

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE
L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCCEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



LABORATOIRE D'ETUDE ET PREDICTION DES MATERIAUX
UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES

MEMOIRE DE MASTER
EN
PHYSIQUE DE LA MATIERE CONDENSEE ET DES SEMI-CONDUCTEURS

Présenté par :

M^{elle} KHETARI SAMIA

Sur le Thème

***LA CONCEPTION DES NOUVEAUX ANTIPEROVSKITES DE
TYPE AXM₃ (X : N, C) EN UTILISANT LES TECHNIQUES DE
DATAMINING***

Soutenu le : 18 / 06 / 2019 devant la commission d'examen :

Pr. Z.BEDRANE	Président	Université de Tlemcen
Dr. B.RERBAL	Examineur	Université de Tlemcen
Dr. F.SAIDI	Encadreur	ESG2E, Oran

Année Universitaire 2018 -2019

Remerciements

Je remercie en premier lieu **ALLAH** le tout puissant qui nous a dotées de la merveilleuse faculté de raisonnement, de m'avoir donnée le courage et la volonté de mener à terme le présent travail.

Cette thèse a été réalisée au sein du laboratoire de recherche d'Etudes et Prédiction des Matériaux (**LEPM**) affilié à l'Unité de Recherche des Matériaux et des Energies Renouvelables (**URMER**) de la faculté des sciences sous la direction de M^{elle} **SAIDI FATIHA** Maître de conférence (classe A) à l'Université d'Oran. Je lui exprime particulièrement toutes mes reconnaissances pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa constante disponibilité, et pour avoir dirigé ce mémoire, pour son suivi permanent, ses conseils judicieux et le soutien constant qu'elle m'a prodigué au cours de l'élaboration de ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements à madame **Z.BEDRANE**, Professeur à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté de présider le Jury de cette thèse.

Je remercie sincèrement monsieur **B.RERBAL**, Maitres de conférences (classe B) à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté de faire partie du jury.

Mes derniers remerciements vont à tous les étudiants du master sans oublier les membres du laboratoire (**LEPM**).

Dédicaces

Avec une Grande satisfaction et cœur ouvert, je dédie ce travail aux

être les plus chers aux monde mes parents : Pour tous leurs

sacrifices, leurs soutiens, Leurs encouragements et leurs amours qui

ont été la raison de ma réussite.

A mes frères et mes cousines

A toute mes familles petites et grandes

Je ne pourrais pas oublier mes amis qui me sont chères

Table des matières

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1.Introduction.....	5
I.2.Présentation des composée Antiperovskites.....	7
I.3.Antiperovskites types AXM ₃ à base de carbure et de nitrure.....	9
I.4.Structure cristalline.....	11
I.4.1.Structure cubique.....	11
I.4.2.Structure orthorhombique.....	12
I.4.3.Structure hexagonale.....	13
I.5.Les propriétés des Anti pérovskites.....	15
I.5.1.Les propriétés magnétiques.....	15
I.5.2.Les propriétés électroniques.....	15
I.5.3.Les propriétés mécaniques.....	16
I.6.Domaine d'application des Antiperovskites.....	17
I.6.1.Application en supraconductivité.....	18
I.6.2.Les revêtements durs.....	19
I.7.Références.....	21

Chapitre II : Les techniques d'exploitation des données

II.1.Introduction.....	25
II.2.Principe.....	26
III.3.Les algorithmes.....	27
II.3.1.Les méthodes non-supervisées.....	27
II.3.2.Les méthodes supervisées.....	27
II.3.3.Les méthodes de réduction de données.....	27

II.4.Les techniques du Datamining.....	28
II.4.1.Les techniques descriptives.....	28
II.4.2.Les techniques prédictives.....	28
II.5.L'Analyse En Composantes Principale	29
II.5.1.Introduction.....	29
II.5.2.Principe.....	30
II.5.3.Identification du modèle ACP.....	31
II.5.4.Conclusion.....	34
II.6.La méthode des moindres carrés partiel(PLS).....	34
II.6.1.Introduction.....	34
II.6.2.Intérêt de la régression PLS.....	35
II.6.3.Principe.....	35
II.6.4.Interprétation du modèle PLS.....	36
II.6.5.Conclusion.....	37
II.7.Références.....	38

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1.Introduction.....	40
III.2.Bases de données.....	40
III.3.Techniques de calculs.....	44
III.3.1.L'analyse en composantes principales (ACP).....	44
III.3.1.1.Etude des propriétés structurales.....	44
III.3.1.2.Etude des propriétés mécaniques.....	49
III.3.2.Le modèle PLS (Partial Least Square).....	59
III.3.2.1.Mesures de l'importance de variables.....	59
III.3.2.2.Paramètres et équations du modèle.....	61
III.3.2.3.Les résidus et prédictions.....	63
III.4.Références.....	75
Conclusion générale.....	76

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure [1.1]	La pérovskite.....	5
Figure [1.2]	Structure pérovskite ABX_3	6
Figure [1.3]	Cellule d'Antiperovskites cubique.....	7
Figure [1.4]	(a)Manganites pérovskites $RMnO_3$, (b) Antiperovskites AXM_3	8
Figure [1.5]	L'Antiperovskite $SnOSr_3$	8
Figure [I .6]	Structure cristalline des Antiperovskites $ACNi_3$ (A=Al, Ga, In, Zn, Cd).....	10
Figure [I .7]	Structure Antiperovskite cubique simple de $GeNCa_3$ et $GaNNi_3$	12
Figure [I .8]	Structure Antiperovskite orthorhombique de $PNCa_3$	13
Figure [I .9]	Structure Antiperovskite hexagonale des Antiperovskites $SbNBa_3$ et $BiNBa_3$	14
Figure [I .10]	Les batteries lithium.....	17
Figure [I .11]	La caractérisation de la transition supraconductrice dans $MgCNi_3$ par la mesure de la chaleur spécifique.....	18
Figure [I .12]	Type de structure de revêtements.....	20

Chapitre II : Les techniques d'exploitation des données

Figure [II.1]	Le processus de Datamining.....	26
Figure [II.2]	Choix d'origine.....	30
Figure [II. 3]	Déroulement d'une analyse en composantes principales. (a) Distribution d'entrée. (b) Centrage et réduction de cette distribution. (c) Les deux axes principaux, correspondant aux vecteurs propres de la matrice de covariance de la distribution	32

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure [III.1]	Graphe des observations pour les Antiperovskites à base de nitrures et carbures	45
Figure [III.2]	Graphe des observations pour les Antiperovskites à base de nitrures.....	46
Figure [III.3]	Graphe des observations pour les Antiperovskites à base de carbures.....	47

Figure [III.4]	Graphe des variables pour les carbures et nitrures correspondant à l'observation, chaque point correspond à une propriété.....	48
Figure [III.5]	Graphe des observations pour les Antiperovskites à base de nitrures.....	50
Figure [III.6]	Graphe des observations pour les Antiperovskites à base de carbures.....	51
Figure [III.7]	Graphe des variables pour les nitrures correspondant à l'observation, chaque point correspond à une propriété.....	52
Figure [III.8]	Graphe des variables pour les carbures correspondant à l'observation, chaque point correspond à une propriété	53
Figure [III.9]	Graphe superposant les échantillons et les propriétés (nitrures).....	55
Figure [III.10]	Graphe superposant les échantillons et les propriétés (carbures).....	55
Figure [III.11]	Variation du B en fonction de G (nitrures).....	56
Figure [III.12]	Variation du B en fonction de G (carbures).....	57
Figure [III.13]	Variation du C ₁₂ -C ₄₄ en fonction de B/G (nitrures).....	58
Figure [III.14]	Variation du C ₁₂ -C ₄₄ en fonction de B/G (carbures).....	58
Figure [III.15]	VIP pour les deux premières composantes pour les nitrures et carbures respectivement.....	60
Figure [III.16]	Graphe des résidus et prédictions des nitrures et carbures correspond au variable a	64
Figure [III.17]	Graphe des résidus et prédictions des nitrures et carbures correspond au variable C ₁₁	66
Figure [III.18]	Graphe des résidus et prédictions des nitrures et carbures correspond au variable C ₁₂	67
Figure [III.19]	Graphe des résidus et prédictions des nitrures et carbures correspond au variable C ₄₄	69
Figure [III.20]	Graphe des résidus et prédictions des nitrures et carbures correspond au variable B.....	70
Figure [III.21]	Graphe des résidus et prédictions des nitrures et carbures correspond au variable G.....	71
Figure [III.22]	Graphe des résidus et prédictions des nitrures et carbures correspond au variable C ₁₂ -C ₄₄	72
Figure [III.23]	Graphe des résidus et prédictions des nitrures et carbures correspond au variable B/G.....	73

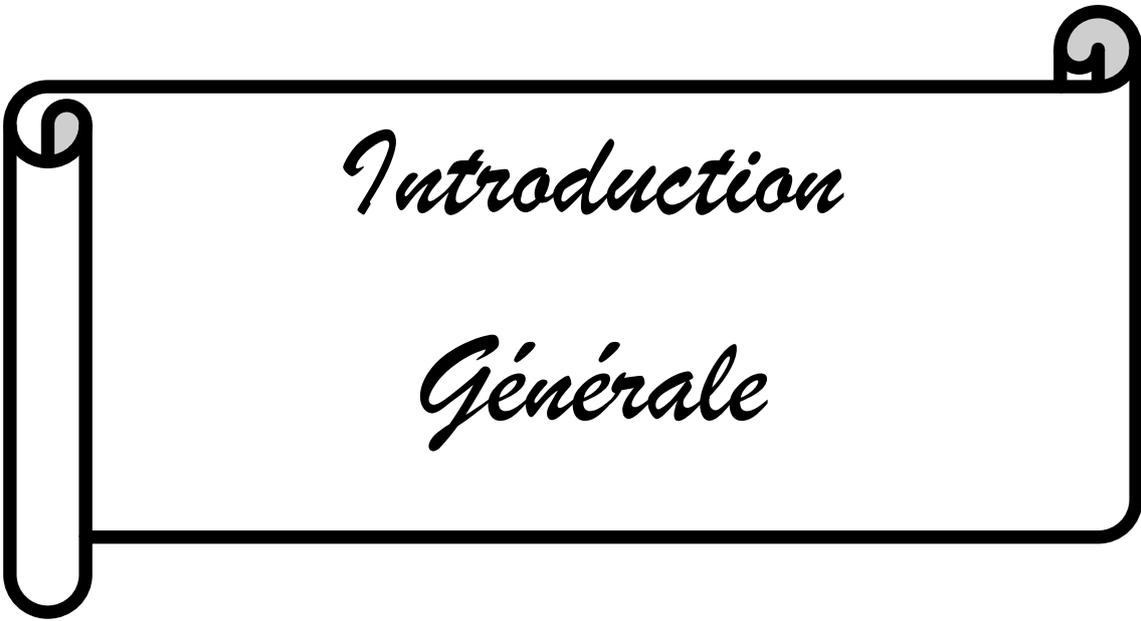
Liste des tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau [I.1]	Quelques exemples des Antiperovskites de structure cubique simple....	12
Tableau [I.2]	Les paramètres de la structure hexagonale des Antiperovskites $SbNBa_3$ et $BiNBa_3$	14
Tableau [I.3]	Quelques propriétés magnétiques des quelques Anti pérovskites.....	15

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau [III.1]	Le paramètre de maille et les rayons atomiques des Antiperovskites à base de carbures et nitrures.....	40
Tableau [III.2]	Propriétés mécaniques des Antiperovskites à base de nitrures.....	42
Tableau [III.3]	Propriétés mécaniques des Antiperovskites à base de carbures.....	43
Tableau [III.4]	Matrice de corrélations des Antiperovskites à base de nitrures.....	49
Tableau [III.5]	Matrice de corrélations des Antiperovskites à base de carbures.....	49
Tableau [III.6]	Cosinus carrés des variables (Antiperovskites à base de nitrures).....	54
Tableau [III.7]	Cosinus carrés des variables (Antiperovskites à base de carbures).....	54
Tableau [III.8]	Tableau des paramètres de maille prédis.....	62



Introduction

Générale

La science des matériaux repose sur la relation entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent (métaux, polymères, semi conducteurs, céramiques, composites, etc.). Elle est au cœur de beaucoup des grandes révolutions techniques. Particulièrement depuis un siècle : électronique (ordinateurs, lecteurs de CD et DVD, etc.), automobile (moteurs, carrosserie, phares, etc.), aéronautique, énergies renouvelables (panneaux solaires...), nanosciences, nanotechnologies, etc.

Habituellement, La physique est fortement corrélée aux avancées technologiques qui ont lieu dans les domaines de la micro et nanoélectronique. La bonne connaissance des propriétés des matériaux est cruciale, d'une part pour le contrôle de la fabrication des dispositifs électroniques, et d'autre part pour la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés intéressantes.

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques et/ou chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quels que soient les domaines d'applications considérés (micro-électronique, énergie, etc.). Un des meilleurs exemples que l'on puisse donner est la recherche de matériaux dits "ultra-durs". Ces matériaux, essentiellement à l'heure actuelle le diamant et le nitrure de bore cubique. [1, 2]

Les matériaux de type pérovskite font l'objet de nombreuses études. Ces composés attirent l'intérêt de chimistes et physiciens du solide à cause de leurs propriétés physiques remarquables fréquemment rencontrés (supraconductivité à haute température, piézoélectricité, magnétorésistance géante, pouvoir thermoélectrique important). D'autre part, ces matériaux peuvent être de bon conducteurs mixtes (conduction électronique et par ions oxydes), d'où des applications potentielles en tant qu'électrode pour piles à combustibles ou comme membrane pour la séparation de l'oxygène.

Une structure identique à la structure pérovskite est également trouvée dans quelques matériaux et alliages de compositions AXM_3 , où A et M sont habituellement des atomes métalliques et X est un anion ou un élément représentatif (C, N, B, O,...). Ces phases sont appelées les Antiperovskites (ou pérovskites-inverses). Ces composés sont devenus des sujets de recherches théorique et expérimental très importants en raison de leur propriétés physiques

Introduction Générale

ce qui les rend utiles pour des plusieurs applications comme outils de coupe et les revêtements durs.

Au cours des dernières années, les structures Antipérovskites à base de carbone et d'azote sont devenues l'un des domaines privilégiés de la recherche sur les matériaux car elles présentent diverses propriétés physiques excitantes tant sur le plan académique que technologique, notamment en tant que nouveaux supraconducteurs.

Les nitrures et carbures d'Antipérovskite cubiques constituent une branche relativement inconnue de la famille des pérovskites. Ainsi, il existe assez peu d'études sur leur liaison électronique et chimique. Le mécanisme fondamental de la liaison chimique dans des directions cristallines spécifiques conduisant à certains phénomènes macroscopiques comme une conductivité élevée et une élasticité ou une rigidité doit être mieux compris. La connaissance détaillée des corrélations entre les différentes propriétés fondamentales intrinsèques (telles que le rayon atomique) des atomes constitutifs à l'intérieur de la pérovskite inverse est la clé de cette compréhension. En outre, il est important de comparer les propriétés physiques fondamentales (telles que le paramètre de réseau ou le module de compressibilité), pour comprendre comment les différences conduisent à des propriétés physiques spécifiques. Les chercheurs tentent de concevoir et de synthétiser une nouvelle Antipérovskite cubique utilisée comme matériau tampon. Évidemment, si de nouveaux composés d'Antipérovskite cubiques et leurs constantes de réseau et leur module de compressibilité peuvent être prédits, il est utile de concevoir un nouveau substrat de matériaux tampons pour la structure cubique de pérovskite inverse.

En général, la constante de réseau peut être mesurée en utilisant des techniques de diffraction de rayons X, aux électrons ou aux neutrons. Cependant, il s'agit généralement d'un processus compliqué, difficile et long. Parfois, il est très difficile, ou impossible, de préparer la forme de monocristaux de taille et de qualité suffisante pour les études classiques de diffraction des rayons X sur un monocristal. Les progrès dans les techniques de calcul de haute performance permettent aux scientifiques de calculer la constante de réseau basée sur la mécanique quantique du premier principe, mais il reste un travail de calcul qui peut ne pas être à la portée des majorités, en raison du manque de ressources informatiques [3-4].

Par conséquent, une prédiction d'un modèle robuste de paramètre de réseau et de module de compressibilité dans la pérovskite inverse cubique AXM_3 sur la base du rayon atomique des différentes espèces est cruciale.

Introduction Générale

Ce travail a pour but de concevoir des nouveaux Antiperovskites à base de carbures et nitrures utilisés comme des revêtements ultra durs.

La conception de nouveaux revêtements nécessite un choix raisonnable de combinaisons de matériaux. De ce fait, plusieurs aspects dans la sélection de matériaux pour concevoir des revêtements durs et super durs ont été étudiés. Les matériaux super durs sont des matériaux dont la dureté de Vickers, HV, excède 40 GPa. La recherche des matériaux super durs est guidée par la curiosité scientifique des chercheurs d'explorer les possibilités de synthétiser de nouveaux matériaux dont la dureté pourrait approcher ou même excéder celle du diamant. Dans la plupart des applications d'usinage, la dureté est l'une des propriétés recherchée entre la résistance à l'oxydation, la stabilité chimique, un faible coefficient de frottement contre le matériau à usiner, une haute adhérence, une compatibilité avec le substrat et une faible conductivité thermique [5- 6].

En effet, dans la conception de matériaux, non seulement la création de données par le calcul ou l'expérience est importante, mais la façon d'analyser ces données de manière efficace et complète est également nécessaire. Certains des défis dans la conception de nouveaux matériaux comprennent la difficulté d'analyser de grandes quantités de données, la compréhension des corrélations et tendances entre les différentes propriétés, et l'utilisation de ces corrélations pour concevoir un matériau avec des propriétés désirées.

Dans ce mémoire, nous avons utilisé les techniques de Datamining tels que l'analyse en composante principale (ACP), et la régression PLS en un outil de prédiction de nouveaux matériaux avec des propriétés désirées, et ceci en exploitant les données déjà existantes tant sur le plan expérimental que théorique.

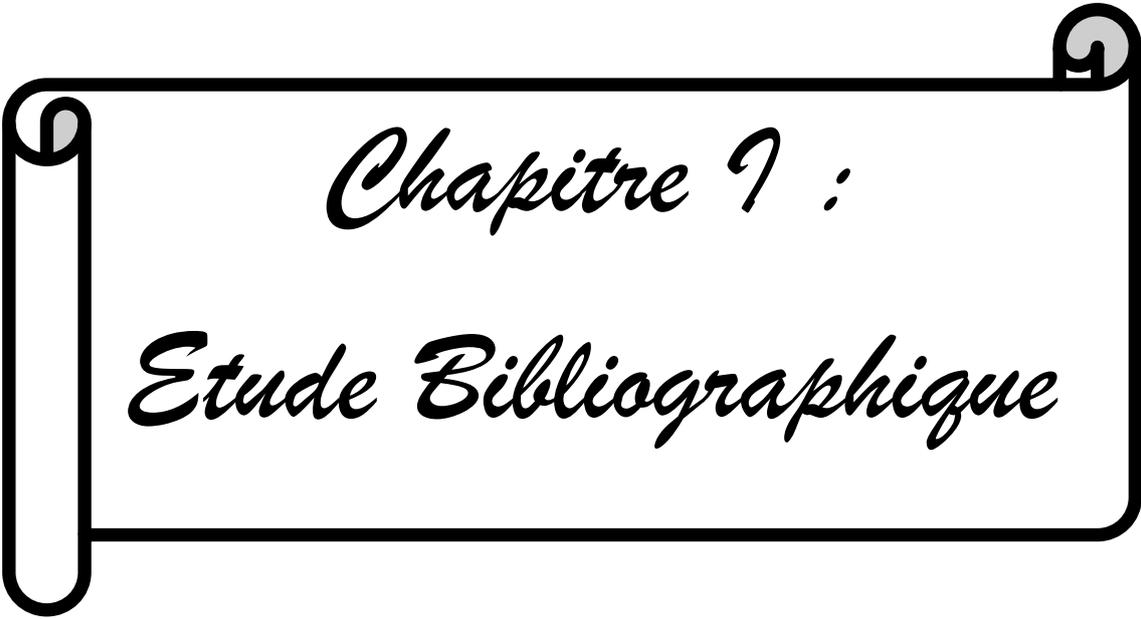
Le manuscrit de cette thèse est divisé en trois grands chapitres :

- Le premier chapitre donne une synthèse bibliographique sur les notions générales des Antiperovskites, leur structure cristalline, leurs propriétés, et un aperçu sur leurs applications.
- Le deuxième chapitre présentera les deux techniques du Datamining, l'analyse en composantes principales (ACP) et la régression PLS (Partial Least Square). Un aperçu sur l'historique, le développement et le principe de ces méthodes est présenté.

- Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats liés au développement de nouvelles approches du Datamining, l'Analyse en composantes principales (ACP) et la régression (PLS), des techniques informatiques qui ont été appliquées sur des Antiperovskites à base de nitrures et carbures pour prédire de nouveaux matériaux ou revêtements ultra dur.

Références

- [1] L. Vel, G. Demazeau, J. Etourneau, Mater. Sci. Eng. B 10 (1991) 149.
- [2] B.P. Singh, Mater. Res. Bull. 21 (1986) 85.
- [3] V.V. Bannikov, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, Comp. Mat. Sci. 49(2010)457.
- [4] B.V. Beznosikov, J.Struct.Chem. 44(2003)885.
- [5] M. Schedler, Hartmetall für den Praktiker (VDI, Dusseldorf, 1988).
- [6] Metals handbook, 10 Th Ed. Edited by Davids JR, Allen P, Lampman SR et al., (ASM International, Metals Park, OH, 1990).



