	19.14	20.95	21.29	161.16
a	4.312	4.619	2.678	2.86	2.86	5.738
c				5.625	2.848	5.652
δ	0.457	0.447	0.574	0.526	0.516	
c/a				0.988	1.051	
C_{11}	533	350	698	591	628	537
C_{12}	187	231	111	198	185	170
C_{44}	-70	-118	-110	270	113	258
C_{13}				201	196	228
C_{33}				807	805	720

B_0	350	270	306	354	360	333
B_0'	4.426	4.494	4.675	4.436	4.436	
E	328	156	483	586	484	
G	124	55	195	240	188	
ν	0.25	0.39	0.13	0.25	0.22	
ΔH	-0.52		0.22	-1.28	-1.10	-1.30

Tableau I.3 : Paramètres de réseau calculés a et c (Å), volume cellulaire V (Å³), densité d'électrons de valence ρ (électrons / Å³), rapport c / a, constantes élastiques Cij (GPa), module de masse B_0 (GPa) et sa dérivée B_0' , module de Young E (GPa), module de cisaillement G (GPa) et coefficient du Poisson ν calculés par DFT-GGA.

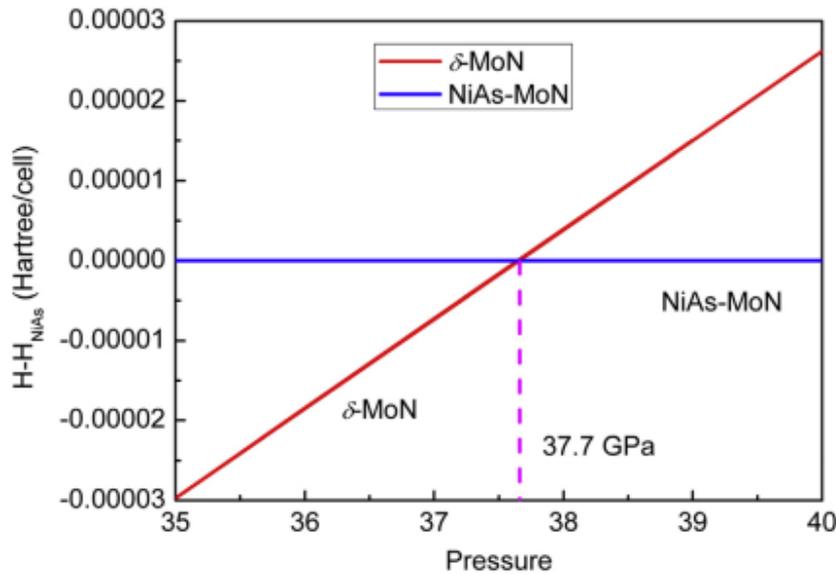


Figure I.6 : Variation de l'enthalpie avec la pression pour le δ -MoN et le NiAs-MoN à T =0K. la transition de phase se produit à 37,7 GPa.

La pression de transition est déterminée par le point d'intersection des variations d'enthalpie avec la pression, et le point d'intersection est où les enthalpies des deux phases différentes sont identiques. De plus, la pression de transition de phase obtenue à partir de la figure (I.6). 37,7 GPa, ce qui correspond bien à la prédiction théorique précédente de la

transition de phase structurelle déplaçable du δ -MoN au NiAs-MoN à environ 50 GPa [25]. Une autre Différente méthode généralement utilisée pour la détermination théorique de la transition de phase structurelle est basée sur l'équation d'états (EOS). D'autre part, Zhao et al. [26] ont obtenu la transition de phase en investissant l'axe compressibilité du MoN. La transition de phase est déterminée par la discontinuité de la compressibilité des axes a et c dans δ -MoN à environ 50 GPa. Parallèlement, la discontinuité de la compressibilité dans les axes a et c du δ -MoN montre que les paramètres de réseau a et c ont une discontinuité si la pression externe appliquée est supérieure à 40 GPa. Des changements sont clairement observés dans les 19 modes actifs Raman actifs [27], et la transition de phase structurelle du δ -MoN au NiAs-MoN est un déplacement de second ordre [28], ce qui peut pas assez élevé pour induire la transition de phase. Par conséquent, la transition de phase structurelle doit encore être vérifiée par d'autres expériences où la pression devrait augmenter et les structures doivent être identifiées avec soin.