Chapitre 9 :

Etude Bibliographique

I.1. Introduction

À l'origine, la pérovskite est un minéral composé d'oxyde de calcium et de titane de formule CaTiO_3 . Il fut découvert par Gustav Rose en 1938 dans les Montagnes d'Oural, Russie, qui le nomma pérovskite en hommage au minéraliste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski. Le nom de pérovskite a ensuite été étendu à l'ensemble des oxydes de formule générale ABO_3 présentant la même structure [1].

Actuellement le nom pérovskite est employé communément pour nommer un groupe spécifique de matériaux ternaire de formule générale ABX_3 , où A dénote un cation de taille relativement grande et de charge basse comme les terres rares, les alcalinoterreux ou les métaux alcalins, B est un cation de petite taille, généralement un métal de transition, et X est plus souvent un anion simple comme l'oxygène, l'halogène et l'hydrogène.

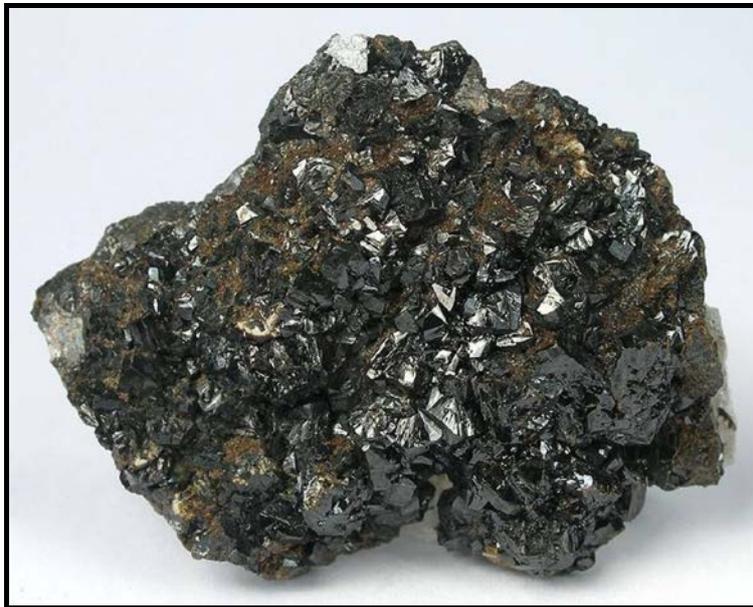


Figure [I.1]: La pérovskite [2]

De nombreux matériaux adoptent une structure de type pérovskite avec la formule ABX_3 , où A et B sont des cations, tandis que X est un anion. Les atomes X forment une symétrie de douze au centre des bords de la cellule unitaire, un atome A au centre et des atomes B aux coins de la cellule unitaire. Généralement, les atomes X font une coordination octaédrique aux centres des faces de la cellule unitaire, des atomes A aux coins et de l'atome B au centre [3], [Figure I.2].

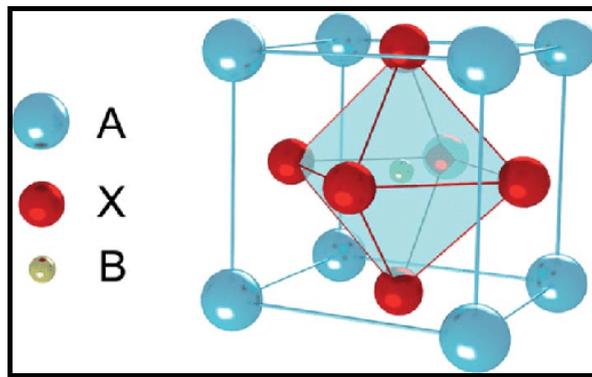


Figure [I.2] : Structure pérovskite ABX_3 [4]

Une structure identique à la structure pérovskite est également trouvée dans quelques matériaux et alliages de compositions AXM_3 sont appelées les Antiperovskites (ou pérovskites-inverses).

En générale, l'étude des Antiperovskites est devenue un axe de recherche attirant et croissant . Ces composés sont technologiquement très importants en raison de leur grande stabilité et dureté, ce qui les rend utiles pour les environnements à haute température et pour les applications comme outils de coupe et les revêtements durs. Les propriétés remarquables des Antiperovskites et ses diverses applications technologiques font des Antiperovskites un domaine de recherche vivant, fertile et attirant des chercheurs chimistes et physiciens.

Les composés Antiperovskites constituent une classe importante de matériaux, car ils présentent des propriétés physiques intéressantes et utiles que l'on ne retrouve pas dans les matériaux à base de pérovskite. La famille des matériaux Antiperovskites présente également différentes possibilités de combinaisons chimiques, comme dans le cas des pérovskites.

I.2. Présentation des composées Antiperovskites

Les Antiperovskites (ou pérovskites inverses) sont un type de structure cristalline semblable à la structure de pérovskite de formule générale AXM_3 , où A et B sont habituellement des atomes métalliques et X est un anion ou un élément représentatif (C, N, B, O,...).

La principale différence est que les positions des constituants du cation et anion sont inversé. Contrairement à la pérovskite, les composés Antiperovskites se composent de deux types d'anions coordonnés avec un type de cation.

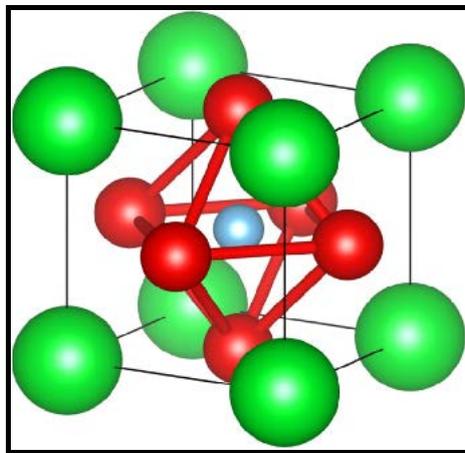


Figure [I.3] : Cellule d'Antipérovskite cubique. Les atomes verts(A) au coin et atome bleu(X) au centre du corps sont des anions alors que les atomes rouges(M) au centre de faces sont des cations [5]

Dans cette structure, l'atome métallique **M** occupe la position de l'anion de la structure idéale de pérovskite, alors que les atomes **X** occupent les positions octaédriques XM_6 et les atomes **A** occupent les sommets du cube. Cette situation se présente si les cations **M** et **A** sont de tailles relativement proches et le cation **M** est suffisamment petit.

Parmi les Antiperovskites, les composés à base de Mn [figure I.4] de formule générale $AXMn_3$ (A: éléments métalliques ou semi-conducteurs, X: C ou N) constituent un groupe important de matériaux magnétiques avec une grande variété de structures magnétiques [6].

La figure [I.4] présente un exemple du Pérovskite manganites $RMnO_3$ et Antipérovskite $AXMn_3$.

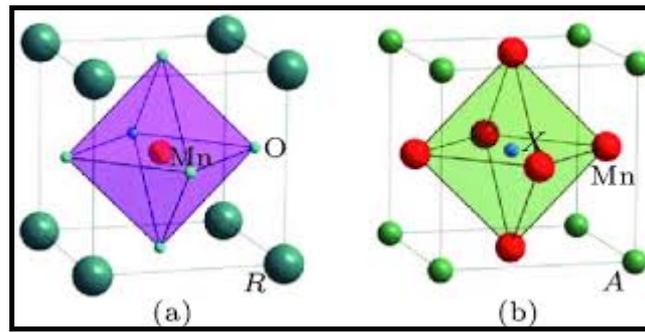


Figure [I.4]: (a) Manganites pérovskites RMnO_3 (R: terres rares ou éléments alcalins).

(b) Antipérovskite AXMn_3 (A: éléments métalliques ou semi-conducteurs, X: C ou N).

Notez que l'atome de Mn est situé au centre de l'octaèdre MnO_6 dans RMnO_3 , mais aux coins de l'octaèdre MnX_6 dans AXMn_3 [7]

Contrairement aux pérovskites (RMnO_3), les composés AXMn_3 se comportent comme des métaux: ils possèdent une conductivité métallique, une bonne conductivité thermique et de bonnes propriétés mécaniques. [19,29] En outre, les composés Antipérovskites AXMn_3 sont des constituants non toxiques et constituent le marché. Ces avantages sont favorables aux applications potentielles de AXMn_3 dans des domaines pertinents où des caractéristiques métalliques (par exemple, une conductivité électrique ou thermique élevée, une rigidité élevée, etc.) seraient souhaitables. [7]

Par conséquent les composés Antipérovskites présentent une variété de propriétés physico-chimiques intéressantes, allant des isolants à grand gap comme dans le cas des Antipérovskites à base d'oxygène AOM_3 (avec M un alcalino-terreux : Ca, Sr, Ba et A un élément de la colonne IV : Si, Ge, Sn, Pb). La figure [I.5] présente un exemple d'Antipérovskite à base d'oxygène SnOSr_3

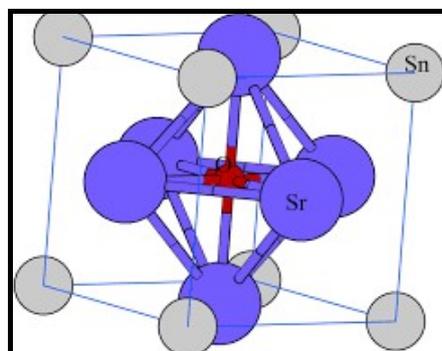


Figure [I.5] : l'Antipérovskite SnOSr_3 [8]

Chap. I : Etude bibliographique

Aux semi-conducteurs comme dans les Antiperovskites à base d'azote ANM_3 (avec M : Mg, Ca, Sr, Ba et A élément de la colonne V : P, AS, Sb, Bi) aux métaux comme dans le cas de ANM_3 avec M un terre rare où alcalino-terreux et A élément de la colonne III et IV, et aussi aux supraconducteurs comme dans le $MgCNi_3$. [9]

Cependant, les Antiperovskites à base de bore ont fait l'objet aussi de nombreux travaux de recherche expérimentaux et théoriques pendant les dernières années. De l'autre côté, les Antiperovskites AXM_3 avec M est un des métaux alcalino-terreux (Mg, Ca, Sr et Ba) ou un métal de terres rares, A sont des éléments de groupe d'orbital p et X est un non-métal C, N ou O, ont attiré beaucoup d'attentions des chercheurs physiciens et chimistes. [9]

Par conséquent, en raison d'importance de leur technologie, les Antiperovskites à base de carbones et nitrures ont reçu beaucoup d'attention et plusieurs d'entre eux ont été étudiés théoriquement et expérimentalement. Ils présentent des propriétés mécaniques et magnétiques très intéressantes.

I.3. Antiperovskites types AXM_3 à base de carbure et de nitrure

Les carbures et les nitrures ternaires avec une structure Antipérovskite de formule générale AXM_3 , où A et M sont des métaux et X=C, N, possèdent des propriétés physiques remarquables dépendant de leur composition chimique. [10-15]

Ces composés se cristallisent dans une structure cubique Antipérovskite (A: au coin de cube ; X: au centre du corps; M: position des faces centrés).

Par exemple, Les composés $A^{II, III}CNi_3$ cristallisent dans le groupe spatial cubique $Pm\bar{3}m$ (numéro 221 dans les tables internationales de cristallographie) et appartiennent à la classe de matériaux appelés Antiperovskites [Figure I.6]. Les atomes A occupent les sommets de la maille cubique, le carbone se trouve au centre de la maille et les atomes de nickel sont situés aux centres des faces de la maille. Les positions atomiques de Wyckoff sont : A : 1a (0, 0, 0); C : 1b (1/2, 1/2, 1/2); Ni : 3c (1/2, 1/2, 0). Ainsi, dans la maille unitaire, l'atome C est entouré par six atomes Ni pour former une cage octaédrique engendrant un réseau tridimensionnel d'octaèdres Ni_6 . [16]

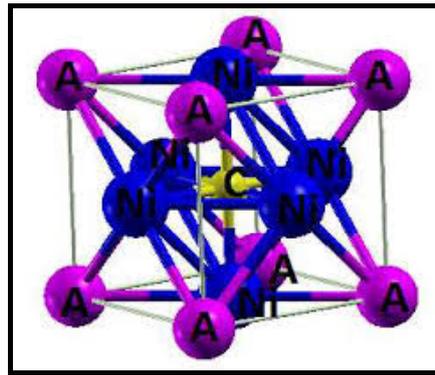


Figure [I.6]: Structure cristalline des Antiperovskites ACNi₃ (A= Al, Ga, In, Zn, Cd)
[16]

Les études de la famille des carbures riches en Ni ont été étudiées théoriquement et expérimentalement. Ces dernières années, les recherches sur certains nouveaux nitrures de type Antiperovskite ont suscité un large intérêt, ainsi que des applications de biocapteurs dans l'industrie de la bioélectronique. [17]

Cependant, les travaux sur les propriétés mécaniques et thermodynamiques des Antiperovskites ACNi₃ disponibles dans la littérature sont peu nombreux. Généralement, les études sur AlCNi₃, GaCNi₃ et InCNi₃ ont principalement porté sur les propriétés électroniques [18, 19, 20, 21-25]. Mis à part l'étude expérimentale de certaines propriétés thermodynamiques de GaCNi₃ faite par Tong et coll. [26] et l'étude théorique de certaines propriétés élastiques d'InCNi₃ effectuée par I.R. Shein et A.L. Ivanovskii. [18]

Récemment, les Antiperovskites à base de carbone et d'azote présentent d'autres propriétés très intéressantes par exemples, GaCMn₃ présente une magnéto-résistance géante. CuNMn₃ a un coefficient de résistance thermique, à température ambiante, presque nul ZnNNi₃, CdNNi₃, InNNi₃, CdNCo₃ et InNCo₃ sont des métaux à température ambiante, avec un comportement de liquide de Fermi en dessous de 70 K pour InNNi₃ et InNCo₃ et en-dessous de 50 K pour CdNNi₃ et CdNCo₃. AsNMg₃ et SbNMg₃ sont des semi-conducteurs. MgCNi₃ et ZnNNi₃ sont des supraconducteurs. De nombreux travaux ont été consacrés aux carbures et nitrures ternaires AXM₃ (X=C, N) afin de clarifier les mécanismes de leurs comportements physiques, d'une part, et d'élaborer de nouveaux composés avec des propriétés particulières, d'autre part. [16]

De l'autre côté, Les Antiperovskites à base de carbone et d'azote présentent aussi des propriétés mécaniques et magnétiques très intéressantes, comme les composés $AC(Mn, Fe)_3$ avec $A = Al, Ga, In, Ge$ et les métaux-d, et quelques nitrures (exemple : $GaN Mn_3$ et $SnN Fe_3$) sont des aimants présentant un comportement ferromagnétique, antiferromagnétique, ou encore un arrangement magnétique plus complexe et subissant un changement de phase magnétique sous l'effet de la température [27-33].

En effet, les Antiperovskites à base d'azote AXM_3 avec A représente les éléments de la colonne IV et V du tableau périodique ($A \equiv Sn, Ge, Pb ; P, As, Sb$ et Bi) et M représente les alcalino-terreux Mg, Ca, Sr et Ba . Ces matériaux possèdent une grande variété de propriétés structurales et électroniques variant d'un matériau à autre selon la combinaison chimique utilisée. Les composés $SbNCa_3, BiNCa_3, SbNSr_3, BiNSr_3$ se cristallisent dans la structure cubique Antipérovskite simple et possèdent un comportement électronique semi-conducteur. [9]

I.4. Structure cristalline

Comme nous l'avons signalé précédemment, Le réseau cristallin d'une structure Antipérovskite est le même que celui de la structure pérovskite, mais les positions des anions et des cations sont commutées.

Semblable à la structure pérovskite, la plupart des composés Antiperovskites s'écartent de la structure cubique idéale et forment des phases orthorhombique et hexagonal.

I.4.1. Structure cubique

Les Antiperovskites à base de carbure $ACNi_3$ ($A = Al, Ga, In, Zn, Cd$) et les Antiperovskites à base d'azote $GeNCa_3, SnNCa_3$ et $PbNCa_3$, adoptent la structure Antipérovskite cubique simple (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, numéro 221) décrite par $a=b=c$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. La maille élémentaire de cette structure contient une seule molécule. Dans cette structure, les atomes de Ca et Ni occupent les milieux des faces du cube $[(0.5 \ 0.5 \ 0), (0 \ 0.5 \ 0.5), (0.5 \ 0 \ 0.5)]$, l'atome de l'azote et le carbone sont positionnées au centre de cube $(0.5 \ 0.5 \ 0.5)$ possède la coordinance 6 ; (NCa_6, NNi_6) et les atomes $Ge/Sn/Pb$ et $Al/Ga/In/Zn/Cd$ occupent les sommets $(0, 0, 0)$. La figure présente la structure de $GeNCa_3$ et $GaCNi_3$, des prototypes de la structure Antipérovskite cubique simple.

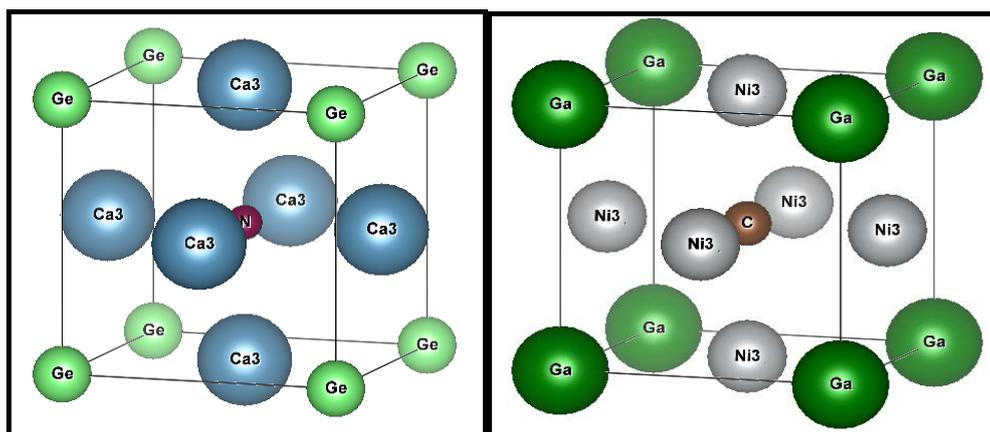


Figure [I.7] : Structure Antipérovskite cubique simple de GeNCa_3 et GaCNi_3

Le tableau ci-dessus présente quelques exemples des Antiperovskites de structure cubique simple :

Tableau [I.1] : quelques exemples des Antiperovskites de structure cubique simple

La structure cubique simple	
Les Antiperovskites	Les paramètres ($a=b=c$ (Å))
GeNCa_3	4.757 [9]
GaCNi_3	3.702[16]
PbNCa_3	4.955[9]
SnNCa_3	4.946[16]

I.4.2. Structure orthorhombique

En effet, contrairement à SbNCa_3 et BiNCa_3 qui sont stables sous conditions normale de pression et de température dans la structure Antiperovskites cubique simple, les deux composés PNCa_3 et AsNCa_3 , comme ont montré Chern et al [34,35], adoptent la structure Antipérovskite orthorhombique (groupe d'espace Pbnm , #62). Cette dernière est distordue de la structure Antipérovskite cubique (Pm-3m) en raison de la petite taille des atomes pnictogènes P et As [34]. Chern et ces collègues ont annoncé qu'un changement de phase de

la structure orthorhombique vers la structure cubique se produit pour les deux Antiperovskites PNCa_3 et AsNCa_3 sous l'effet de la température respectivement à 1070 K et 1025K.

La structure Antipérovskite orthorhombique (groupe d'espace Pbnm , numéro 62) est schématisée sur la figure [I.8]. Cette structure est caractérisée par des paramètres de réseau $a \neq b \neq c$ et des angles $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

La structure Pbnm contient quatre molécules par maille élémentaire dont la formule chimique générale est $\text{X}_4\text{N}_4\text{Ca}_{12}$. La maille élémentaire qui est identique à la maille conventionnelle comporte au totale 20 atomes : quatre atomes pnictogènes P/As occupent les positions

$(0, y_{\text{P/As}}, 0.25)$, quatre atomes d'azote N positionnent dans les sites $(0.5, 0, 0)$, et douze atomes de calcium adoptent les positions [Ca (1) occupent les positions $(x_{\text{Ca}}, y_{\text{Ca}}, z_{\text{Ca}})$ et Ca (2) occupent les positions $(x'_{\text{Ca}}, y'_{\text{Ca}}, 0.25)$].

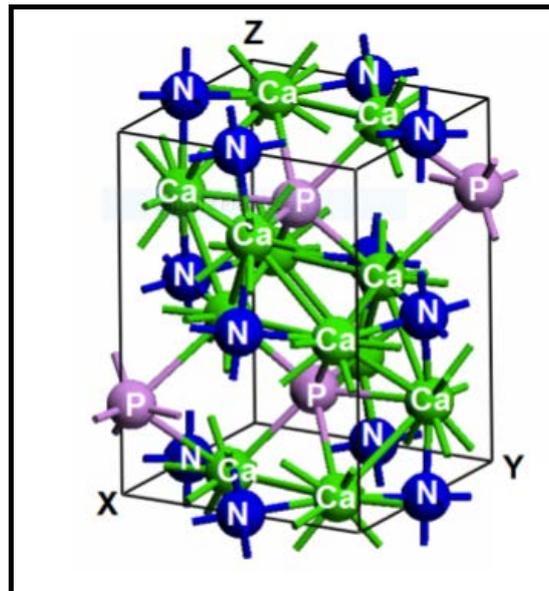


Figure [I .8]: Structure Antipérovskite orthorhombique de PNCa_3 [9]

I.4.3. Structure hexagonale

Les composés SbNBa_3 et BiNBa_3 adoptent la structure de type Antipérovskite hexagonale ($\text{P6}_3/\text{mmc}$, Numéro 194) .Les atomes N sont positionnés à la position $(0, 0, 0)$, les atomes Sb, Bi en $(1/3, 2/3, 3/4)$ et les atomes de Ba en $(x, -x, 1/4)$.

Avec x : le paramètre structural interne.

Cette structure est caractérisée par des paramètres de réseau $a=b \neq c$ et des angles $\alpha=\beta=90^\circ$ et $\gamma=120^\circ$. [36]

Le tableau ci-dessus présente les paramètres de la structure hexagonale des Antiperovskites SbNBa_3 et BiNBa_3 :

Tableau [I .2]: les paramètres de la structure hexagonale des Antiperovskites SbNBa_3 et BiNBa_3

Les paramètres	SbNBa_3	BiNBa_3
$a = b (\text{Å})$	7.533 [37]	7.6128 [37]
c	6.644	6.6805
x	0.1605	0.1605

La structure est schématisée sur la figure [I.9] :

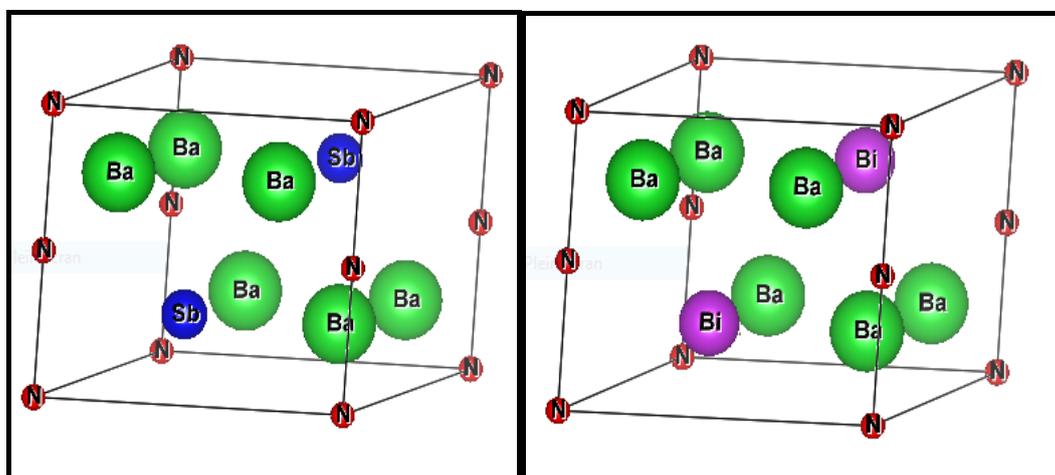


Figure [I .9] : Structure Antipérovskite hexagonale des Antiperovskites SbNBa_3 et BiNBa_3

I.5. Les propriétés des Antiperovskites

I.5.1. Les propriétés magnétiques

Comme nous l'avons signalé précédemment, les Antiperovskites à base de carbone et d'azote présentent des propriétés magnétiques très intéressantes, comme les composés MC (Mn, Fe)₃ avec (M = Al, Ga, In, Ge) et les métaux-d, et quelques nitrures (exemple : GaNMn₃ et SnNFe₃).

Le tableau ci-dessus présente quelques propriétés magnétiques de ces Antiperovskites :

Tableau [L.3] : quelques propriétés magnétiques des quelques Antiperovskites [38]

Les Antiperovskites	Polarisation de Spin (E_F)	Moment magnétique (μ_B)	Moment magnétique/atome (μ_B)/atome
AlCMn ₃	0.1051	10.7302	2.1460
GaCMn ₃	0.7227	12.0020	2.4004
AlCFe ₃	0.8262	8.1527	1.6305

I.5.2. Les propriétés électroniques

Les composés Antiperovskites possèdent un comportement électronique semi conducteur ou bien isolant.

Les composés SbNCa₃, BiNCa₃, SbNSr₃, BiNSr₃ se cristallisent dans la structure cubique Antiperovskite simple et possèdent un comportement électronique semi-conducteur. Les deux systèmes PNCa₃ et AsNCa₃ se comportent comme des isolants

Les composés à base de magnésium SbNMg₃ et BiNMg₃ se cristallisent dans la structure cubique et se comporte également comme des isolants [39]

Papaconstantopoulos et Pickett ont étudié les propriétés électroniques de PbNCa₃ et BiNCa₃. Leur étude a montré que PbNCa₃ est un conducteur avec une densité d'état au niveau de Fermi égale 3.16 states/eV.cell, et BiNCa₃ est un semi conducteur à gap direct étroit ($E_g =$

0.07 eV). Récemment, Moakafi et al ont étudié aussi les propriétés électroniques et élastiques de SbNCa_3 et BiNCa_3 où ils ont montré que ces composés sont des semi conducteur. [9]

Vansant et ces collaborateurs ont étudié la stabilité structurale et les propriétés électroniques de PNCa_3 et AsNCa_3 dans la phase orthorhombique. Leur étude a révélé la stabilité de la structure orthorhombique pour les deux systèmes. Vansant et al, ont montré aussi que ces deux matériaux sont des isolant avec une bande interdite égale 1.1 et 0.60 eV pour PNCa_3 et AsNCa_3 respectivement dans la structure Pbnm , et de l'ordre de 0.87 et 0.53 eV pour PNCa_3 et AsNCa_3 respectivement dans la structure Pm-3m . [9]

1.5.3. Les propriétés mécaniques

La détermination des propriétés mécaniques dans la physique des matériaux joue un rôle important, car elle permet de recueillir des informations telles que :

➤ La dureté qui signifie la résistance de la surface de l'échantillon à la pénétration d'un poinçon. S'il résiste bien, il est dur sinon il est mou. Les indicateurs de la dureté sont le module de compressibilité (B) et le module de cisaillement (G).

➤ La rigidité qui signifie la capacité d'un corps solide à des déformations lorsqu'il soumit à des dislocations mécaniques. Elle dépend principalement de la pièce et des modules d'élasticité des matériaux. L'indicateur de la rigidité est le module de Young (E).

➤ La ductilité qui signifie la capacité d'un système ou matériaux à se déformer plastiquement sans se rompre. Les indicateurs de ductilité sont : le rapport $B/G > 1,75$ et $C_{12} - C_{44} > 0$ (la pression de couchy).

Les travaux qui ont étudié les propriétés mécaniques des Antiperovskites ont trouvé que les Antiperovskites de type $(\text{X}^{\text{IV}}\text{NCa}_3)$ avec X^{IV} : Ge, Sn, et Pb et de type $(\text{X}^{\text{V}}\text{NCa}_3)$ avec X^{V} : P, As, Sb, et Bi doivent être classés comme matériaux ductiles (fragiles). Et montrent aussi que ces Antiperovskites indiquant la stabilité mécanique. [9]

Aussi, Les matériaux $\text{A}^{\text{III}}\text{CNi}_3$ ($\text{A}^{\text{III}} = \text{Al, Ga, In}$), $\text{A}^{\text{II}}\text{CNi}_3$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Zn, Cd}$) sont mécaniquement stables, élastiquement anisotropes, métalliques, ductiles et loin de la frontière de la fragilité. [16]

Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport B/G pour les Antiperovskites AsNMg_3 et SbNMg_3 est en général en dessous de la valeur critique 1.75 qui sépare les comportements ductile/ fragile ($\text{fragile} < 1.75 < \text{ductile}$) ce qu'il permet de classer ces composés comme des matériaux fragiles. [40]

I.6. Domaine d'application des Antiperovskites

La famille des matériaux Antiperovskites comprend tous les types de composés, notamment les métaux, les semi-conducteurs, les isolants et les supraconducteurs, ce qui les rend applicables dans diverses technologies.

Les Antiperovskites ont attiré l'attention des chercheurs au cours de la dernière décennie [41].

Une large gamme de bandes interdites dans ces matériaux est l'une des raisons importantes de leur caractère industriel. Dans les batteries, les solides ayant une conductance super ionique sont considérés comme meilleurs que les électrolytes liquides organiques et Antiperovskites à base de lithium être utilisés comme électrolytes solides dans les batteries. [42]

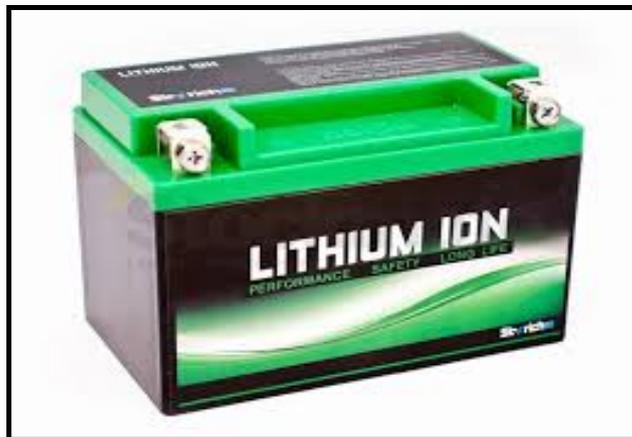


Figure [I.10]: les batteries lithium [43]

De plus, ces matériaux ont des propriétés physiques intéressantes comme la magnétorésistance géante (GMR). Ces propriétés rendent les Antiperovskites très utiles dans les applications industrielles telles que GMR, utilisées dans les capteurs de champ magnétique, qui sont utilisés pour lire des données dans des disques durs, des biocapteurs, des systèmes micro électromécaniques (MEMS) et d'autres dispositifs.

Les Antiperovskites présentent également d'excellentes propriétés mécaniques, qui sont utiles dans les domaines automobile et spatial, car nous avons besoin de matériaux légers d'une part et d'une grande résistance mécanique de l'autre dans ce secteur.

En outre, la présence de petites bandes interdites dans de nombreuses Antiperovskites permet de créer de bons résultats pour les dispositifs optiques. [42]

I.6.1. Application en supraconductivité

En effet, l'étude des Antiperovskites est devenue un axe de recherche attirant et croissant au même temps depuis la découverte des propriétés supraconductrices dans le composé MgCNi_3 [44].

La découverte, en 2001, de la supraconductivité, à une température $T_C \approx 8$ K, dans le composé intermétallique MgCNi_3 était inattendue en raison de la teneur élevée en Ni, élément ferromagnétique [10].

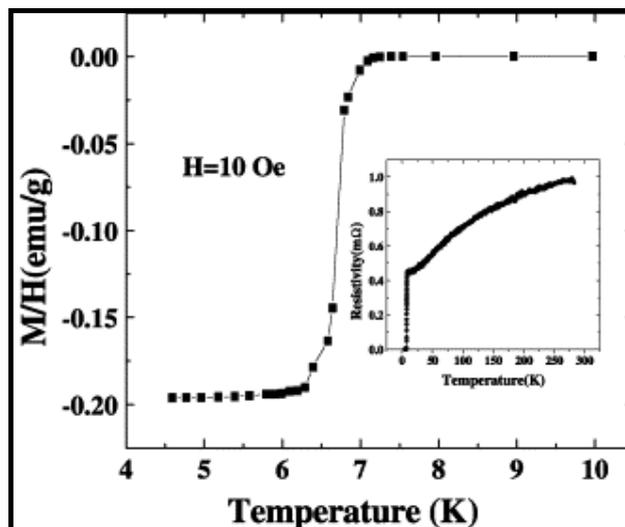


Figure [I.11] : La caractérisation de la transition supraconductrice dans MgCNi_3 par la mesure de la chaleur spécifique [45]

Les Antiperovskites intermétalliques étroitement liées à MgCNi_3 ont fait l'objet d'intenses investigations à la fois pour la recherche de nouveaux supraconducteurs et pour la meilleure compréhension de l'interaction entre la supraconductivité et le magnétisme. [9]

Récemment, Il y a des chercheurs qui synthétisé avec succès un nouveau nitrure d'Antipérovskite à base de nickel, CuNNi_3 , qui présente une supraconductivité avec une température de transition T_c de 3,2 K. Ce composé est le deuxième supraconducteur de nitrure dans les Antiperovskites à base de Ni. [46]

I.6.2. Les revêtements durs

Les revêtements et les couches minces sont des matériaux inorganiques formées à partir des couches de matériaux conducteurs, semi conducteurs ou diélectriques. L'épaisseur des couches peut varier de plusieurs micromètres à une dizaine de nanomètres. Ils sont utilisés dans une large gamme d'applications tel que l'optique, la microélectronique, les nanotechnologies, la résistance à la corrosion et à l'usure, le domaine médicale et les systèmes magnétiques.

Plusieurs procédés du dépôt sont souvent employés pour déposer des revêtements et des couches minces afin d'améliorer les propriétés chimiques, mécaniques et structurales. Ces techniques permettent particulièrement le dépôt d'une vaste gamme de matériaux, couvrant notamment les revêtements à base des nitrures et des carbures et quelques borures et oxydes aussi bien que les revêtements à base du carbone comme le diamant et le diamant amorphe DLC (Diamond-like-Carbon). [47]

De grands progrès ont été réalisés dans le domaine des revêtements durs dans les années précédentes. Des revêtements monocouches, et des revêtements durs à plusieurs composants ont été remplacées dans certains cas avec des revêtements nanostructurés (super réseaux, nanocomposites, nanogradients) et autres revêtements super durs (par exemple, les diamants, le c-BN et CN_x),

La figure [I.12] montre les différents types de structures de revêtements.

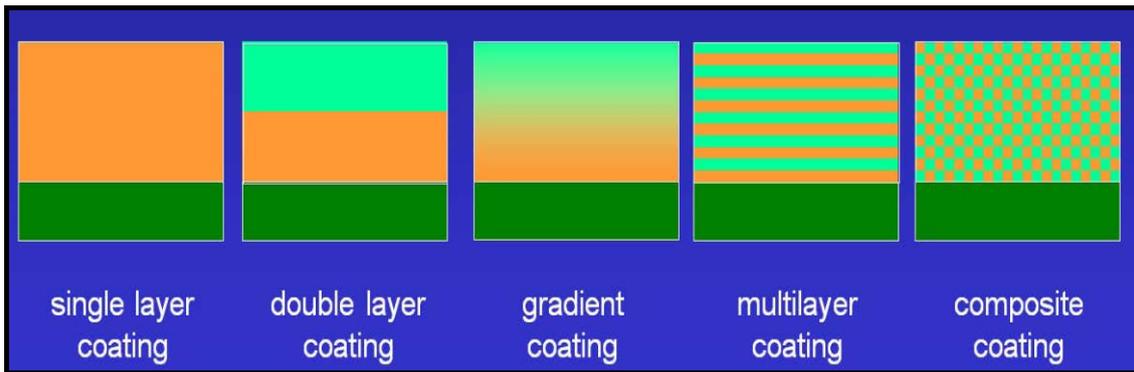


Figure [I.12]: Types de structures de revêtements [48]

Différents revêtements multicouches ont été également introduits dans la production industrielle. Ils se composent d'une structure périodique de deux matériaux différents. Les épaisseurs de couches individuelles sont de l'ordre de quelques nanomètres à une centaine de nanomètres. Les revêtements durs sont utilisés pour renforcer les surfaces de matériaux et augmenter leurs duretés, leurs résistances à la corrosion et l'usure. [49]

Les revêtements durs sont construits à partir de matériaux solides à base du nitrure, carbures et borures de métaux de transitions, à base de carbone (diamant et le diamant amorphe (DLC), de l'alumine et de nitrure de bore cubique (c-BN).

Les principales exigences des revêtements durs sont:

- Une bonne adhérence au substrat.
- Une haute dureté et ténacité.
- Une bonne inertie chimique par rapport à la pièce.
- Un faible coefficient de transfert thermique.

I.7. Références

- [1] Eduardo Caetano Camilo de Souza, Reginaldo Muccillo, *Materials Research*. 13 (3) (2010) 385.
- [2] <http://energiwallonie.com/wp-content/uploads/2015/08/image-20150323-17716-1strjwfk.jpg>
- [3] M. Y. Chern, D. A. Vennos, and F. J. Disalvo, "Synthesis, structure, and properties of Antiperovskites nitrides Ca_3MN , $\text{M}=\text{P}$, As, Sb, Bi, Ge, Sn, and Pb, «*Journal of Solid State Chemistry*, vol.96, no.2, pp.415–425,1992.
- [4] https://www.researchgate.net/figure/ABX-3-perovskite-structure_fig2_323753234
- [5] M.Sieberer, P., P.Mohn, and J.Redinger, "Role of carbon in AlCNi_3 and GaCNi_3 : a density functional theory study,» *Physical Review B*, vol.75, no.2, ArticleID024431, 2007.
- [6] Fruchart D and Bertaut E F 1978 *J. Phys. Soc. Jpn.* 44781
- [7] Tong Peng, Wang Bo-Sen, and Sun Yu-Ping, ' Mn-based Antiperovskite functional materials: Review of research*, *Chin. Phys.B Vol.22, No.6* (2013) 067501, 26 April 2013.
- [8] https://www.google.com/search?q=les+Antiperovskites+oxides&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwi5kayblpviAhXC8eAKHfc7Cp8Q_AUIDigB&biw=1366&bih=657#imgrc=JqV3GFGk3h7fBM
- [9] Mr. HADDADI KHELIFA, ' Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XNCa_3 , ' Université Ferhat Abbas de Sétif', 2013.
- [10] T. He, O. Huang, A.P. Ramirez, Y. Wang, K.A. Regan, N. Rogado, M.A. Hayward, M.K. Haas, J.S. Slusky, K. Inumara, H.W. Zandbergen, N.P. Ong, and R.J. Cava, *Nature* 411(2001) 54.
- [11] A.L. Ivanovskii, *Russ. Chem. Rev.* 65(1996) 499.
- [12] W.S. Kim, E.O. Chi, J.C. Kim, H.S. Choi, and N.H. Hur, *Solid State Commun.* 119 (2001) 507.
- [13] E.O. Chi, W.S. Kim, and N.H. Hur, *Solid State Commun.* 120 (2001) 307.

Chap. I : Etude bibliographique

- [14] E.O. Chi, W.S. Kim, N.H. Hur, and D. Jung, *Solid State Commun.* 121 (2002) 309.
- [15] P.M. Singer, T. Imai, T. He, M.A. Hayward, and R. J. Cava, *Phys. Rev. Lett.* 87(2001) 257601.
- [16] Fatiha SAADAOU, 'Etude des premiers principes des propriétés des Antiperovskites AIIICNi_3 et AIIICNi_3 ', UNIVERSITE DJILLALI LIABES FACULTE DES SCIENCES EXACTES SIDI-BEL-ABBES, 2016.
- [17] *International Journal of Biosensors & Bioelectronics International Journal of Biosensors & Bioelectronics*, 'Study of electronic and lattice dynamical properties of antiperovskite-type nitrides XNNi_3 (X= Pd, Sn and Sb)', April, 2018.
- [18] I.R. Shein and A.L. Ivanovskii, *Phys. Rev. B* 77(2008) 104101.
- [19] M. Sieberer, P. Mohn, and J. Redinger, *Phys. Rev. B* 75(2007) 024431.
- [20] S.Q. Wu, Z.F. Hou, and Z.Z. Zhu, *Physica B* 403 (2008) 4232.
- [21] G.H. Zhong, J.L. Wang, Z. Zeng, X.H. Zheng, and H.Q. Lin, *J. Appl. Phys.* 101(2007) 09G520.
- [22] H.M. Tütüncü, S. Duman, S. Bagci, and G.P. Srivastava, *J. Phys : Conf. Ser.* 92 (2007) 012140.
- [23] J.H. Shim, S.K. Kwon, and B.I. Min, *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl.* 71(2002) 341.
- [24] F. Boutaïba, A. Zaoui, and M. Ferhat, *Physica B* 406(2011) 265.
- [25] C.M.I. Okoye, *Solid State Commun.* 136(2005) 605.
- [26] P. Tong, Y.P. Sun, X.B. Zhu, and W.H. Song, *Phys. Rev. B* 73(2006) 245106.
- [27] K. Motizuki, H. Nagai, T. Tanimoto, *J. Phys.* 49 (1998) 8.
- [28] M. Shirai, Y. Ohata, N. Suzuki, K. Motizuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 250.
- [29] S. Ishida, S. Fujii, A. Sawabe, S. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 282.
- [30] C. Kuhnen, A. Dos Santos, *Solid State Commun.* 85 (1993) 273.

Chap. I : Etude bibliographique

- [31] A.L. Ivanovskii, Zh. Neorg. Khim. 41 (4) (1996) 650 (Russ. J. Inorg. Chem. 41 (1996) 650.
- [32] A. Dos Santos, C. Kuhnen, J. Alloys Compd. 321 (2001) 60.
- [33] V.V. Bannikov, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, Phys. Solid State 149 (2007) 1704.
- [34] M.Y. Chern, D.A. Vennos, F.J. DiSalvo, J. Solid State Chem. 96 (1992) 415.
- [35] M.Y. Chern, F.J. DiSalvo, J.B. Parise, J.A. Goldstone, J. Solid State Chem. 96 (1992) 426.
- [36] K. Haddadi ^{a,*}, A. Bouhemadou ^{a,b}, L. Louail ^a, 'Structural, elastic and electronic properties of the hexagonal anti-perovskites SbNBa_3 and BiNBa_3 ', 2010 .
- [37] F. Galber, M. Kirchner, W. Schnelle, U. Schmitt, H. Rosner, R. Niewa, Z. Anorg. Allg. Chem. 630(2004)2292.
- [38] <http://www.aflowlib.org/advanced.php?search=>.
- [39] E.O. ChiF, W.S. Kim, N.H. Hur, D. Jung, Solid State Commun. 121 (2002) 415.
- [40] Mr Tayeb Balaroussi, 'ETUDE DES PROPRIETES OPTOELECTRONIQUES ET THERMIQUES DES ANTIPEROVSKITES MnMg_3 (M=As, Sb)', Université des sciences et de la technologie d'OREN, 2011.
- [41] Y. Sun, C. Wang, Q. Huang et al. "Neutron diffraction study of unusual phase separation in the antiperovskite nitride Mn_3ZnN ," Inorganic Chemistry, vol. 51, no. 13, pp. 7232–7236, 2012.
- [42] M. Bilal, 1,2 S. Jalali-Asadabadi Rashid Ahmad, 4 and Iftikhar Ahmad 1,2, ' Electronic Properties of Antiperovskite Materials from State-of-the-Art Density Functional Theory', Volume 2015, Article ID 495131, 11 pages
- [43] https://www.google.com/search?q=les+batteries+lithium&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjt8bXU_priAhVIUxoKHYW7CjUQ_AUIDigB&biw=1366&bih=657#

Chap. I : Etude bibliographique

[44] N. He, Q. Huang, A.P. Ramirez, Y. Wang, K.A. Regan, N. Rogado, M.A. Hayward, M.K. Haas, J.S. Slusky, K. Inumara, H.W. Zandbergen, N.P. Ong, R.J. Cava, *Nature* 411 (2001) 54.