I. 5. Les propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques des nitrures de métaux de transition sont étroitement liées au type de liaison chimique existant entre les atomes du métal de transition (TM) et les atomes N [29]. Le nitrure de molybdène est caractérisé par : un faible coefficient de frottement et spécialement à haute température [30] due à la formation de MoO_3 [31], un faible taux d'usure avec une haute dureté et une bonne adhérence au substrat. Urgen [32] a montré que l'augmentation de la pression partielle d'azote transforme le revêtement Mo_2N en MoN riche en azote. La valeur de la dureté des revêtements à basse pression est (32,4 GPa) et elle augmente avec l'augmentation de la teneur en azote (N) dans les revêtements (38,5 GPa). Hazar [33] a déposé le nitrure de molybdène MoN sur la surface d'un piston d'un moteur diesel par la technique arc-PVD et il a trouvé que le revêtement MoN sur le piston diminue l'usure et permet le fonctionnement de la pièce à haute compression. D'autre part, les revêtements de nitrure de molybdène Mo-N sont moins résistants à l'oxydation à cause de la tendance des revêtements à la formation des oxydes entre 350° C et 400° C [34]. Le même comportement a été aussi observé dans le cas des revêtements de nitrure de titane lorsque la température atteint 600°C ou la formation de TiO_2 réduit le coefficient de frottement (phénomène d'autolubrification). Klimaschin et al. [35] ont trouvé que la phase γ - Mo_2N est caractérisée par une haute dureté de 34 GPa. Enfin, il est utile de noter ici que le revêtement de protection à base du nitrure de molybdène obtenu par la

technique PVD est caractérisé par une microstructure de croissance colonnaire, liée aux conditions de dépôts. Cette morphologie particulière de croissance en grains allongés mène à l'apparition d'espaces entre les colonnes (vide) qui permet la diffusion des espèces jusqu'au substrat. C'est pour cette raison qu'il faut contrôler le mode de croissance pour l'adapter aux applications qui nécessitent une résistance physico-chimique comme l'oxydation (attaque chimique).

I.6. Les matériaux ultra durs :

La propriété de dureté est définie d'un point de vue mécanique comme la résistance d'un matériau aux déformations qu'on lui impose. Elle est fortement dépendante de paramètres multiples comme la pression, la température, la microstructure, les impuretés, les défauts, etc., et corrélée à de nombreuses propriétés (ionocité, point de fusion, largeur de bande interdite, énergie de cohésion...) qui permettent une étude indirecte.

Cette dureté peut être déterminée de manière expérimentale par de nombreuses méthodes empiriques simples, mais irréversibles, comme les tests de « scratching » (éraflure : qui raye quoi ?) dont les résultats sont reportés dans l'échelle (historique) de Mohs (tableau I.4), ou d'indentation (tests de Vickers ou de Rockwell, micro-indentation, etc.). Même si ces résultats sont très utiles pour classer les matériaux entre eux, ils restent difficiles à interpréter et sont souvent dépendants de l'échantillon lui-même (forme, pureté, duretés comparées de la pointe d'indentation et du matériau à tester...). De plus, chacune de ces méthodes possède sa propre échelle dont la correspondance avec une autre n'est pas toujours aisée à établir. Notons qu'un matériau est usuellement défini comme ultra-dur si sa dureté dans l'échelle de Vickers est supérieure à 40 GPa.