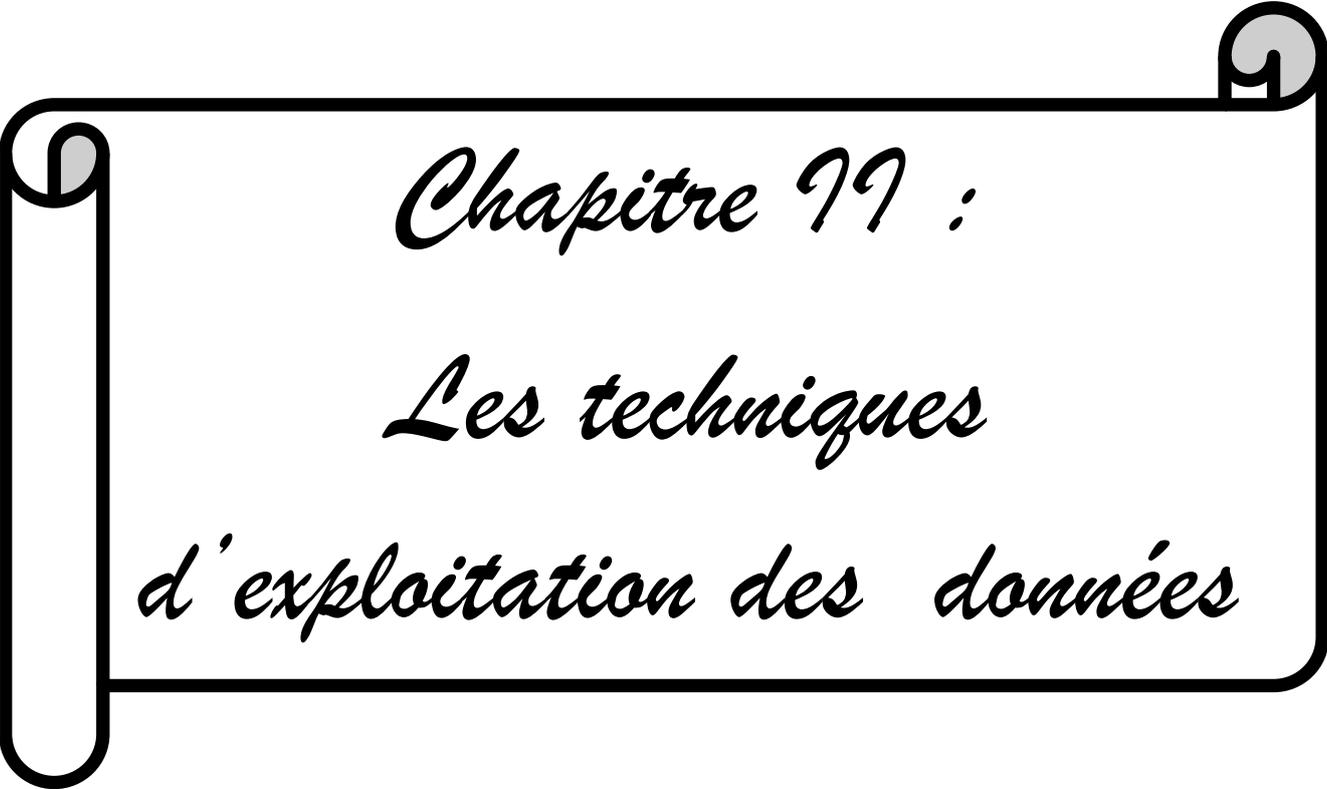
[45]https://www.google.com/search?q=MgCNi3+2001&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjs492jgJviAhUSJBoKHcsLBsgQ_AUIDigB&biw=1366&bih=657

[46] Bing He^{1, 2}, Cheng Dong¹, Lihong Yang¹, Xiaochao Chen¹, Linhui Ge¹, Libin Mu¹ and Youguo Shi¹, 'CuNNi₃: a new nitride superconductor with antiperovskite structure', 2013.

[47] D.Y. Wang, C.L. Chang, Z.Y. Chen, W.Y. Ho, *Surface and Coatings technology* 120–121 (1999) 629.

[48] P. Panjan, M. Čekada, "Properties of PVD hard coatings" *Ljubljana*, 79-111(2005).

[49] J. Meneve et al. *Surface and Coatings Technology* 94-95 (1997) 476-482.



Chapitre 99 :
Les techniques
d'exploitation des données

Ce chapitre est consacré aux techniques d'exploitation des données (Datamining) utilisées pour l'étude des nouveaux Antiperovskites durs cités auparavant.

L'Analyse en composante principale (ACP) et la régression de moindres carrés partiels (PLS) deux techniques statistiques qui vont être utilisées pour étudier les propriétés mécaniques des Antiperovskites à base des nitrures et carbures.

II. 1. Introduction

L'exploitation de données, aussi connue sous le nom de fouille de données, Datamining (forage de données) ou encore Extraction de Connaissances à partir des Données abrégé ECD en français, Knowledge discovery in data bases abrégé KDD en anglais, est un sujet qui dépasse aujourd'hui le cercle restreint de la communauté scientifique pour susciter un vif intérêt dans le monde des affaires.

On peut donner plusieurs définitions en ce qui concerne le Datamining : Le Datamining ou fouille des données correspond à l'ensemble des techniques et des méthodes qui à partir de données permettent d'obtenir des connaissances exploitables. Son utilité est grande dès lors que l'entreprise possède un grand nombre d'informations stockées sous forme de bases de données [1].

Selon Frawley et Piatetski-Shapiro on peut le définir comme l'extraction d'informations ou de connaissances originales, auparavant inconnues, potentiellement utiles à partir de gros volumes de données [2].

L'objectif poursuivi par le datamining est donc celui de la valorisation des données. Elle présente l'avantage de trouver des corrélations informelles entre les données.

Aussi on peut citer certains défis du Datamining dans la conception de matériaux :

Chap. II : Les techniques d'exploitation des données

- ❖ Incluent la difficulté d'analyser de grandes quantités de donnée.
- ❖ Comprendre des corrélations entre les différentes propriétés.
- ❖ L'utilisation de ces corrélations pour concevoir des matériaux avec des propriétés désirées.

II .2. principe

Contrairement aux méthodes statistiques, le Datamining ne nécessite jamais que l'on établisse une hypothèse de départ qu'il s'agira de vérifier. C'est à partir des données elles mêmes que se dégageront les corrélations intéressantes, l'algorithme n'étant là que pour les découvrir et non pour les établir. Le Datamining se situe au croisé des statistiques, de l'intelligence artificielle et des bases de données. .

Le Datamining est un processus d'extraction de connaissances en suivant les étapes principales suivantes [figure II.1] :

- ❖ Formaliser un problème que l'organisation cherche à résoudre en terme de données.
- ❖ Préparer les données en vue des traitements et utilisations futur.
- ❖ Modéliser les données en leur appliquant des algorithmes d'analyses.
- ❖ Evaluer et valider les connaissances ainsi extraites des analyses.

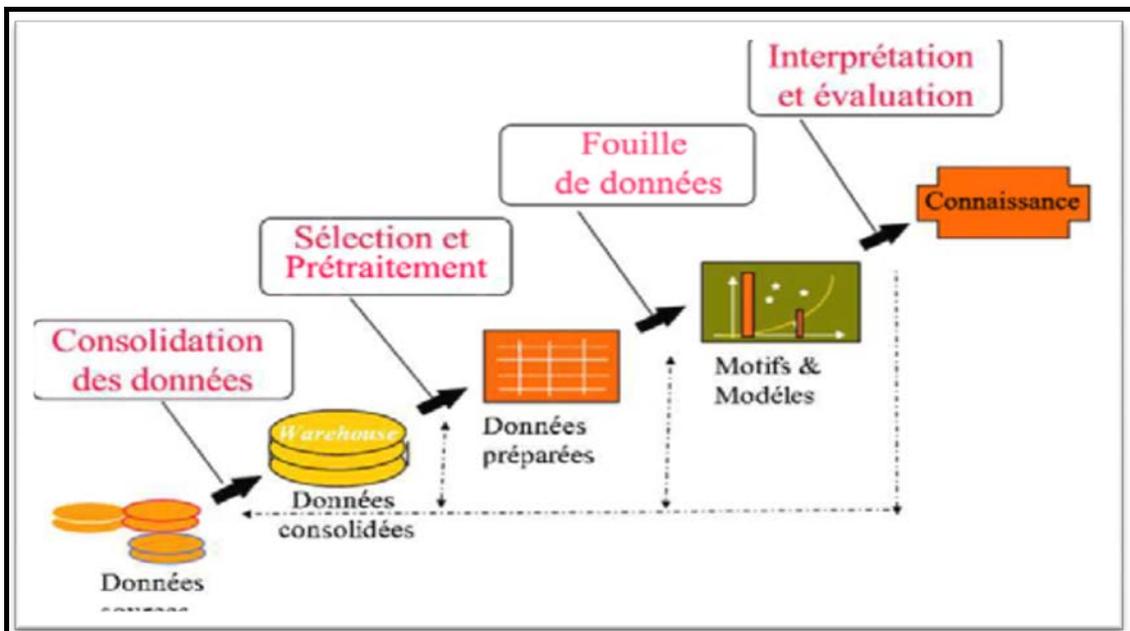


Figure [II.1] : Le processus de Datamining [3]

Chap. II : Les techniques d'exploitation des données

Bien sûr ce processus n'est pas linéaire, il se veut cyclique, le Datamining participant dès lors à une rationalisation avancée du stockage de l'information et des données. Autrement dit, le Datamining ne consiste pas en une succession d'études ad hoc mais doit bien permettre de capitaliser des connaissances acquises sous forme de connaissances explicites, donc de structurer les contenus nécessaires à l'ingénierie de connaissances utile. [4]

II.3. Les algorithmes

Résoudre une problématique avec un processus de Datamining impose généralement l'utilisation d'un grand nombre de méthodes et algorithmes différents. On peut citer 3 grandes familles d'algorithmes différentes :

- ❖ Les méthodes non- supervisées.
- ❖ Les méthodes supervisées.
- ❖ Les méthodes de réduction de données.

II.3.1. Les méthodes non- supervisées

Elles permettent de travailler sur un ensemble de données dans lequel aucune des données ou des variables à disposition n'a d'importance particulière par rapport aux autres, c'est-à-dire un ensemble de données dans lequel aucune variable n'est considérée individuellement comme la cible, l'objectif de l'analyse. On les utilise par exemple pour dégager d'un ensemble d'individus des groupes homogènes (typologie), pour réaliser de la compression d'information.

II.3.2. Les méthodes supervisées

Leur raison d'être est d'expliquer et/ou de prévoir un ou plusieurs phénomènes observables et effectivement mesurés. Concrètement, elles vont s'intéresser à une ou plusieurs variables de la base de données définies comme étant les cibles de l'analyse.

II.3.3. Les méthodes de réduction de données

Elles permettent de réduire un ensemble de données volumineux à un ensemble de taille plus réduite, épuré ce que l'on considéra comme de l'information non pertinente ou non signifiante, comme du bruit. Elles sont ainsi très souvent, mais pas systématiquement, utilisées en amont des techniques supervisées ou non supervisées. Elles sont notamment très

Chap. II : Les techniques d'exploitation des données

complémentaires des techniques non supervisées classiquement utilisées dans le domaine des statistiques.

II.4. Les techniques du Datamining

Le Datamining propose différentes techniques à choisir en fonction de la nature des données et du type d'étude que l'on souhaite entreprendre. On peut distinguer deux grandes familles d'outils :

II.4.1. Les techniques descriptives

Les techniques descriptives(ou exploratoires) visent à mettre en évidence des informations présentes mais cachées par le volume des données. On peut citer quelques techniques disponibles pour ces techniques :

- ❖ L'analyse en composantes principales ACP.
- ❖ Analyse factorielle des correspondances AFC.
- ❖ Analyse des correspondances multiples ACM ; etc. [5]

II.4.2. Les techniques prédictives

Les techniques prédictives (explicatives) visent à extrapoler de nouvelles informations à partir des informations présentes, permettant ainsi de prédire de nouvelles conceptions : il y a une variable<<cible>>à prédire.

Voici les principales techniques disponibles :

- ❖ Arbres de décision.
- ❖ Réseaux de neurones.
- ❖ Régression linéaire simple PLS et multiple.
- ❖ Modèle linéaire général GLM, régression PLS.
- ❖ Analyse discriminante de Fisher,
- ❖ Régression logistique. [2]

II.5. L'Analyse En Composantes Principales

II.5.1. Introduction

L'analyse en composantes principales ("Principal Component Analysis"), en abrégé ACP, est une technique descriptive permettant d'étudier les relations qui existent entre les variables, sans tenir compte, a priori, d'une quelconque structure [6-7], son utilisation pour l'exploitation des données remonte au début du siècle dernier. Elle est principalement issue des travaux de psychologues américains [Pearson 1901], [Spearman 1904] [8-16].

La méthode est basée sur l'hypothèse qu'il existe de fortes corrélations entre les données étudiées. On passe d'un certain nombre de variables potentiellement corrélées à un plus petit nombre de variables non corrélées, les "Composantes Principales». La 1ère "Composante Principale" absorbe le plus de variance possible, la 2ème "Composante Principale" absorbe le plus de variance possible parmi la variance restante, etc.... L'ACP permet d'analyser des données multi variées et de les visualiser sous forme de nuages de points dans des espaces géométriques. [17]

L'analyse en composantes principales est utilisée pour réduire la dimension (le nombre de variables) d'un problème. Cette diminution du nombre de variables doit s'effectuer en perdant un minimum d'informations. Le but de l'Analyse en Composantes Principales (ACP) est de condenser les données originelles en de nouveaux groupements, appelées nouvelles composantes [17,18, 19].

Pour effectuer une Analyse en Composantes Principales, nous devons passer par les étapes suivantes:

- ❖ Normalisation des données pour être indépendants des paramètres P.
- ❖ Calcul d'une matrice de similarité C (bien souvent la corrélation).
- ❖ Recherche des éléments propres de C, qui donnent les axes principaux.
- ❖ Représentation des individus dans le nouvel espace (en ne considérant que les valeurs propres). [20]

L'analyse en composantes principales cherche à identifier les vecteurs propres orthonormaux et les valeurs propres de la matrice de dispersion des variables originelles. Les vecteurs propres orthonormaux sont utilisés pour construire les composantes principales et les valeurs propres sont les variances des composantes principales correspondantes. [6]

Chap. II : Les techniques d'exploitation des données

II.5.2. Principe

L'idée de l'ACP est de déterminer un nouveau repère de R_p associé de manière naturelle à la structure du nuage considéré, de façon à pouvoir l'examiner plus commodément. Pour s'affranchir des effets d'échelle dus à l'hétérogénéité éventuelle des variables, ces dernières sont en général normalisées, c'est à dire que chaque colonne est divisée par son écart-type; toutes sont dès lors exprimées dans la même échelle standard. [21]

D'autre part, l'origine est placée au centre de gravité du nuage. C'est le nuage ainsi transformé qui est en fait considéré; l'utilisateur n'a cependant pas à se préoccuper de ces transformations préalables, sauf demande contraire elles sont exécutées automatiquement par les logiciels d'ACP.

❖ Choix d'origine:

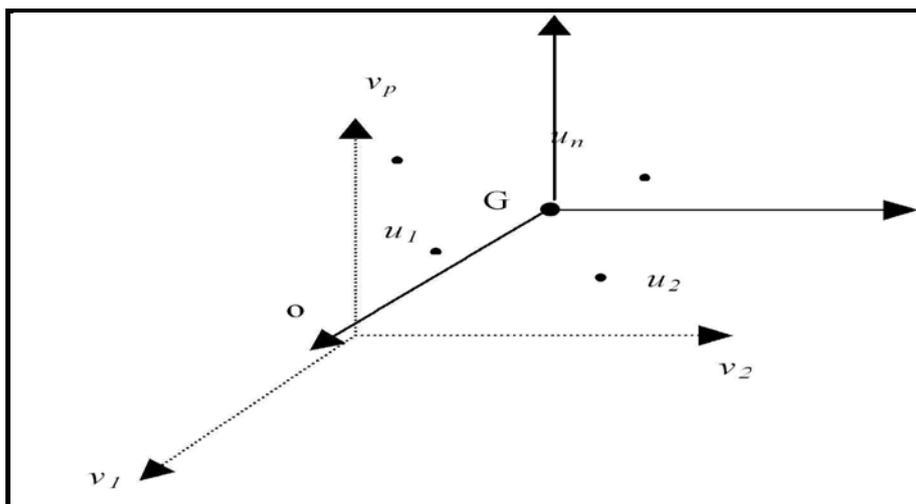


Figure [II.2]: choix d'origine

Le point o correspondant au vecteur de coordonnées toutes nulles n'est pas forcément une origine satisfaisante, car si les coordonnées des points du nuage des individus sont grandes, le nuage est éloigné de cette origine. Il apparaît plus judicieux de choisir une origine liée au nuage lui-même : le centre de gravité du nuage [Fig. II.1]. [10-11]

Pour l'ACP on choisit de donner le même poids à tous les individus. Le centre de gravité G du nuage des individus est alors le point dont les coordonnées sont les valeurs moyennes des variables. [11]

Chap. II : Les techniques d'exploitation des données

On peut conclure le principe du l'ACP en deux étapes :

La première étape : le centrage et la réduction de données et ceci en soustrayant leur moyenne et en divisant par leur écart type.

La deuxième étape : le calcul de la matrice de covariance Σ ($m \times m$).

Considérons un vecteur de données aléatoire $\mathbf{x}=[x_1, \dots, x_m]^T \in \mathfrak{R}^m$ à moyenne nulle et à matrice de covariance ou d'auto-corrélation :

$$\Sigma = \frac{1}{m-1} \mathbf{x} \cdot \mathbf{x}^T \in \mathfrak{R}^{m \times m} \quad (\text{II.1})$$

Où :

m : le nombre de lignes.

\mathbf{x}^t : la matrice transposée de \mathbf{x} .

Le problème de l'ACP, considéré sous l'angle de la maximisation de la variance de projection des données, est celui de la détermination des vecteurs propres de la matrice de covariance Σ .

II.5.3. Identification du modèle ACP

Soit $\mathbf{x}(k) = [x_1, \dots, x_m]^T$ un vecteur d'observations de m variables aléatoires. On notera $\bar{\mathbf{x}}$ le vecteur correspondant à la moyenne des observations de \mathbf{x} et Σ la matrice de covariance de ces m observations. L'estimation des paramètres du modèle ACP se résume en une estimation des valeurs et vecteurs propres de la matrice de covariance Σ . Puisque la matrice de covariance Σ est carrée de dimension $m \times m$ et symétrique, on peut, selon l'algèbre linéaire, vérifier une relation de type :

$$\mathbf{P}^t \Sigma \mathbf{P} = \mathbf{L} \quad (\text{II.2})$$

Où \mathbf{L} est une matrice diagonale et \mathbf{P} est une matrice orthonormale [13].

Chap. II : Les techniques d'exploitation des données

Les éléments diagonaux de $\mathbf{L} = \{\lambda_1, \dots, \lambda_m\}$ sont les valeurs propres de la matrice de covariance Σ alors que les vecteurs colonnes de $\mathbf{P} = [p_1, p_2, \dots, p_m]$ sont les vecteurs propres de Σ .

Les valeurs propres λ_i peuvent être obtenues par la solution de l'équation caractéristique

$$\text{Det}(\Sigma - \lambda \cdot I) = 0 \quad (\text{II.3})$$

Où $\text{Det}(\cdot)$ est le déterminant d'une matrice carrée.

On peut déduire les vecteurs propres de la matrice de covariance par la solution de :

$$(\Sigma - \lambda_i I) P_i = 0 \quad (\text{II.4})$$

Nous pouvons alors écrire :

$$\Sigma p_i = p_i \lambda_i, \quad i = 1, \dots, m \quad (\text{II.5})$$

Où

P_i : vecteur propre de Σ (direction orthogonale de l'espace de données (variance de projections maximales) [fig. II.2].

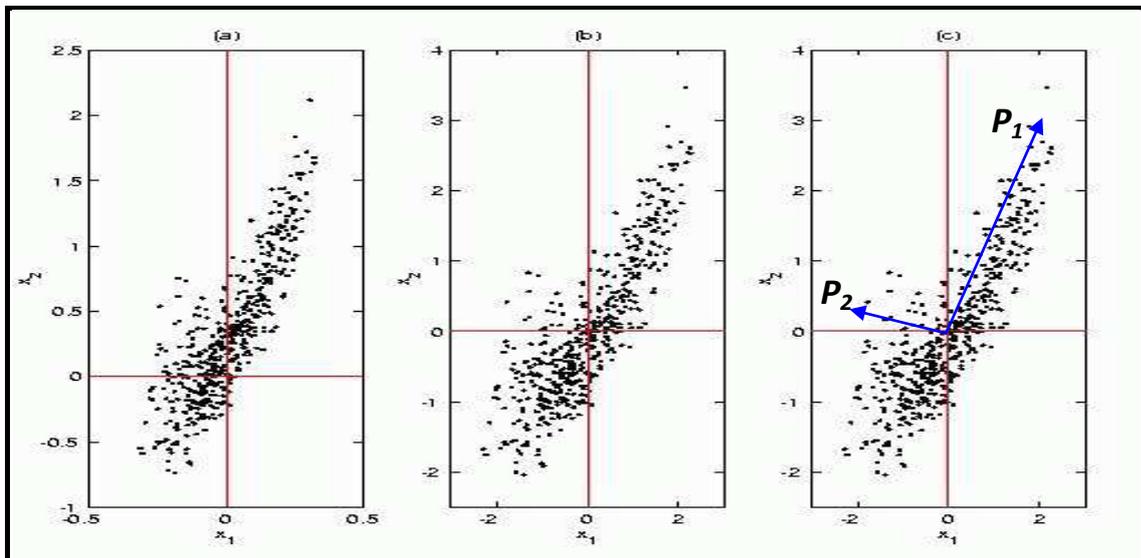


Figure [II.3] : Déroulement d'une analyse en composantes principales.

(a) Distribution d'entrée. (b) Centrage et réduction de cette distribution. (c) Les deux axes principaux, correspondant aux vecteurs propres de la matrice de covariance de la distribution [12]

Chap. II : Les techniques d'exploitation des données

Les composantes principales t_i du vecteur de données \mathbf{x} sont définies par :

$$t_i = p_i^T \mathbf{x} = \mathbf{x}^T p_i \quad (\text{II.6})$$

Celles-ci sont dénommées composantes principales et sont statistiquement non corrélées.

La transposition matricielle des relations de projection de type [II.6] fournit l'expression analytique de l'analyse en composantes principales du vecteur de données \mathbf{x} :

$$\mathbf{t} = P^T \mathbf{x} \quad (\text{II.7})$$

Où P^T représente la matrice de projection optimale des données au sens de l'analyse en composantes principales. [11-13]

Enfin, nous soulignons que l'on peut avoir une mesure de variabilité expliquée par chacune des composantes principales en utilisant les vecteurs transformés selon [14] :

$$\text{var} \{t_i\} = p_i^T \Sigma p_i = \lambda_i, i=1, K, m \quad (\text{II.8})$$

Les valeurs propres de la matrice de covariance Σ représentent les variances des projections t_i des données suivant les directions représentées par les vecteurs propres P_i .

L'estimation d'un vecteur de données \mathbf{x} à partir de son vecteur de composantes principales associé \mathbf{t} est triviale :

$$\mathbf{X} = P\mathbf{t} = \sum_{i=1}^m t_i p_i \quad (\text{II.9})$$

La direction suivant laquelle la variance de projection de \mathbf{X} est maximale correspond au vecteur propre P_i qui correspond à la valeur propre maximale λ .

II.5.4. Conclusion

L'idée de base de l'ACP est de réduire la dimension de la matrice des données, en retenant le plus possible les variations présentes dans le jeu de données de départ. Cette

Chap. II : Les techniques d'exploitation des données

réduction ne sera possible que si les variables initiales ne sont pas indépendantes et ont des coefficients de corrélation entre elles non nuls. Ces variables initiales sont transformées en de nouvelles variables, appelées composantes principales. Elles sont obtenues par combinaisons linéaires des précédentes et sont ordonnées et non corrélées entre elles. [11-12]

II.6. La méthode des moindres carrés partiels (PLS)

II.6.1. Introduction

De nombreux problèmes industriels peuvent être décrits sous la forme d'un système à entrées-sorties ou on peut plus ou moins agir sur les variables d'entrée X d'un système et on observe les variables de sorties Y. La régression PLS (Partial Least Squares Regression) est une méthode d'analyse des données spécifiquement construite pour l'étude de ce type de problème. [22]

La régression PLS (Partial Least Squares Regression) permet de relier un ensemble de variables dépendantes Y à un ensemble de variables indépendantes X lorsque le nombre de variables indépendantes et /ou dépendantes est élevé. [23]

La régression PLS est une technique récente qui généralise et combine les caractéristiques de l'analyse sur composantes principales et de la régression multiple

Elle est particulièrement utile quand on a besoin de prédire un ensemble de variables dépendantes à partir d'un ensemble très grand de variables explicatives (prédicteurs) qui peuvent être très fortement corrélées entre elles.

La PLS est donc une méthode pour construire des modèles de prédiction quand les facteurs sont nombreux et très colinéaires. [24]

La régression PLS est née de l'association de l'algorithme NIPALS (*Non linear Iterative Partial Least Squares*) développé par H.Wold (1966) pour l'analyse sur composantes principales et de l'approche PLS proposée par H. Wold (1975) pour l'estimation des modèles d'équations structurelles sur les variables latentes. Il en résulte une représentation "classique" de la régression PLS sous la forme d'un algorithme (remarquons qu'il y a plusieurs versions possibles de l'algorithme NIPALS aboutissant aux mêmes résultats). Une méthode d'estimation alternative pour les composantes de la régression est l'algorithme SIMPLS de Jong. [25]

Chap. II : Les techniques d'exploitation des données

L'algorithme de régression PLS a été proposé initialement par Wold, Martens, Wold(1983) et Wold, Albano, Dunn III, Esbensen, Hellberg, Johansson, Sjoström(1983). [26]

II.6.2. Intérêt de la régression PLS

La régression PLS donne une relation linéaire entre Y (réponses) et X (prédicteurs) :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_pX_p \quad (\text{II.10})$$

Où b_i : sont les coefficients de régression.

La régression PLS construire des modèles de prédictions. Le but est la prédiction et pas la mise en évidence d'une relation entre les variables.

II.6.3. Principe

Le but principal de la régression PLS est de construire un modèle linéaire. [27]

$$Y = XB + E \quad (\text{II.11})$$

Où $B_{p \times c}$: coefficients de régression,

$E_{n \times c}$: terme de bruit pour le modèle.

Les variables dans X et Y sont centrées en soustrayant leur moyenne, et réduites en divisant par leur écart type.

Supposons que nous ayons un ensemble de données pour des variables réponses Y et un grand nombre de variables prédictives X, dont certaines sont très fortement corrélées. Une régression utilisant l'extraction des facteurs pour ce type de données calcule la matrice de facteurs score :

$$T = XW \quad (\text{II.12})$$

Où T : combinaison linéaire des variables prédictives.

W : matrice de poids.

Poids sont calculés de telle façon qu'ils maximisent la covariance entre la réponse et les facteurs de score correspondants.

Chap. II : Les techniques d'exploitation des données

La première étape consiste à créer deux matrices E et F avec :

$$\boxed{E=X} \quad \text{et} \quad \boxed{F=Y} \quad (\text{II. 13})$$

Ces matrices sont centrées et normalisées (transformée en scores).cette étape fournit les composantes des facteurs scores :

$$\boxed{t_k = E_{K-1} W_k} \quad \text{et} \quad \boxed{U_k = F_{K-1} q_k} \quad (\text{II.14})$$

Où t, u : combinaisons linéaires colonnes des matrices centrées E et F,
associées respectivement aux vecteurs des poids W et q.

t : facteur de scores des variables prédictives X.

u : facteur du score des variables réponses Y.

w, q : vecteur de poids de X et Y respectivement.

II.6.4. Interprétation du modèle PLS

Forme de nouvelles variables (t_k), qui sont des combinaisons linéaires des X et qui sont utilisée comme prédicteurs de Y.

Tous les paramètres, $t, u, w,$ et q sont déterminés par un algorithme PLS. Les scores t et u contient des informations sur les objets et les corrélations/ non corrélations entre ces différents objets. [28]

Les poids w et q donnent des informations sur la manière dont la quelle les différents variables se combinent pour former des relations quantitatives entre X et Y.

Les scores t et u donnent des informations sur les objets et les corrélations/non corrélations entre ces différents objets.

La régression PLS produit une matrice de poids w reflétant les structures de covariance entre les prédicteurs et les réponses.

Chap. II : Les techniques d'exploitation des données

II.6.5. Conclusion

La méthode des moindres carrés partiels PLS (Partial Least Squares), est une méthode prédictive de régression linéaire à plusieurs variables. Nous a permis de conserver toutes les variables explicatives tout en obtenant une équation de régression cohérente.

Chap. II : Les techniques d'exploitation des données

II.7. Références

- [1] Besse, P., and Ferre, L. 'Sur l'usage de la validation croisée en analyse en composantes principales', *Revue de Statistique Appliquée*, XLI(1), pp.71-76 ,1993.
- [2] Stéphane Tufféry-Data Mining-<http://data.mining.free.fr>.
- [3] https://www.researchgate.net/figure/Le-processus-de-Data-Mining-4-LE-MODELE-EN-U-POUR-LA-CONCEPTION-ET-LEVALUATION-DES_fig1_220745687.
- [4] www.informatique-lille.com/uploads/documents/.../8-Data-Mining.pdf
- [5] The elements of statistical learning –Data Mining, Inference and Prediction », T.Hastie, R.Tibshirani, J .Friedman, Springer 2001.
- [6] I.T. Jolliffe "*Principal component analysis*", Springer-Verlag, New York, 1986.
- [7] K.I. Diamantaras, S.Y. Kung, "*Principal component neural networks. Theory and Applications*", John Wiley and Sons, 1996.
- [8] H. Hotelling "*Analysis of a complex of statistical variables into principal components*", *Journal of Educational Psychology*, 24 (1933) 417- 441
- [9] J. F. MacGregor, T. Kourti, "*Statistical process control of multivariate process control*" *Engineering Practice*, 3, (1995) 403-414.
- [10] C. Duby, S. Robin, "*Analyse en Composantes Principales*", Département O.M.I.P(2006).
- [11] Lindsey Smith, " *A tutorial on Principal Component Analysis*», (2002).
- [12] M. F. Harkat, "*Détection et localisation de défauts par Analyse en Composantes Principales* ", Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (2003).
- [13] http://www.cs.otago.ac.nz/cosc453/student_tutorials/principal_components.pdf.
- [14] S. Wold, K. Esbensen, P. Geladi, "*Principal component analysis* ", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 2 (1987). 37-52

Chap. II : Les techniques d'exploitation des données

- [15] P. Teppola, S. Mujunen, P. Minkkinen, T. Puijola, P. Pursiheimo "*Principal component Component analysis*", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 44 (1998) 307-317.
- [16] L. Ferre, "*Selection of components in principal component analysis : A comparaison Of methods*", *Computational Statistics and Data Analysis* (1995) 669-682.
- [17] J. Pages, B. Escofier : *Analyses factorielles simples et multiples : Objectifs, méthodes et interprétation*. DUNOD, 1990.
- [18] Hotelling K (1933). Analysis of a Complex of Statistical Variables Into Principal Components, *Journal of Educational Psychology* pp. 417<441>.
- [19] Pierre-Louis Gonzalez : *Analyse en Composantes Principales*.
- [20] Etude de données d'expression par Analyse en Composantes Principales Fonctionnelles BARRA VINCENT.
- [21] [http// www.cabannes.org/acp.pdf-France](http://www.cabannes.org/acp.pdf-France). L'Analyse en composantes principales.
- [22] P. Bastien, V. Esposito. Vinzi, M. Tenenhaus, " PLS generalised linear regression", *Computational Statistics Data Analysis* 48 (2005) 17-46.
- [23] Michel. Tenenhaus, "*La regression PLS : Théorie et pratique*", Edition TECHNIP (1998)
- [24] S. Wold, A. Ruhe, H. Wold, W.J. Dunn, "*The collinearity problem in linear regression*", *Computational Statistics Data Analysis* 5 (1984) 735–743.
- [25] S. Jong, " SIMPLS : An alternative approach to partial least squares regression", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 18 (1993), 251-263.
- [26] Hotelling K (1933) .Analysis of a Complex of Statistical Variables Into Principal Components, *Journal of Educational Psychology* pp.417 {441}.

Chap. II : Les techniques d'exploitation des données

- [27] A. Hoskuldsson, "*PLS regression methods*", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* .2 (1988) 211–228.
- [28] A. Hoskuldsson, "*Variable and subset selection in PLS regression*", *Chemometrics And Intelligent Laboratory Systems* .55 (2001) 23–38.



Chapitre 999 :
Résultats et discussions

III.1. Introduction

Afin de concevoir de nouveaux revêtements ultra durs, la découverte d'un savoir dans les bases de données peut aider quand au choix des matériaux.

Dans cette partie nous présentons, les résultats liés à l'utilisation de l'Analyse en composantes principales (ACP) et la régression (PLS), appliquées sur les Antiperovskites à base de nitrures et carbures afin de prédire de nouveaux matériaux ou revêtements ultra durs.

Les Antiperovskites à base de nitrures et carbures présentent d'excellentes propriétés physiques, chimiques et mécaniques, d'où l'intérêt de les étudier.

Les calculs ont été faits avec ces deux techniques en utilisant le logiciel XLSTAT.

Afin d'identifier les tendances des propriétés de matériaux, nous construisons deux bases de données pour plusieurs Antiperovskites à base de nitrures et carbures comprenant le paramètre du réseau, les rayons atomiques, les constantes élastiques, le module de cisaillement (G) et le module de compressibilité (B) [1-9].

III.2. Bases de données

Tableau [III.1] : Le paramètre de maille et les rayons atomiques des Antiperovskites à base de carbures et nitrures [10 ,11]

Matériaux	a	r_X	r_A	r_M	Matériaux	a	r_X	r_A	r_M
ZrCNi ₃	3,915	0,91	1,6	1,24	SbNMg ₃	4,351	0,92	1,59	1,6
CdCNi ₃	3,844	0,91	1,71	1,24	AsNMg ₃	4,333	0,92	1,39	1,6
AgCNi ₃	3,825	0,91	1,44	1,24	AsNBa ₃	5,309	0,92	1,39	2,22
TcCNi ₃	3,825	0,91	1,36	1,24	SbNBa ₃	5,404	0,92	1,59	2,22
ZnCNi ₃	3,77	0,91	1,38	1,24	BiNBa ₃	5,42	0,92	1,7	2,22
AlCNi ₃	3,8	0,91	1,43	1,24	SbNCa ₃	4,8541	0,92	1,59	1,97
GaCNi ₃	3,79	0,91	1,41	1,24	SnNCa ₃	4,946	0,92	1,62	1,97
InCNi ₃	3,88	0,91	1,66	1,24	PbNCa ₃	4,955	0,92	1,75	1,97
CaCNi ₃	3,956	0,91	1,97	1,24	TiNCa ₃	4,9851	0,92	1,71	1,97
SrCNi ₃	4,053	0,91	2,15	1,24	GeNCa ₃	4,7573	0,92	1,37	1,97
BaCNi ₃	4,143	0,91	2,22	1,24	AsNCa ₃	4,77	0,92	1,44	1,97

Chap. III : Résultats et discussions

	a	r_X	r_A	r_M		a	r_X	r_A	r_M
YCNi ₃	3,975	0,91	1,78	1,24	BiNCa ₃	4,888	0,92	1,7	1,97
NbCNi ₃	3,863	0,91	1,46	1,24	PNCa ₃	4,73	0,92	1,28	1,97
MoCNi ₃	3,84	0,91	1,39	1,24	PdNCu ₃	3,86	0,92	1,37	1,28
RuCNi ₃	3,8	0,91	1,34	1,24	RhNCu ₃	3,872	0,92	1,34	1,28
PdCNi ₃	3,815	0,91	1,37	1,24	RuNCu ₃	3,885	0,92	1,34	1,28
RhCNi ₃	3,8	0,91	1,34	1,24	NiNCu ₃	3,83	0,92	1,24	1,28
MgCNi ₃	3,8628	0,91	1,6	1,24	ZnNCu ₃	3,94	0,92	1,38	1,28
SnCMn ₃	3,983	0,91	1,62	1,35	AgNCu ₃	3,96	0,92	1,44	1,28
AlCMn ₃	3,872	0,91	1,43	1,35	CdNCu ₃	4,03	0,92	1,71	1,28
GaCMn ₃	3,8942	0,91	1,41	1,35	MgNNi ₃	3,82	0,92	1,6	1,24
SnCCa ₃	4,954	0,91	1,62	1,97	ZnNNi ₃	3,77	0,92	1,38	1,24
NiCW ₃	4,092	0,91	1,24	1,41	CdNNi ₃	3,852	0,92	1,71	1,24
AlCTi ₃	4,144	0,91	1,43	1,45	AlNNi ₃	3,779	0,92	1,43	1,24
InCTi ₃	4,199	0,91	1,66	1,45	GaNNi ₃	3,788	0,92	1,41	1,24
TICTi ₃	4,209	0,91	1,71	1,45	InNNi ₃	3,844	0,92	1,66	1,24
WCCo ₃	3,808	0,91	1,41	1,25	SnNNi ₃	3,91	0,92	1,62	1,24
AlCFe ₃	3,78	0,91	1,43	1,26	PdNNi ₃	3,783	0,92	1,37	1,24
ScCRh ₃	4,0296	0,91	1,62	1,34	PtNNi ₃	3,782	0,92	1,39	1,24
LuCRh ₃	4,14	0,91	1,75	1,34	CuNNi ₃	3,745	0,92	1,28	1,24
YCRh ₃	4,1262	0,91	1,78	1,34	AgNNi ₃	3,778	0,92	1,44	1,24
LaCRh ₃	4,26	0,91	1,38	1,34	SbNNi ₃	3,768	0,92	1,59	1,24
WCRh ₃	4,06	0,91	1,41	1,34	SnNMn ₃	4,06	0,92	1,62	1,35
WCIr ₃	4,095	0,91	1,41	1,36	GaNm ₃	3,898	0,92	1,41	1,35
AlCY ₃	4,878	0,91	1,43	1,78	CuNMn ₃	3,903	0,92	1,28	1,35
InCY ₃	4,9	0,91	1,66	1,78	InNC ₃	3,8541	0,92	1,66	1,25
TICY ₃	4,889	0,91	1,71	1,78	AlNFe ₃	3,7984	0,92	1,43	1,28
AsNSr ₃	5,03	0,92	1,39	2,15	CoNFe ₃	3,755	0,92	1,25	1,26
SbNSr ₃	5,12	0,92	1,59	2,15	RhNFe ₃	3,8292	0,92	1,34	1,26
BiNSr ₃	5,17	0,92	1,7	2,15	IrNFe ₃	3,805	0,92	1,36	1,26
OsNFe ₃	3,778	0,92	1,35	1,26	RuNFe ₃	3,795	0,92	1,34	1,26

Tableau [III.2] : Propriétés mécaniques des Antiperovskites à base de nitrures

[12 ,13]

	a	C₁₁	C₁₂	C₄₄	B	G	C₁₂-C₄₄	B/G
SbNNi ₃	3,942	226,7	153,4	-8,6	177,83	9,5	162	18,71
SnNNi ₃	3,91	239,9	153,5	2,2	182,3	18,6	151,3	9,8
PtNNi ₃	3,782	316,9	197,7	50,5	237,43	54,14	147,2	4,38
InNTi ₃	4,195	137,69	161,35	38,54	153,46	18,39	122,81	8,34
CuNNi ₃	3,745	396,9	121,9	7,8	213,56	59,68	114,1	3,57
GaNNi ₃	3,788	336,8	134,3	34,9	201,8	61,44	99,4	3,28
ZnNNi ₃	3,77	381,6	116,5	17,9	204,86	63,76	98,6	3,21
AlNTi ₃	4,1123	199,42	146,86	50,72	164,38	40,94	96,14	4,01
AgNNi ₃	3,778	321,1	130	48,9	193,7	67,56	81,1	2,86
CdNNi ₃	3,852	324,4	119,2	38,1	187,6	63,9	81,1	2,93
PdNNi ₃	3,783	313,3	161,5	81,1	212,1	79,02	80,4	2,68
TiNTi ₃	4,204	198	128,31	52,62	151,54	45,51	75,69	3,32
AlNNi ₃	3,779	431,4	96,1	48	207,86	95,86	48,1	2,16
InNNi ₃	3,844	303,5	132,5	111,4	189,5	101,04	21,1	1,87
MgNNi ₃	3,82	319,9	108,6	96,9	179,03	100,4	11,7	1,78
AsNBa ₃	5,309	90,408	23,327	24,762	45,68	28,27	-1,435	1,61
PbNCa ₃	4,919	75	38	43	50,33	33,2	-5	1,51
BiNSr ₃	5,17	84,8	13,83	18,94	37,48	25,55	-5,11	1,46
TiNCa ₃	4,949	82,2	30,3	37,1	47,6	32,64	6,8	1,45
GeNCa ₃	4,787	102	36	43	58	39	-7	1,48
SbNBa ₃	5,404	98,18	18,802	27,862	45,26	32,59	-9,06	1,38
SbNCa ₃	4,8541	113,04	26,57	43,82	55,39	43,58	-17,25	1,27
BiNBa ₃	5,42	117,96	22,03	45,43	54	46,44	-23,4	1,16
SbNSr ₃	5,12	94,49	15,2	39,94	41,63	39,82	-24,74	1,04
PNCa ₃	4,703	151	23	48	65,66	54,4	-25	1,2
BiNCa ₃	4,864	124	25	50	58	49,8	-25	1,16
AsNSr ₃	5,03	98,57	14,78	46,41	42,71	44,6	-31,63	0,95