Minéraux ou matériaux synthétiques	Formule	Mohs	Knoop 100 (GPa)
Talc	Mg ₃ [(OH) ₂ /Si ₄ O ₁₀]	1	
Nitride de bore hexagonal	BN-h		0,15-0,30
Gypse	CaSO ₄ , 2 H ₂ O	2	
Calcite	CaCO ₃	3	
Fluorine	CaF ₂	4	
Apatite	Ca ₅ [(F, OH)/(PO ₄) ₃]	5	
Feldspath	K[AlSi ₃ O ₈]	6	
Quartz	SiO ₂	7	
Topaze	Al ₂ [F ₂ /SiO ₄]	8	
Nitride de silicium β	Si ₃ N ₄ -β		17
Corindon - nitride de titane	Al ₂ O ₃ - TiN	9	21
Carbure de silicium	SiC		26
Nitride de silicium α	Si ₃ N ₄ -α		26-35
Carbure de titane	TiC _x		28
Carbure de bore - diborure de titane	B ₄ C - TiB ₂		30
Sous-oxydes du bore	B _n O		30-59
Stishovite	SiO ₂		33
<i>Nitride de bore cubique</i>	<i>BN-c</i>		<i>45</i>
<i>Diamant</i>	<i>C</i>	<i>10</i>	<i>75-100</i>

Tableau I.4 : Dureté de minéraux et de céramiques selon F. Mohs. Pour les matériaux synthétiques, les valeurs de micro dureté sont données en unités de l'échelle de Knoop. Les valeurs sont présentées comme compilées par R. En italique : les matériaux ultra-durs.

I.7. Référence:

- [1] Toth, L. *Transition Metal Carbides and Nitrides*; Academic Press: New York, NY, USA; London, UK, 1971; pp. 29, 247–261.
- [2] Oyama, S.T. Introduction to the chemistry of transition metal carbides and nitrides. In *The Chemistry of Transition Carbides and Nitrides*; Oyama, S.T., Ed.; Blackie Academic and Professional: London, Glasgow, UK, 1996; pp. 2–10.
- [3] Gubanov, V.A.; Ivanovsky, A.L.; Zhukov, V.P. Electronic structure and interatomic interactions in Transition-metal nitrides. In *Electronic Structure of Refractory Carbides and Nitrides*; Gubanov, V.A., Ivanovsky, A.L., Zhukov, V.P., Eds.; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 1994; pp. 70–75.
- [4] Chen, W.; Jiang, J.Z. Elastic properties and electronic structures of 4d- and 5d- transition metal mononitrides. *J. Alloys Compd.* **2010**, *499*, 243–254.
- [5] C. Metaxa, B. D. Ozsdolay, T. Zorba, K. Paraskevopoulos, D. Gall, and P. Patsalas, *J. Vac. Sci. Technol.*, A *35*, 31501 (2017).
- [6] V. P. Anitha, S. Major, D. Chandrashekharam, and M. Bhatnagar, *Surf. Coat. Technol.* *79*, 50 (1996).
- [7] Y. Shi, S. Long, L. Fang, F. Pan, H. Liao, "Effects of N₂ content and thickness on CrN_x coatings on Mg alloy by the planar DC reactive magnetron sputtering", *Applied Surface Science*, vol. 255, pp. 6515-6524, 2009.
- [8] J. D. Wu, C. Z. Wu, X.X. Zhong, Z.M. Song and M. F. Li, *Surf. Coat. Technol.* *96* (1997), pp. 330-336.
- [9] H. Jehn and P. Ettmayer, *J. less-Common Metals* *58* (1978), pp.85-98.
- [10] K. Inumaru, K. Baba and S. Ymanaka, *Chem. Mater.* *17* (2005) 5935-5940.
- [11] V.P. Anittha, S. Major, D. Chandrashekharn and M. Bhatnagar, *Surf. Coat. Technol.* *79*(1996), pp. 50-54.
- [12] Y.Wang, R.Y.Lin, *Mat. Sci. Eng.B.* *112* (2004) 42-49
- [13] M. Maoujoud, M. Jardinier-Offergeld and F. Bouillon, *Appl. Surf. Sci.* *64* (1993) 81-89.
- [14] H. Kattelus, J. Koskenala, A. Nurmela and A. Niskanen, *Microel. Eng.* *60* (2002) 97-105.
- [15] K. Inumaru, K. Baba and S. Ymanaka, *Chem. Mater.* *17* (2005) 5935-5940.
- [16] C. L. Bull, P. F. McMillan, E. Soignard and K. Leinenweber, *J. Sol. Stat. Chem.* *177* (2004) 1488-1492.
- [17] K. Inumaru, K. Baba and S. Ymanaka, *Chem. Mater.* *17* (2005) 5935-5940.