Tableau [III.3] : Propriétés mécaniques des Antiperovskites à base de carbures

[12,13]

	a	C₁₁	C₁₂	C₄₄	B	G	C₁₂-C₄₄	B/G
ZrCNi ₃	3,915	312	110	69	177,33	81,8	41	2,16
CdCNi ₃	3,867	341	127	72	198,33	86	55	2,3
AgCNi ₃	3,825	312	104	57	173,33	75,8	47	2,28
TcCNi ₃	3,825	357	148	76	217,66	87,4	72	2,49
ZnCNi ₃	3,793	344	110	64	188	85,2	46	2,2
MgCNi ₃	3,812	340	102	57	181,33	81,8	45	2,21
AlCTi ₃	4,144	329,72	69,18	91,5	156,026	107	-22,32	1,45
InCTi ₃	4,199	292,72	74,15	85,31	147	94,9	-11,16	1,54
TlCTi ₃	4,209	279,3	82,92	72,76	148,38	82,93	10,16	1,78
AlCSc ₃	4,51	220	40	79	100	83,4	-39	1,19
GaCSc ₃	4,48	227	35	76	99	84	-41	1,17
InCSc ₃	4,56	213	38	81	96,33	83,6	-43	1,15
TlCSc ₃	4,56	212	36	80	94,66	83,2	-44	1,13
ScCRh ₃	4,082	390	146	81	227,33	97,4	65	2,33
LuCRh ₃	4,147	354	150	81	218	89,4	69	2,43
YCRh ₃	4,16	337	146	79	209,66	85,6	67	2,44
LaCRh ₃	4,262	281	145	63	190,33	65	82	2,92
MgCNi ₃	3,829	309,47	101,84	42,64	171,05	67,11	59,2	2,54
AlCPd ₃	4,132	263,9	136,2	59,3	178,76	61,12	76,9	2,92
InCPd ₃	4,206	211,9	148,6	22,2	169,7	25,98	126,4	6,53
GeCPd ₃	4,183	286,8	89,3	68,5	155,13	80,6	20,8	1,92
PbCPd ₃	4,293	284,3	74,5	57,7	144,43	76,58	16,8	1,88
ScCPd ₃	4,207	232,2	136,9	14,8	168,66	27,94	122,1	6,03
YCPd ₃	4,292	288,6	93,3	108,4	158,4	104,1	-15,1	1,52
NbCPd ₃	4,189	236,6	165,1	12	188,93	21,5	153,1	8,78
GaCPt ₃	4,198	302,6	141,6	116,5	195,26	102,1	25,1	1,91
CdCPt ₃	4,231	101,5	245,8	100,5	197,7	31,44	145,3	6,28
SnCPt ₃	4,292	322,6	113,7	157,3	183,33	136,2	-43,6	1,34
ScCPT ₃	4,242	324,2	136,1	39,4	198,8	61,26	96,7	3,24
YCPT ₃	4,322	159,4	197,4	154	184,73	84,8	43,4	2,17
NbCPT ₃	4,222	320,7	189,6	164,3	233,3	124,8	25,3	1,86
MoCPT ₃	4,187	232,6	234,7	54	234	31,98	180,7	7,31
AlCCr ₃	3,887	448,18	297,98	68,31	348,04	71,03	229,67	4,9
GaCCr ₃	3,891	480,81	314,43	64,63	369,89	72,05	249,8	5,13
VCrRu ₃	3,957	615	143	146	300,33	182	-3	1,65
NbCRu ₃	4,014	566	178	147	307,33	165,8	31	1,85
TaCRu ₃	4,05	546	187	150	306,66	161,8	37	1,89

III.3. Techniques de calculs

III.3.1. L'analyse en composantes principales (ACP)

III.3.1.1. Etude des propriétés structurales

L'analyse des résultats de l'ACP entre les Antiperovskites à base de nitrures et carbures différents est donnée par les graphes des observations "scores" et des variables "loadings". Les "scores" donnent des informations sur les échantillons et traite la façon dont ils se comportent et les "loadings" donnent des informations sur les relations qui existent entre les propriétés.

La première analyse consiste à examiner les différences entre les 80 carbures et nitrures. Le résultat des "Score plot" de cette analyse est montré sur **la figure [III.1]**.

Pour cette analyse, le signe de chaque composante principale n'a qu'une signification relationnelle. Nous remarquons que PC1 (F1) capture 51,85% de la variance, tandis que PC2 (F2) capture 33,60%. Aucun autre PC n'est inclus dans l'une des discussions, car ils ne fournissent pas d'informations significatives. A partir de cette figure, il apparaît deux regroupements importants, le premier avec un PC2 positif que nous notons cluster1 et l'autre avec un PC2 négatif que nous cluster2. Dans un premier aperçu, il apparaît que le cluster1 comprend des nitrures et le cluster2 inclus des carbures. Par conséquent, les PCA distinguent clairement les nitrures et les carbures des pérovskites inverses.

[Les lignes pointillées de la figure [III.2]. Ceci est remarquable, puisque PC2 diminue, nous descendons dans la même colonne du tableau périodique.

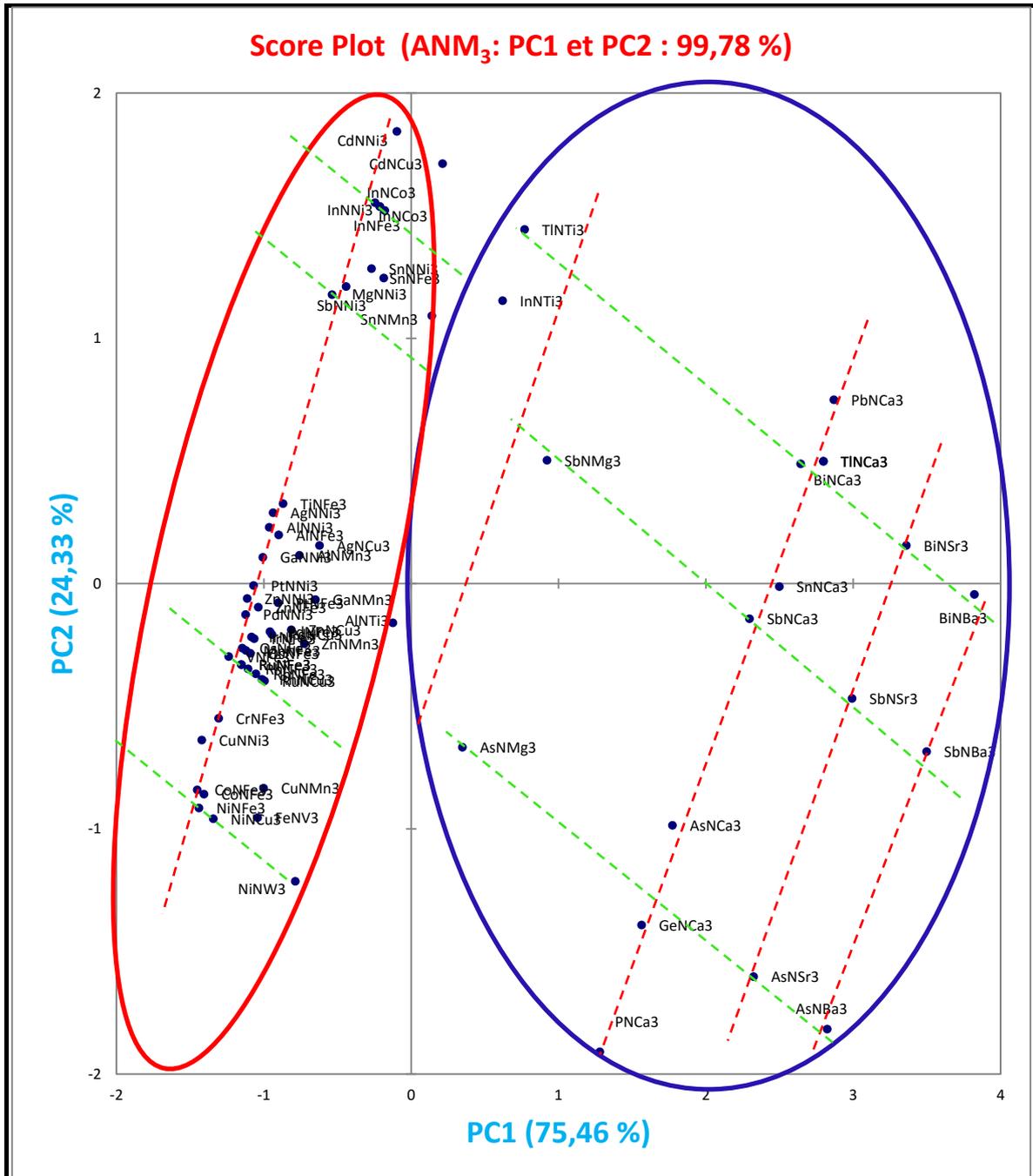


Figure [III.2] : Graphe des observations pour les Antiperovskites à base de nitrures

En zoomant le Cluster 2, Nous remarquons les mêmes tendances pour les Antiperovskites à base de carbures **figures [III.3]**.

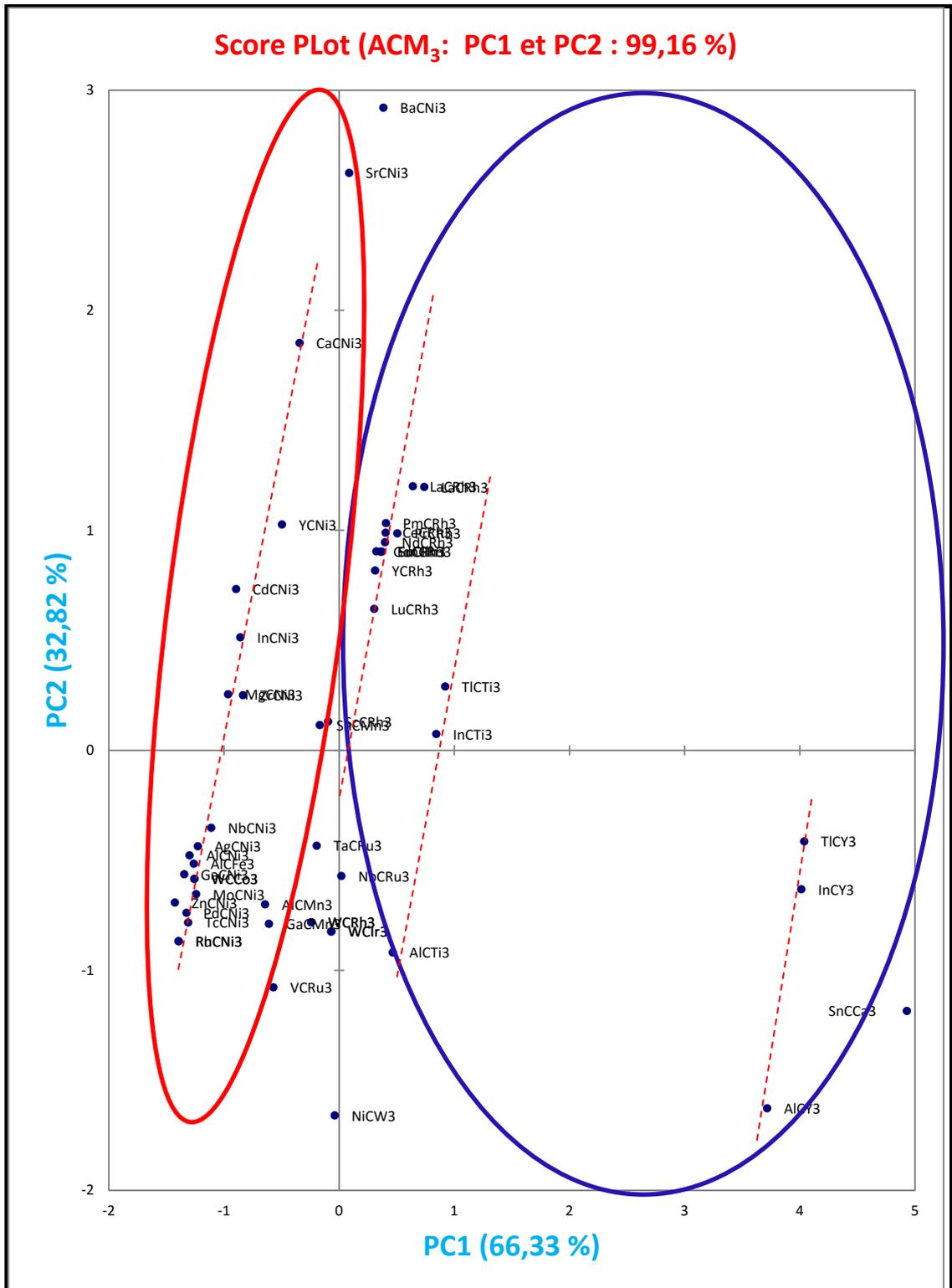


Figure [III.3] : Graphe des observations pour les Antiperovskites à base de carbures

➤ La figure [III.4] montre les graphes des variables « loadings » correspondant aux échantillons représentés sur la figure [III.1]. Les axes des graphes de loadings et scores sont identiques ainsi l'information dans les graphiques peut être comparée directement.

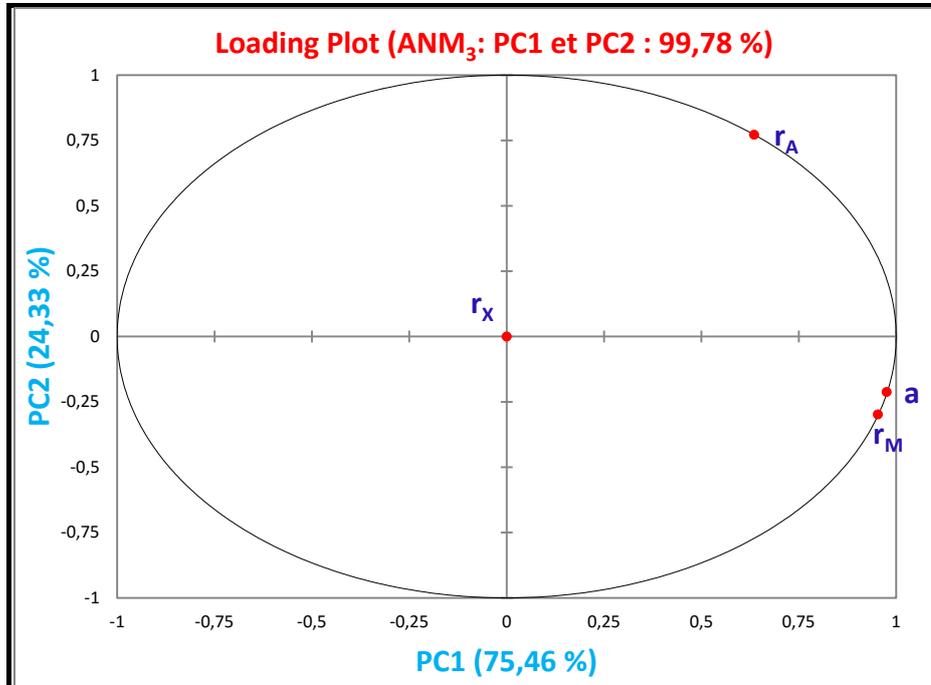


Figure [III.4]: Graphe des variables pour les carbures et nitrures correspondant aux observations, chaque point correspond à une propriété

Les propriétés avec des valeurs PC similaires sont fortement corrélées, alors que les valeurs PCs inverses indiquent des corrélations inverses. Nous remarquons d'après la figure [III.4], que le paramètre du réseau est fortement corrélé avec le r_M (presque dans la même position).

Nous nous attendons donc à ce que le paramètre de réseau "a" soit une fonction complexe de r_A , r_M et r_X . Il est donc important de savoir comment la taille des cations (M) influe sur la valeur du paramètre de maille, ce qui peut fournir des lignes directrices pour la sélection des ions de dopage. En d'autres termes, on veut obtenir la corrélation entre le "a" les rayons r_A , r_M et r_X . Dans notre travail, les relations entre le paramètre de réseau (a) et les rayons du site A, du site M et du site X seront calculées par la suite en utilisant la méthode des moindres carrés partiels (PLS).

III.3.1.2. Etude des propriétés mécaniques

Le premier résultat intéressant à identifier dans l'analyse en composantes principales est la matrice des corrélations : les deux tableaux suivants correspondent aux matrices de corrélations des Antiperovskites à base de nitrures et carbures respectivement :

Tableau [III.4] : Matrice des corrélations des Antiperovskites à base de nitrures

	a	C₁₁	C₁₂	C₄₄	B	G	C₁₂-C₄₄	B/G
a	1	-0,901	-0,897	-0,155	-0,969	-0,512	-0,789	-0,407
C₁₁	-0,901	1	0,723	0,141	0,924	0,687	0,626	0,184
C₁₂	-0,897	0,723	1	0,085	0,932	0,245	0,915	0,567
C₄₄	-0,155	0,141	0,085	1	0,121	0,728	-0,322	-0,488
B	-0,969	0,924	0,932	0,121	1	0,496	0,834	0,409
G	-0,512	0,687	0,245	0,728	0,496	1	-0,064	-0,419
C₁₂-C₄₄	-0,789	0,626	0,915	-0,322	0,834	-0,064	1	0,734
B/G	-0,407	0,184	0,567	-0,488	0,409	-0,419	0,734	1

Tableau [III.5] : Matrice des corrélations des Antiperovskites à base de carbures

	a	C₁₁	C₁₂	C₄₄	B	G	C₁₂-C₄₄	B/G
a	1	-0,561	-0,398	0,115	-0,582	-0,113	-0,423	-0,127
C₁₁	-0,561	1	0,301	0,358	0,759	0,717	0,081	-0,221
C₁₂	-0,398	0,301	1	0,114	0,849	-0,114	0,847	0,608
C₄₄	0,115	0,358	0,114	1	0,276	0,82	-0,432	-0,524
B	-0,582	0,759	0,849	0,276	1	0,319	0,623	0,292
G	-0,113	0,717	-0,114	0,82	0,319	1	-0,542	-0,695
C₁₂-C₄₄	-0,423	0,081	0,847	-0,432	0,623	-0,542	1	0,833
B/G	-0,127	-0,221	0,608	-0,524	0,292	-0,695	0,833	1

Sur la base des deux tableaux on remarque que le B/G et C₁₂-C₄₄, sont fortement corrélés (**0,734**) et (**0,833**) respectivement pour les Antiperovskites à base nitrures et carbures, et la corrélation inverse entre B/G et G (**-0,419**) et (**-0,695**). L'analyse en composantes principales nous déduit les axes principaux, dans notre cas la première composante principale (PC₁) est le

vecteur propre qui correspond à la plus grande valeur propre, et PC₂ est le vecteur propre correspondant à la deuxième plus grande valeur propre.

Dans notre travail, nous cherchons à comprendre la tendance des propriétés élastiques et mécaniques des composés Antiperovskites à l'aide des techniques d'exploration de données. Cependant le rapport B / G est considéré comme critère de mesure de ductilité. La ductilité est caractérisée par un rapport B / G élevé (> 1,75), tandis qu'un faible B / G indique que le matériau est fragile.

Un autre critère physique utilisé pour estimer la tendance de ductilité de certains matériaux cubiques c'est la pression de Cauchy (C₁₂-C₄₄), et qui est basé sur le degré du caractère angulaire de la liaison chimique. En règle générale, les matériaux ductiles ont des valeurs positives de la pression de Cauchy, ce qui correspond à une liaison métallique plus isotrope. D'autre part, les matériaux fragiles présentent des valeurs négatives de la pression de Cauchy, qui résultent du caractère plus angulaire de la liaison.

La première analyse effectuée consiste à examiner les corrélations entre les 32 composés Antiperovskites (tableau III-2). Les graphes de résultats résultant de cette analyse sont montrés sur les figures (III-5) et (III-6).

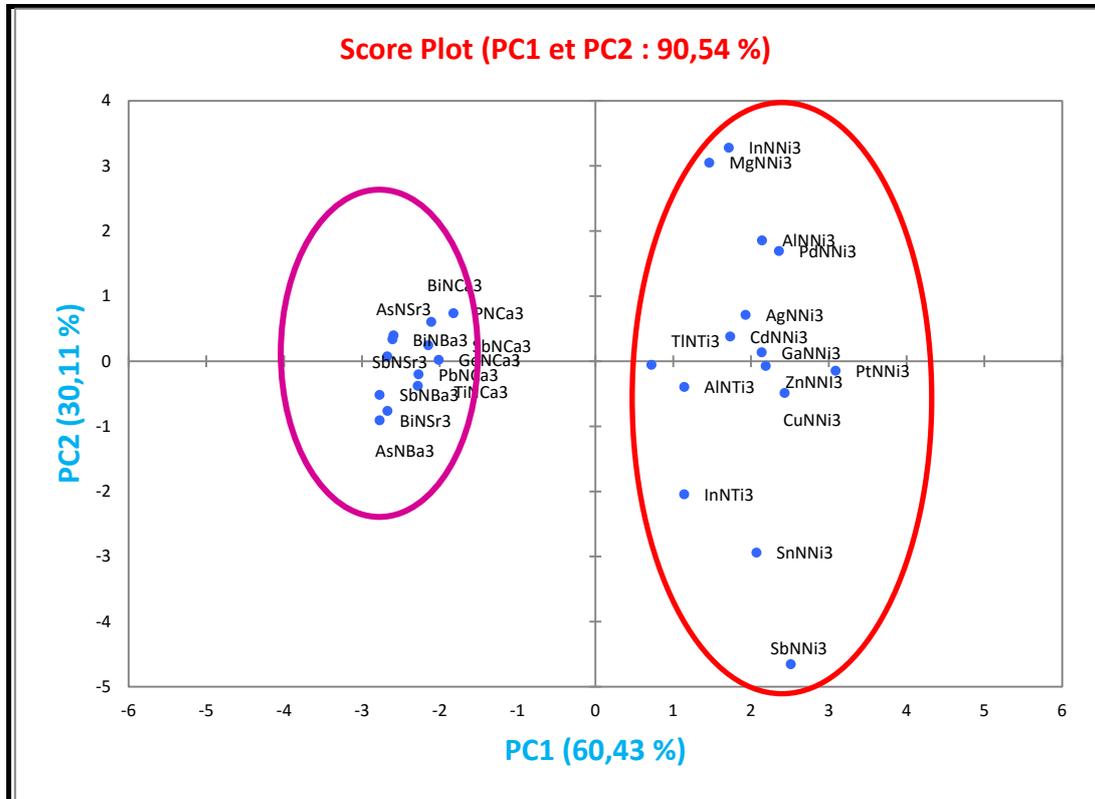


Figure [III.5] : Graphe des observations pour les Antiperovskites à base de Nitrures

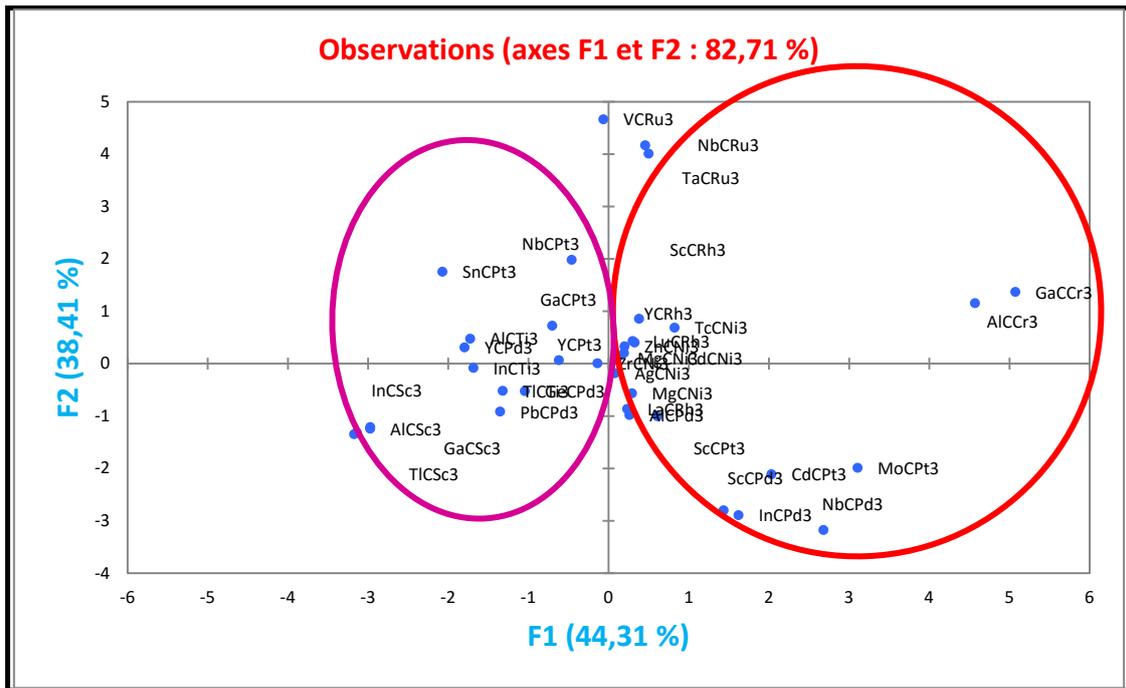


Figure [III.6] : Graphe des observations pour les Antiperovskites à base de Carbures

Dans notre cas, PC_1 capture **60,43%** (**44,31%**) du désaccord dans l'ensemble de données, et PC_2 capture **30,11%**(**38,41%**) du désaccord respectivement pour les nitrures et les carbures comme nous le voyons dans **les figures [III.5] et [III.6]**. Aucune autre composante principale PCs n'est incluse dans ces discussions parce qu'elles ne fournissent pas des informations significatives.

En analysant **la figure[III.5]** des scores pour les Antiperovskites à base de nitrure, deux importants groupes ou clusters émergent ceux avec un PC_1 positif et qui correspond aux composés de métaux de transition Ni_3 , Ti_3 , [$InNNi_3$, $MgNNi_3$, $PdNNi_3$, $AgNNi_3$, $GaNNi_3$, $CuNNi_3$, $SnNNi_3$,], que nous notons cluster1, et ceux avec un PC_1 négatif correspondant aux métaux alcalino-terreux Ca_3 , Sr_3 , Ba ; [$BiNca_3$, $PNCa_3$, $SbNca_3$, $TiNca_3$, $AsNSr_3$, $BiNSr_3$, $BiNBa_3$...] que nous notons cluster 2.

➤ Dans un premier aperçu, il s'avère que le premier cluster correspond à des Antiperovskites avec un grand module de cisaillement (G), un grand module de compressibilité et notamment un grand rapport B/G , ce qui indique que ces matériaux possèdent une grande dureté avec une ductilité appréciables, tandis que le cluster2 inclut ceux avec un petit G et B/G , ce qui nous indique la fragilité de ces matériaux.

➤ En analysant **la figure [III.6]** des scores pour les Antiperovskites à base de carbure, deux importants groupes ou clusters émergent ceux avec un PC_1 positif que nous notons cluster 1 et ceux avec un PC_2 négatif que nous notons cluster 2.

➤ Les matériaux du premier cluster correspondent aux Antiperovskites avec un grand module de compressibilité, un grand rapport B/G et une pression de Cauchy positive, ce qui indique que ces matériaux possèdent une bonne dureté avec une ductilité appréciable. Les matériaux du deuxième cluster correspondent aux Antiperovskites avec un petit rapport B/G et une pression de Cauchy négative, indiquant la fragilité de ces matériaux.

➤ Les figures [III.7] et [III.8] montrent les graphes des variables « loadings » correspondant aux échantillons représentés sur les figures [III.5] et [III.6]. Les axes des deux graphes de loadings et scores sont identiques ainsi l'information dans les deux graphiques peut être comparée directement.

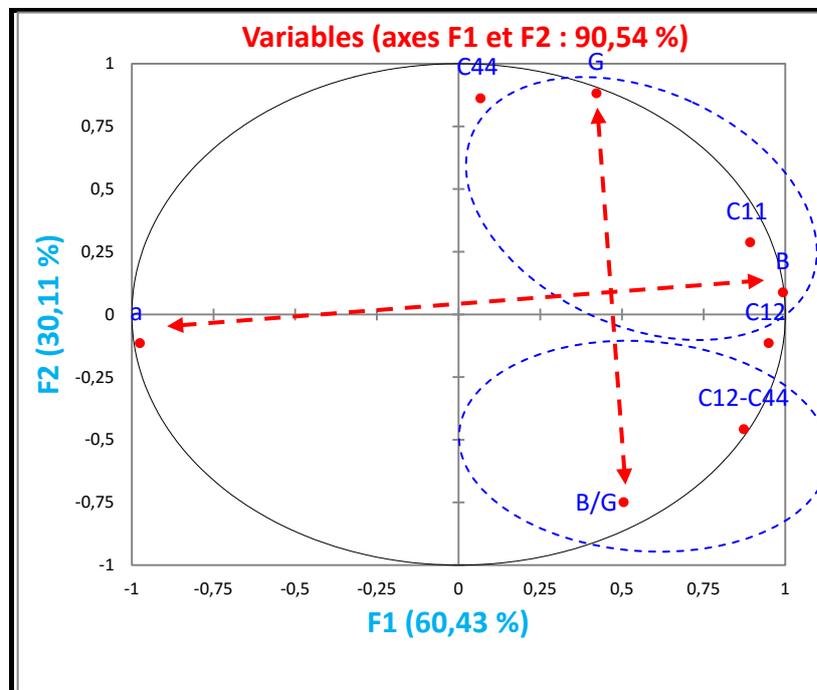


Figure [III.7] : Graphe des variables pour les nitrures correspondant aux observations, chaque point correspond à une propriété

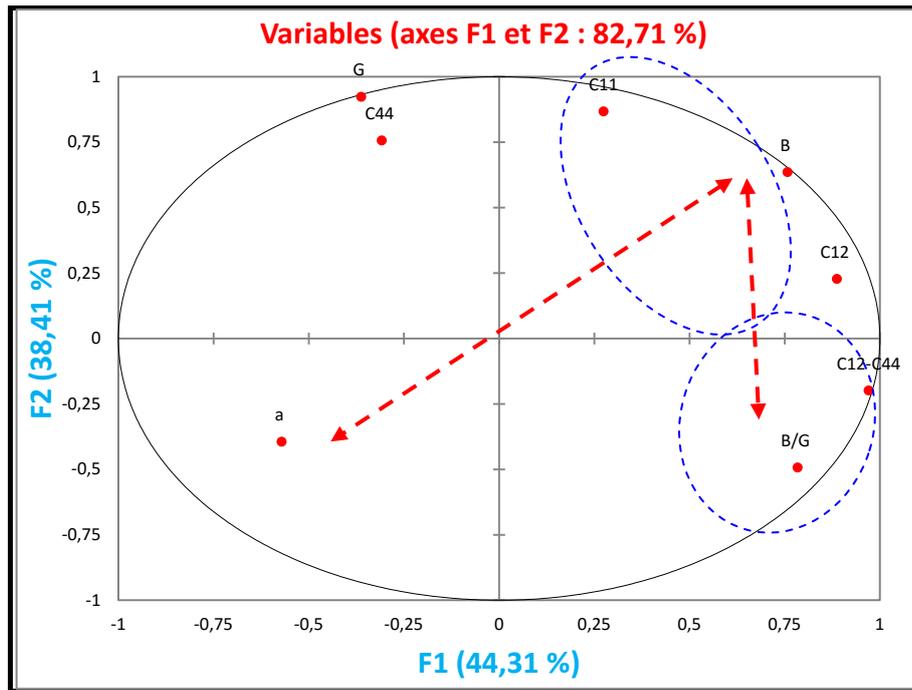


Figure [III.8] : Graphe des variables pour les carbures correspondant aux observations, chaque point correspond à une propriété

➤ On remarque d'après les figures [III.7] et [III.8] deux clusters différents, l'un avec un PC2 négatif ((B/G), C₁₂-C₄₄) et l'autre avec un PC2 positif (B, C₄₄, C₁₁, G). Les paramètres du premier groupe semblent représenter les caractéristiques de ductilité, alors que ceux du groupe 2 semblent représenter la dureté.

➤ Plusieurs corrélations entre les propriétés ne sont pas aussi évidentes. Cependant une corrélation qui est bien apparente est celle entre B et B/G. B et B/G sont inversement corrélés pour les Antiperovskites à base de carbures et nitrures, cela indique que si la dureté augmente la ductilité diminue qui est bien en accord avec les observations expérimentales. Tandis que G et C₄₄ sont fortement corrélés, la même corrélation est observée entre la pression de Cauchy (C₁₂-C₄₄) et le C. Il semble également dans les figure, que le paramètre de réseau (a) est inversement corrélé avec le module de compressibilité (B) ce qui confirme bien le fait que les matériaux avec un petit paramètre du réseau sont incompressibles.

➤ Pour confirmer le fait qu'une variable est fortement liée à une composante principale, il suffit de consulter la table suivante des cosinus carrés :

Tableau [III.6] : Cosinus carrés des variables (Antiperovskites à base de nitrures)

	PC ₁	PC ₂	PC ₃	PC ₄	PC ₅	PC ₆	PC ₇	PC ₈
C₁₁	0,796	0,083	0,112	0,006	0,003	0,000	0,000	0,000
C₁₂	0,901	0,013	0,058	0,026	0,002	0,000	0,000	0,000
C₄₄	0,005	0,743	0,252	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
B	0,986	0,008	0,002	0,002	0,002	0,000	0,000	0,000
G	0,178	0,779	0,015	0,027	0,001	0,000	0,000	0,000
C₁₂-C₄₄	0,762	0,209	0,001	0,026	0,001	0,001	0,000	0,000
B/G	0,255	0,561	0,058	0,125	0,001	0,000	0,000	0,000
a	0,951	0,013	0,000	0,001	0,035	0,000	0,000	0,000

Tableau [III.7] : Cosinus carrés des variables (Antiperovskites à base de carbures)

	PC ₁	PC ₂	PC ₃	PC ₄	PC ₅	PC ₆
C₁₁	0,075	0,753	0,074	0,098	0,000	0,000
C₁₂	0,787	0,052	0,139	0,015	0,007	0,000
C₄₄	0,095	0,573	0,271	0,054	0,007	0,000
B	0,574	0,404	0,011	0,008	0,003	0,000
G	0,131	0,853	0,002	0,006	0,008	0,000
C₁₂-C₄₄	0,942	0,039	0,004	0,000	0,015	0,000
B/G	0,614	0,243	0,032	0,015	0,096	0,000
a	0,326	0,155	0,391	0,120	0,008	0,000

Plus le cosinus est élevé (en valeur absolue), plus la variable est liée à l'axe. Plus le cosinus est proche de zéro, moins la variable est liée à l'axe. Dans notre cas, l'axe PC₁ est clairement lié à C₁₂, B, C₁₂-C₄₄, a avec des cosinus **0,901 (0,787)**, **0,986 (0,574)** **0,762 (0,942)** et **0,951(0,326)** pour les nitrures et carbures respectivement, et l'axe PC₂ est lié à la variable C₄₄ et G avec des cosinus **0,743 (0,573)** et **0,779(0,853)** pour les nitrures et carbures respectivement.

Les résultats précédents peuvent être confirmés en regardant les graphes suivants des "Biplot" superposant les échantillons et les propriétés :

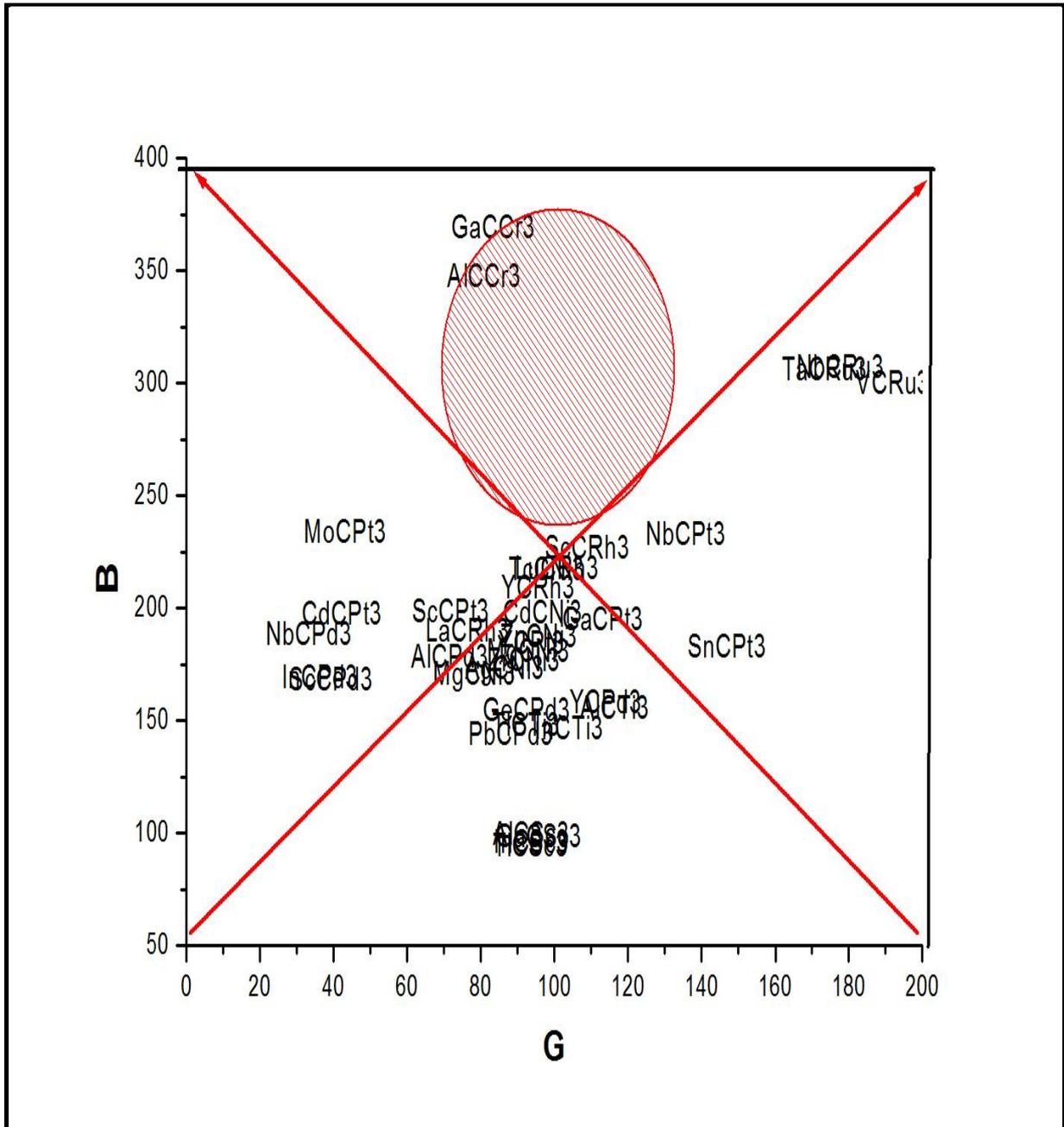


Figure [III.12] : variation du B en fonction de G (Carbures)

En analysant la figure [III.12] des Antiperovskites à base de Carbure, nous constatons que les composés CaCCr_3 et AlCCr_3 possèdent de grande valeurs de B et G et notamment B/G, Ainsi ces matériaux sont durs et ductile à la fois. Dans ce cas nous pouvons penser qu'ils servent et de très bons revêtements.

Pour confirmer ces résultats nous avons tracé les graphes suivants de $\text{C}_{12}\text{-C}_{44}$ en fonction de B/G et ceci pour les carbures et nitrures.

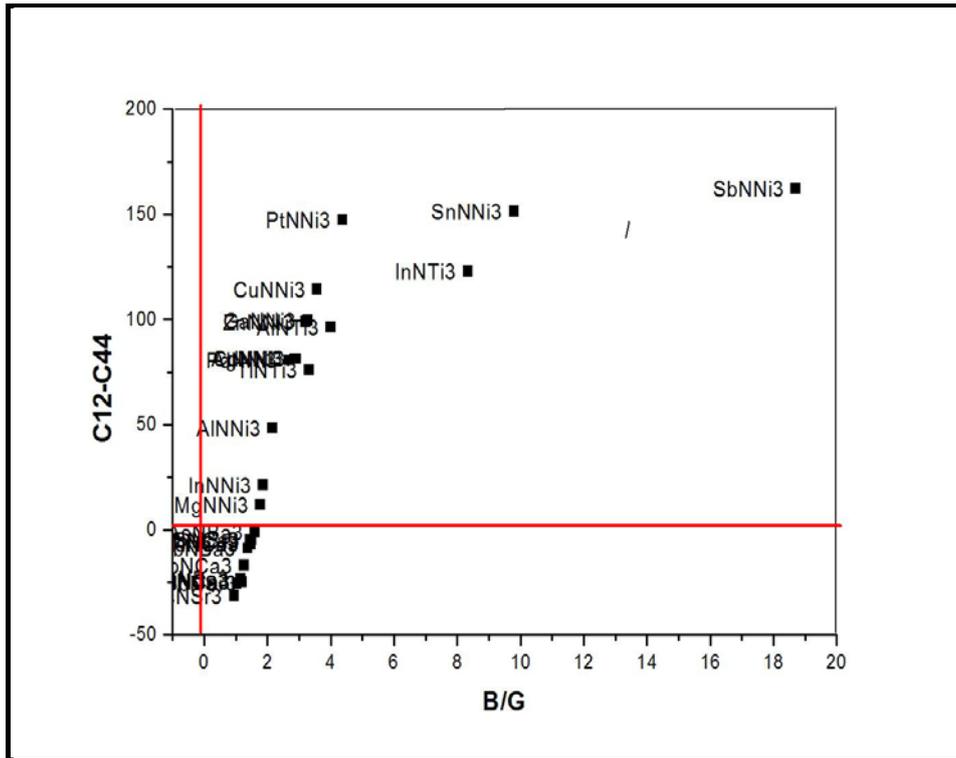


Figure [III.13] : variation du C₁₂-C₄₄ en fonction de B/G (Nitrures)

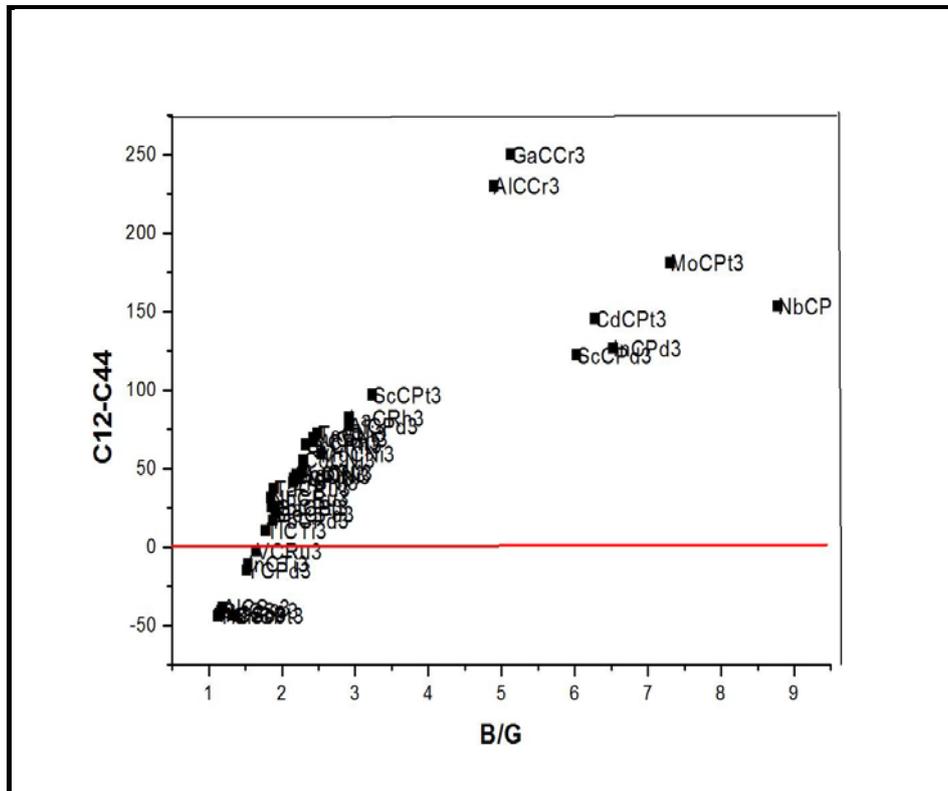


Figure [III.14] : variation du C₁₂-C₄₄ en fonction de B/G (carbures)

Chap. III : Résultats et discussions

D'après les figures [III.13] et [III.14], nous remarquons que toutes les Antiperovskites à base de métaux de transition possèdent une valeur positive de la pression de Cauchy et leurs rapports B / G sont très importants. Ainsi, ces composés peuvent présenter un comportement fortement ductile, et notamment SnNNi_3 , SbNNi_3 et InNTi_3 pour les Nitrures et CdCPt_3 , MoCPt_3 , ScCPd_3 pour les carbures. Tandis que tous les Antiperovskites de métaux alcalino-terreux ont une pression de Cauchy négative et leurs B / G sont inférieurs à 1,75. Alors ces composés sont fragiles ce qui confirme nos résultats précédents.