- [18] K. Inumaru, K. Baba and S. Ymanaka, Chem. Mater. 17 (2005) 5935-5940.
- [19] K. Inumaru, T. Nishikawa, K. Nakamura and S. Yamanaka, Chem. Mater. 20 (2008) 4556-4761.
- [20] B. T. Matthias and J. K. Hulm, Phys. Rev. 87 (1952) 799-806.
- [21] J. M. Vandenberg and B. T. Mattias, 9 (1974) 1085-1090.
- [22] D. Machon, K. Yvon and J. Muller, J. Solid State Commun. 63 (1987) 141-145.
- [23] K. Inumaru, T. Nishikawa, K. Nakamura and S. Yamanaka, Chem. Mater. 20 (2008) 4556-4761.
- [24] R. Hill, Proc. Phys. Soc. Lond. 65 (1952) 350.
- [25] E. Soignard, O. Shebanova, P.F. McMillan, Phys. Rev. B 75 (2007) 014104.
- [26] E. Soignard, O. Shebanova, P.F. McMillan, Phys. Rev. B 75 (2007) 014104.
- [27] E. Zhao, J. Wang, Z. Wu, Phys. Status Solidi (b) 247 (2010) 1207e1213.
- [28] E. Soignard, O. Shebanova, P.F. McMillan, Phys. Rev. B 75 (2007) 014104.
- [29] F. Levy, P. Hones, P. E. Schmid, R. Sanjines, M. Diserens, C. Wiemer, "Electronic states and mechanical properties in transition metal nitrides", Surface and Coatings Technology, vol. 120-121, pp. 284-290, 1999.
- [30] X. Zhu, D. Yue, C. Shang, M. Fan, B. Hou, "Phase composition and tribological performance of molybdenum nitride coatings synthesized by IBAD", Surface and Coatings Technology, vol. 228, pp. S184-S189, 2013.
- [31] R. A. Koshy, M. E. Graham, L. D. Marks, "Synthesis and characterization of CrN=Mo₂N multilayers and phases of Molybdenum nitride", Surface and Coatings Technology, vol. 202, pp. 1123-1128, 2007.
- [32] M. Urgen, O. L. Eryilmaz, A. F. çakir, E. S. Kayali, B. Nilufer, Y. Isik, "Characterization of molybdenum nitride coatings produced by arc-PVD technique", Surface and Coatings Technology, vol. 94-95, pp. 501-506, 1997.
- [33] H. Hazar, "Characterization of MoN coatings for pistons in a diesel engine", materials and Design, vol. 31, pp. 624-627, 2010.
- [34] N. Solak, F. Ustel, M. Urgen, S. Aydin, A. F. Cakir, "Oxidation behavior of molybdenum nitride coatings", Surface and Coatings Technology, vol. 174-175, pp. 713-719, 2003.
- [35] F. Klimashin, N. Koutná, H. Euchner, D. Holec, P. Mayrhofer, "The impact of nitrogen content and vacancies on structure and mechanical properties of Mo–N thin films", J. Appl. Phys. 120 (2016) 185301.

Chapitre II

La dynamique moléculaire

II.1. Introduction :

Le premier article reportant une simulation de dynamique moléculaire a été écrit par Alder et Wainwright en 1957[1]. Le but de cet article était de trouver le diagramme de phase d'un système de sphères dures, et tout particulièrement les phases liquides et solides. Dans un système de sphères dures, les particules interagissent via des collisions instantanées, et se déplacent comme des particules libres entre chaque collision. Le calcul fut lancé sur un UNIVAC et un IBM 704. Trois ans plus tard, J.B.Gibson, A.N. Goland, M. Milgram et G.H. Vineyard du Brookhaven National Laboratory ont utilisés cette méthode pour étudier la dynamique des défauts résultants du phénomène d'irradiation et le travail a été publié sous le titre de 'Dynamics of radiation damage' [2].

La dynamique moléculaire classique est une simulation du mouvement des atomes et des molécules d'un système donné. Cette technique est largement utilisée pour simuler les propriétés des solides, des liquides et des gaz. Elle est utilisée dans l'étude de la diffusion d'éléments dopants pour les matériaux dans l'industrie de la microélectronique. En biologie, elle est employée pour étudier les conformations des macromolécules et la compréhension des mécanismes réactionnels des protéines dans les structures biologiques. Dans les sciences des matériaux, elle est utilisée dans la détermination des propriétés structurales et optiques en particulier dans les verres [3].

Les simulations dites atomistiques telles que la dynamique moléculaire, la méthode de Monte Carlo...etc, sont des méthodes numériques permettant l'étude d'un système à un niveau microscopique, voire atomique. Parmi ces méthodes, on peut distinguer celles utilisant les approches quantiques de celles utilisant les lois de la mécanique classique. Les premières sont très coûteuses en temps de calcul, et malgré le développement constant des algorithmes numériques et de la puissance des ordinateurs, elles restent réservées à la description des systèmes contenant un nombre restreint d'atomes et sur un intervalle de temps relativement court (quelques picosecondes). Par contre, les méthodes basées sur la mécanique classique permettent d'étudier des systèmes assez larges (des systèmes contenant jusqu'à 10^6 atomes) et pour un intervalle de temps qui varie de quelques picosecondes à quelques heures selon les capacités de calcul disponibles [4].

II.2. La dynamique moléculaire :

II.2.1. Définition:

La méthode DM est une méthode de simulation/modélisation physique d'un système à l'échelle atomique via la description du mouvement des atomes et/ou molécules qui le composent. Dans la dynamique moléculaire, l'évolution temporelle d'un ensemble de particules en interaction est obtenue par la résolution numérique des équations classiques du mouvement en utilisant bien sûr un modèle de potentiel pour décrire le plus précisément l'interaction entre ces particules. La précision des résultats obtenus ainsi que les performances de cette méthode donc dépend du choix de ce potentiel.

II.2.2. Principe de base :

La simulation Dynamique Moléculaire (DM) est une simulation numérique qui consiste à calculer l'évolution temporelle des positions r_i et vitesses v_i d'un système composé de N atomes en interaction, en intégrant numériquement les équations de la mécanique classique newtonienne. Elle est basée sur les points suivants :

- Une description classique du mouvement des atomes
- Une description semi-empirique de la structure électronique pour chaque atome i dans le système : $f_i = m_i \ddot{r}_i$.
- Utilisation des lois de la mécanique statistique pour déterminer les variables désirés.

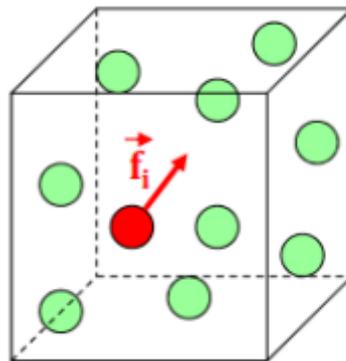


Figure II.1 : La force produite par l'interaction d'un atome avec les atomes voisins.

II.2.3. Equations du mouvement :

Les équations du mouvement à résoudre dépendent des degrés de liberté pris en compte dans l'étude du système. Si tous les degrés de liberté sont pris en considération, on doit résoudre les équations des mouvements des atomes, ces derniers étant considérés comme des masses ponctuelles. Pour un système de N atomes ayant une énergie cinétique K et une

énergie potentielle V , les équations du mouvement d'un atome i peuvent être obtenues à partir des équations suivantes :

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \text{ et } \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (\text{II.1})$$

Dans lesquelles L'Hamiltonien $H(q, p) = K + V$ est une fonction des coordonnées généralisée $q = (q_1, q_2, \dots, q_{3N})$ et de leurs moments conjugués $p = (p_1, p_2, \dots, p_{3N})$.

Si les positions des atomes sont exprimées dans le repère cartésien, les équations (II.1) deviennent les équations du mouvement de Newton :

$$\ddot{r} = \frac{1}{m} F, \quad P = m \dot{r} \quad (\text{II.2})$$

II.2.4. Algorithmes d'intégration :

Dans la méthode de la DM, la résolution des équations du mouvement de Newton [5] se fait de manière discrète en utilisant la méthode des différences finies. Si à un instant donné t les positions, vitesses et accélérations d'une particule sont connues, on peut alors calculer les positions, vitesses et accélérations de cette particule à l'instant $t + \Delta t$, où Δt est le pas d'intégration. Pour réaliser les simulations de dynamique moléculaire, on a donc besoin d'algorithmes qui permettent une telle discrétisation temporelle des équations du mouvement et qui ont les caractéristiques suivantes :

- Ils doivent être rapides et demander un cout informatique le plus faible possible.
- Ils doivent permettre l'utilisation de grands pas d'intégration Δt .
- Ils doivent satisfaire aux lois de conservation de l'énergie et du moment.
- Enfin, ils doivent être sous une forme simple et être facile à programmer.

Il y a plusieurs algorithmes qui peuvent être utilisés pour l'intégration de l'équation du mouvement des différentes particules constituant le système à simuler (eqII.2) et chacun de ces algorithmes a ses avantages et ses inconvénients.

II.2.4.1. Algorithme de Verlet :

Un algorithme souvent utilisé pour résoudre les équations du mouvement du type de l'équation (II.2) est l'algorithme de Verlet [6] sous la forme de vitesse, qui est représenté par les deux équations suivantes :

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{1}{2} a_i(t)\Delta t^2 \quad (\text{II.3})$$

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \frac{1}{2} [a_i(t) + a_i(t + \Delta t)] \quad (\text{II.4})$$

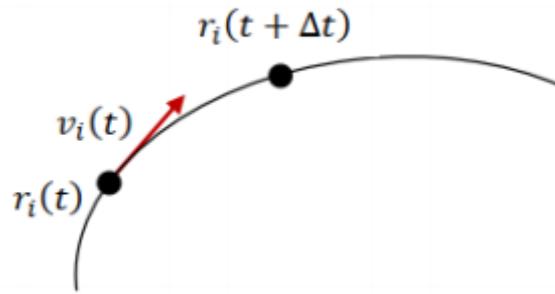


Figure II.2 : les vecteurs ; position et vitesse instantanés des atomes dans la méthode de verlet.

Où les vecteurs \vec{r} , \vec{v} et \vec{a} , et désignent respectivement les positions, vitesses et accélérations des particules.

Avantage :

- Parmi les avantages de cet algorithme nous pouvons citer la simplicité et la réversibilité.
- L'algorithme de Verlet est à la fois simple à programmer et offre une bonne stabilité pour des valeurs de Δt peu élevées (de l'ordre du femto seconde).

Inconvénients :

- Il accorde moins d'importance aux vitesses qu'aux positions.

II.2.4.2.L'Algorithme de Leap-frog [7]:

Elle ressemble beaucoup à la méthode précédente, cependant, les vitesses v_i sont calculées ici pour des intervalles de temps semi-entiers($(i/2 * \Delta t)$) et les positions r_i sont obtenues pour des valeurs de temps entiers($i * \Delta t$).

$$v_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = v_i \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) + a_i(t)\Delta t \quad (\text{II.5})$$

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \Delta t \quad (\text{II.6})$$

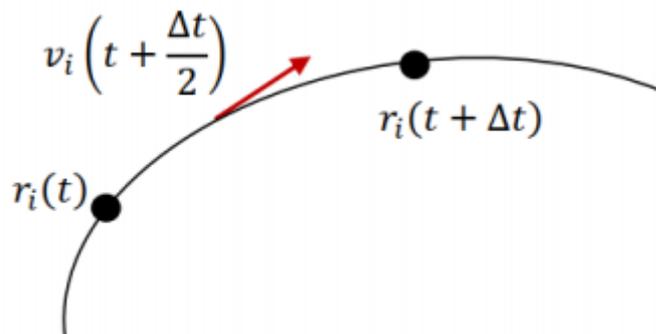


Figure II.3 : Les vecteurs position et vitesse des atomes dans la méthode Leap-frog.