Par conséquent, l'information présentée sur les figures [III-5] et [III-6] peut également être employée pour concevoir des revêtements durs sous forme de super-réseaux. Comme il a été expliqué dans l'introduction, des matériaux avec une grande différence de modules de cisaillements (ΔG) devraient être employés pour la synthèse de revêtements multicouches pour atteindre des grandes valeurs de dureté. Un ΔG important permettra aux interfaces de la couche d'agir comme des barrières efficaces à la propagation des dislocations des couches plus douces aux couches plus lourdes. En appliquant ce critère aux calculs fait aux composés pérovskites inverses calculés, on peut prédire à partir des résultats d'ACP les matériaux capables d'être utilisés comme revêtements durs. Donc, toute combinaison de matériaux du cluster1 avec un PC2 négatif (SnNNi_3 , SbNNi_3 et InNTi_3) avec un des matériaux du cluster 2 avec un PC2 positif (AlNNi_3 , PdNNi_3 , MgNNi_3 , InNNi_3) comme substrat pourrait donner d'intéressant super- réseaux, par exemple ($\text{AlNNi}_3 / \text{SnNNi}_3 \dots$). Les valeurs de ces ΔG peuvent dépasser 90 dans cette pérovskite inverse, s'approchant des super-réseaux métalliques les plus connus qui peuvent dépasser 120.

III.3.2. Le modèle PLS (Partial Least Square)

III.3.2.1. Mesures de l'importance de variables

Dans le modèle PLS une variable X_k peut être importante pour la modélisation de Y , ces variables sont identifiées par des grands coefficients de régression b_k . Un résumé de l'importance d'une variable X pour X et Y à la fois est donné par le graphe des VIP (Variable Importance for the Projection) pour chacune des variables explicatives, sur chaque composante. Cela permet d'identifier rapidement quelles sont les variables explicatives les plus importantes sur l'ensemble des modèles **figure [III.15]**.

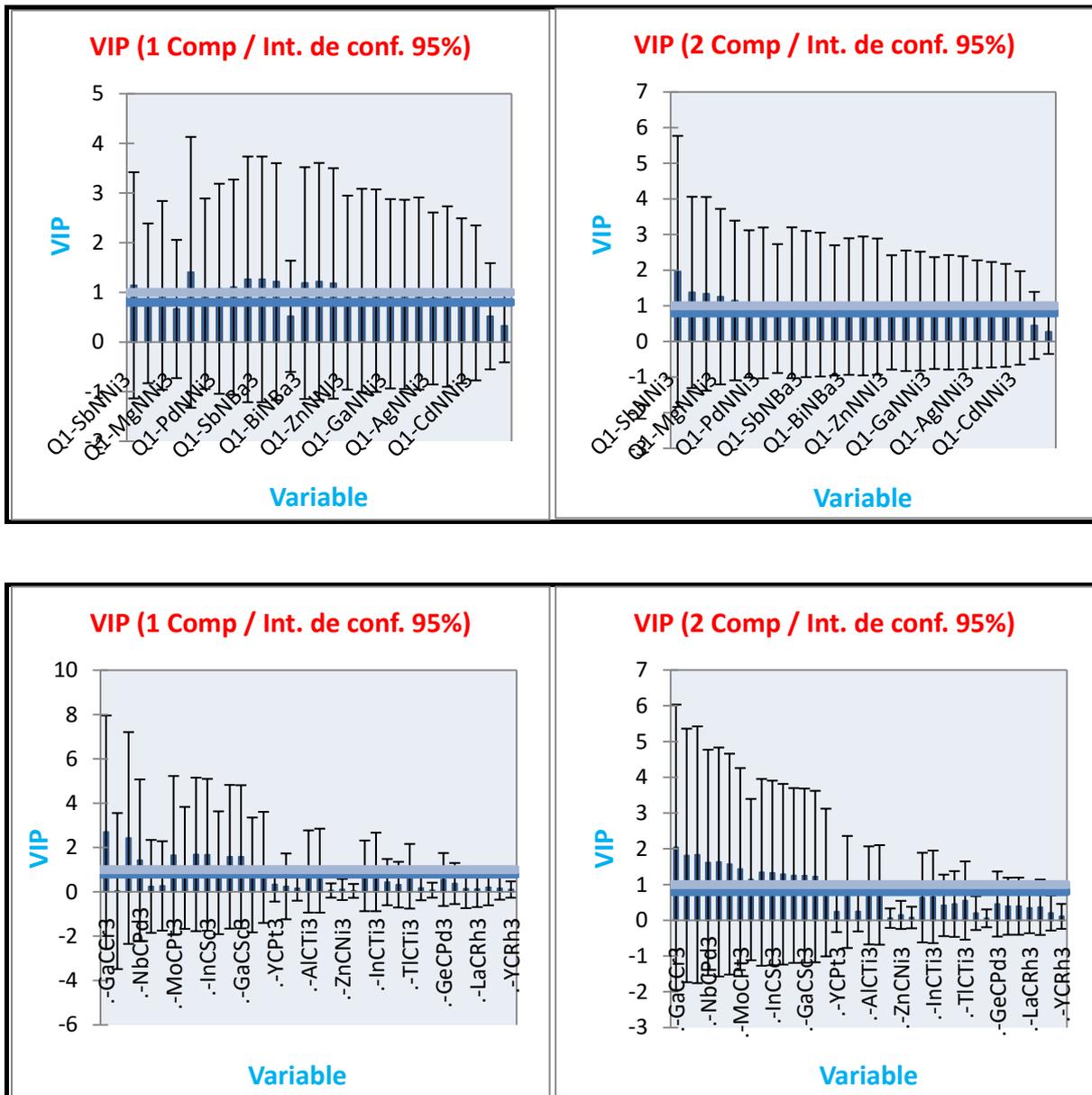


Figure [III.15] : VIP pour les deux premières composantes pour les nitrures et carbures respectivement

Sur la première composante, les [PdNNi₃, SbNBa₃, BiNBa₃, ZnNNi₃] [GaCCr₃, NbCPd₃, MoCPt₃, InCSc₃, GaCSc₃] apparaissent comme étant influentes pour les nitrures et carbures respectivement, pour la deuxième composante c'est [SbNNi₃, MgNNi₃, PdNNi₃], [GaCCr₃, NbCPd₃, MoCPt₃, InCSc₃] qui influence le modèle.

III.3.2.2. Paramètres et équations du modèle

La régression par les moindres carrés partiels (régression PLS) est une méthode statistique qui a une certaine relation avec la régression des composantes principales; au lieu de trouver des hyperplans de variance minimale entre la réponse et les variables indépendantes, il trouve un modèle de régression linéaire en projetant les variables prédites et les variables observables dans un nouvel espace.

La prédiction a été effectuée sur la base des bases de données du tableau [III.1]. En utilisant la méthode PLS, nous avons connecté la matrice X des variables prédictives avec la matrice Y des variables prédites (réponse). En d'autres termes, sans aucune information sur les propriétés structurales des Antiperovskites dans l'ensemble de test ou données de départ (Tableau [III.1]), il était possible de prédire ces quantités en utilisant le modèle de prédiction par les données des constantes expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.

Le modèle prédit pour la constante de réseau est:

$$a = 7,25 - 6,28 * r_X + 0,33 * r_A + 1,48 * r_M$$

Les paramètres des modèles correspondant à chacune des variables dépendantes sont affichés sur le **tableau [III.8]**. Les équations sont alors données afin de les utiliser ultérieurement.

Chap. III : Résultats et discussions

Tableau [III.8] : Tableau des paramètres de maille prédit

	r_X	r_A	r_M	a	$a_{\text{prédit}}$	Erreur %		r_X	r_A	r_M	a	$a_{\text{prédit}}$	Erreur %
ZrCNi ₃	0,91	1,6	1,24	3,92	3,912	0,003	SbNMg ₃	0,92	1,59	1,6	4,351	4,38	-0,029
CdCNi ₃	0,91	1,71	1,24	3,84	3,949	-0,105	AsNMg ₃	0,92	1,39	1,6	4,333	4,312	0,021
AgCNi ₃	0,91	1,44	1,24	3,83	3,858	-0,033	AsNBa ₃	0,92	1,39	2,22	5,309	5,233	0,076
TcCNi ₃	0,91	1,36	1,24	3,83	3,831	-0,006	SbNBa ₃	0,92	1,59	2,22	5,404	5,3	0,104
ZnCNi ₃	0,91	1,38	1,24	3,77	3,838	-0,068	BiNBa ₃	0,92	1,7	2,22	5,42	5,337	0,083
AlCNi ₃	0,91	1,43	1,24	3,8	3,855	-0,055	SbNCA ₃	0,92	1,59	1,97	4,854	4,929	-0,0749
GaCNi ₃	0,91	1,41	1,24	3,79	3,848	-0,058	SnNCA ₃	0,92	1,62	1,97	4,946	4,939	0,007
InCNi ₃	0,91	1,66	1,24	3,88	3,932	-0,052	PbNCA ₃	0,92	1,75	1,97	4,955	4,983	-0,028
CaCNi ₃	0,91	1,97	1,24	3,96	4,036	-0,08	TiNCA ₃	0,92	1,71	1,97	4,985	4,969	0,0161
SrCNi ₃	0,91	2,15	1,24	4,05	4,096	-0,043	GeNCA ₃	0,92	1,37	1,97	4,757	4,855	-0,0977
BaCNi ₃	0,91	2,22	1,24	4,14	4,12	0,023	AsNCA ₃	0,92	1,44	1,97	4,77	4,878	-0,108
YCNi ₃	0,91	1,78	1,24	3,98	3,972	0,003	BiNCA ₃	0,92	1,7	1,97	4,888	4,966	-0,078
NbCNi ₃	0,91	1,46	1,24	3,86	3,865	-0,002	PNCa ₃	0,92	1,28	1,97	4,73	4,825	-0,095
MoCNi ₃	0,91	1,39	1,24	3,84	3,841	-0,001	PdNCu ₃	0,92	1,37	1,28	3,86	3,831	0,029
RuCNi ₃	0,91	1,34	1,24	3,8	3,824	-0,024	RhNCu ₃	0,92	1,34	1,28	3,872	3,821	0,051
PdCNi ₃	0,91	1,37	1,24	3,82	3,834	-0,019	RuNCu ₃	0,92	1,34	1,28	3,885	3,821	0,064
RhCNi ₃	0,91	1,34	1,24	3,8	3,824	-0,024	NiNCu ₃	0,92	1,24	1,28	3,83	3,787	0,043
MgCNi ₃	0,91	1,6	1,24	3,86	3,912	-0,0492	ZnNCu ₃	0,92	1,38	1,28	3,94	3,834	0,106
SnCMn ₃	0,91	1,62	1,35	3,98	4,082	-0,099	AgNCu ₃	0,92	1,44	1,28	3,96	3,854	0,106
AlCMn ₃	0,91	1,43	1,35	3,87	4,018	-0,146	CdNCu ₃	0,92	1,71	1,28	4,03	3,945	0,085
GaCMn ₃	0,91	1,41	1,35	3,89	4,011	-0,1168	MgNNi ₃	0,92	1,6	1,24	3,82	3,849	-0,029
SnCCa ₃	0,91	1,62	1,97	4,95	5,002	-0,048	ZnNNi ₃	0,92	1,38	1,24	3,77	3,775	-0,005
NiCW ₃	0,91	1,24	1,41	4,09	4,043	0,049	CdNNi ₃	0,92	1,71	1,24	3,852	3,886	-0,034
AlCTi ₃	0,91	1,43	1,45	4,14	4,166	-0,022	AlNNi ₃	0,92	1,43	1,24	3,779	3,792	-0,013
InCTi ₃	0,91	1,66	1,45	4,2	4,243	-0,044	GaNNi ₃	0,92	1,41	1,24	3,788	3,785	0,003
TICTi ₃	0,91	1,71	1,45	4,21	4,26	-0,051	InNNi ₃	0,92	1,66	1,24	3,844	3,869	-0,025
WCCo ₃	0,91	1,41	1,25	3,81	3,863	-0,055	SnNNi ₃	0,92	1,62	1,24	3,91	3,856	0,054
AlCFe ₃	0,91	1,43	1,26	3,78	3,884	-0,104	PdNNi ₃	0,92	1,37	1,24	3,783	3,772	0,011
ScCRh ₃	0,91	1,62	1,34	4,03	4,067	-0,0374	PtNNi ₃	0,92	1,39	1,24	3,782	3,778	0,004
LuCRh ₃	0,91	1,75	1,34	4,14	4,107	0,033	CuNNi ₃	0,92	1,28	1,24	3,745	3,741	0,004
YCRh ₃	0,91	1,78	1,34	4,13	4,121	0,0052	AgNNi ₃	0,92	1,44	1,24	3,778	3,795	-0,017
LaCRh ₃	0,91	1,38	1,34	4,26	4,151	0,109	SbNNi ₃	0,92	1,59	1,24	3,768	3,845	-0,077
WCRh ₃	0,91	1,41	1,34	4,06	3,996	0,064	SnNMn ₃	0,92	1,62	1,35	4,06	4,019	0,041
WClr ₃	0,91	1,41	1,36	4,1	4,026	0,069	GaNm ₃	0,92	1,41	1,35	3,898	3,948	-0,05
AlCY ₃	0,91	1,43	1,78	4,88	4,656	0,222	CuNm ₃	0,92	1,28	1,35	3,903	3,905	-0,002
InCY ₃	0,91	1,66	1,78	4,9	4,733	0,167	InNCo ₃	0,92	1,66	1,25	3,854	3,884	-0,0299
TICY ₃	0,91	1,71	1,78	4,89	4,75	0,139	AlNFe ₃	0,92	1,43	1,28	3,798	3,821	-0,0226
AsNSr ₃	0,92	1,39	2,15	5,03	5,129	-0,099	CoNFe ₃	0,92	1,25	1,26	3,755	3,761	-0,006
SbNSr ₃	0,92	1,59	2,15	5,12	5,196	-0,076	RhNFe ₃	0,92	1,34	1,26	3,829	3,791	0,0382
BiNSr ₃	0,92	1,7	2,15	5,17	5,233	-0,063	IrNFe ₃	0,92	1,36	1,26	3,805	3,798	0,007
OsNFe ₃	0,92	1,35	1,26	3,78	3,794	-0,016	RuNFe ₃	0,92	1,34	1,26	3,795	3,791	0,004

Avant que nous puissions appliquer la technique à un ensemble de composés inconnus, il a d'abord été testé sur notre ensemble de données d'entrée. Les valeurs prédites pour l'ensemble de test sont en bon accord avec l'ensemble de données d'entrée (**tableau [III.8]**). Toutefois; l'erreur est inférieure à 10% pour (AlCMn₃, SnCMn₃, GaCMn₃, LaCRh₃, AlCY₃, InCY₃, TICY₃, SbNBA₃, BiNBA₃, SbNCA₃, ZnNCu₃ et AgNCu₃).

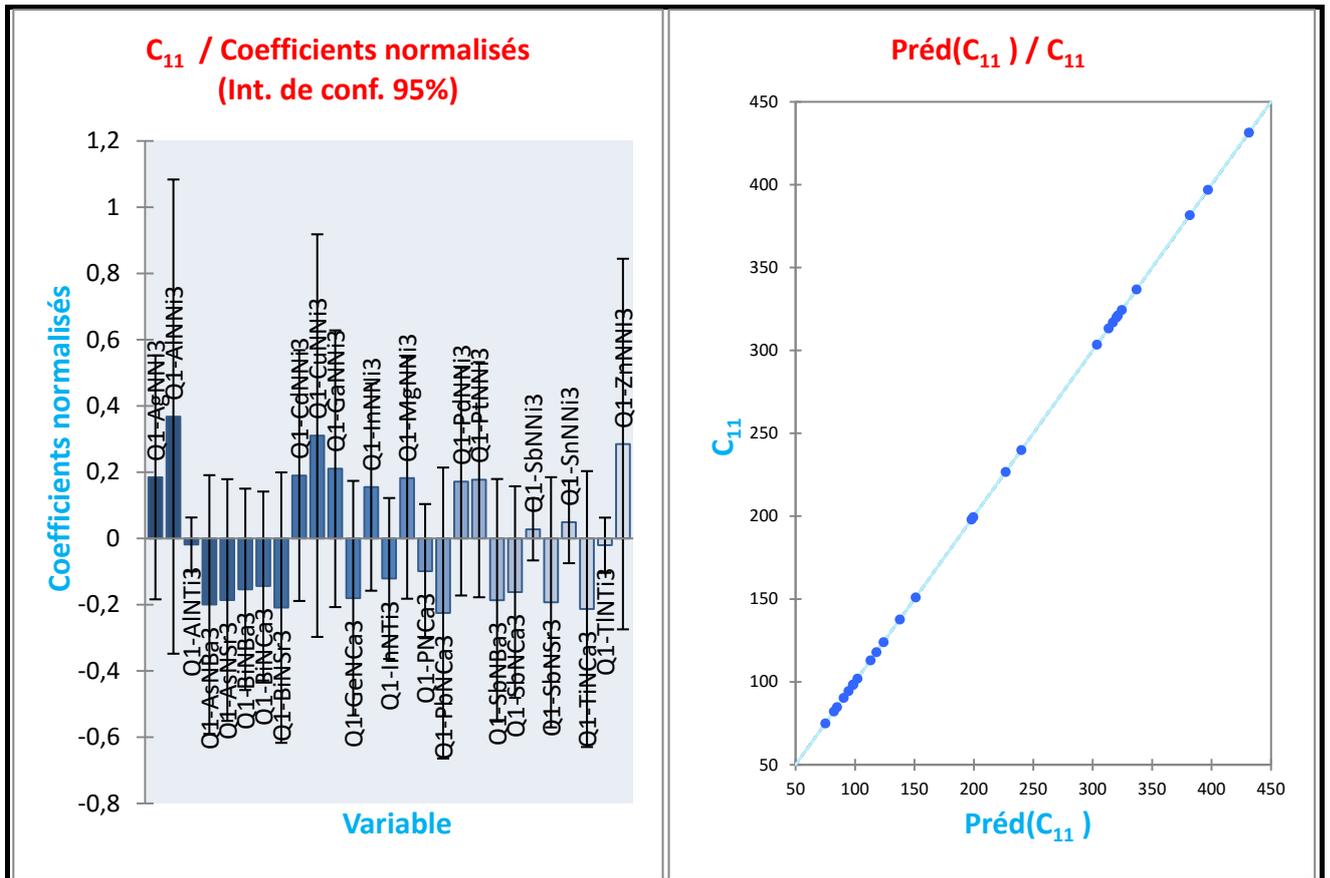
Cependant, Sur la base de ces résultats, nous pouvons commencer à compléter notre analyse de la prédiction de propriétés pour toutes les combinaisons de pérovskites inverses de carbures et de nitrures sur la base de notre modèle prédit. Bien que cette nouvelle base de données soit prometteuse, le défi ultime consiste à développer un test de validation pour certaines de ces prédictions, que la conception de l'une quelconque de ces combinaisons puisse ou non être conçue expérimentalement.

III.3.2.3. Les résidus et prédictions

Le modèle PLS permet aussi de donner des graphes correspondant aux coefficients normalisés ainsi que des graphes des résidus et prédictions permettant d'identifier la qualité du modèle. Nous obtenons alors des résultats plus riches en prenant les graphiques ci-dessous qui correspond aux coefficients normalisés pour le modèle avec et ceci pour la variable **a**.

➤ L'analyse du modèle correspondant à la première variable **a** nous permet de conclure que les ensembles des nitrures [AsNBa₃, AsNSr₃, BiNBa₃, BiNCa₃, BiNSr₃, GeNCa₃, PNCa₃, PbNCa₃, SbNBa₃, SbNCa₃, SbNSr₃, TiNCa₃], et carbures [AlCSc₃, GaCSc₃, InCSc₃, TICSc₃] sont significatives et influencent le modèle. Nous remarquons aussi dans le graphe des prédictions que la variation est linéaire entre les valeurs de **a** prédirent en fonction de celle utilisée en entrée, ce qui indique bien la bonne qualité du modèle.

Variable C₁₁ :



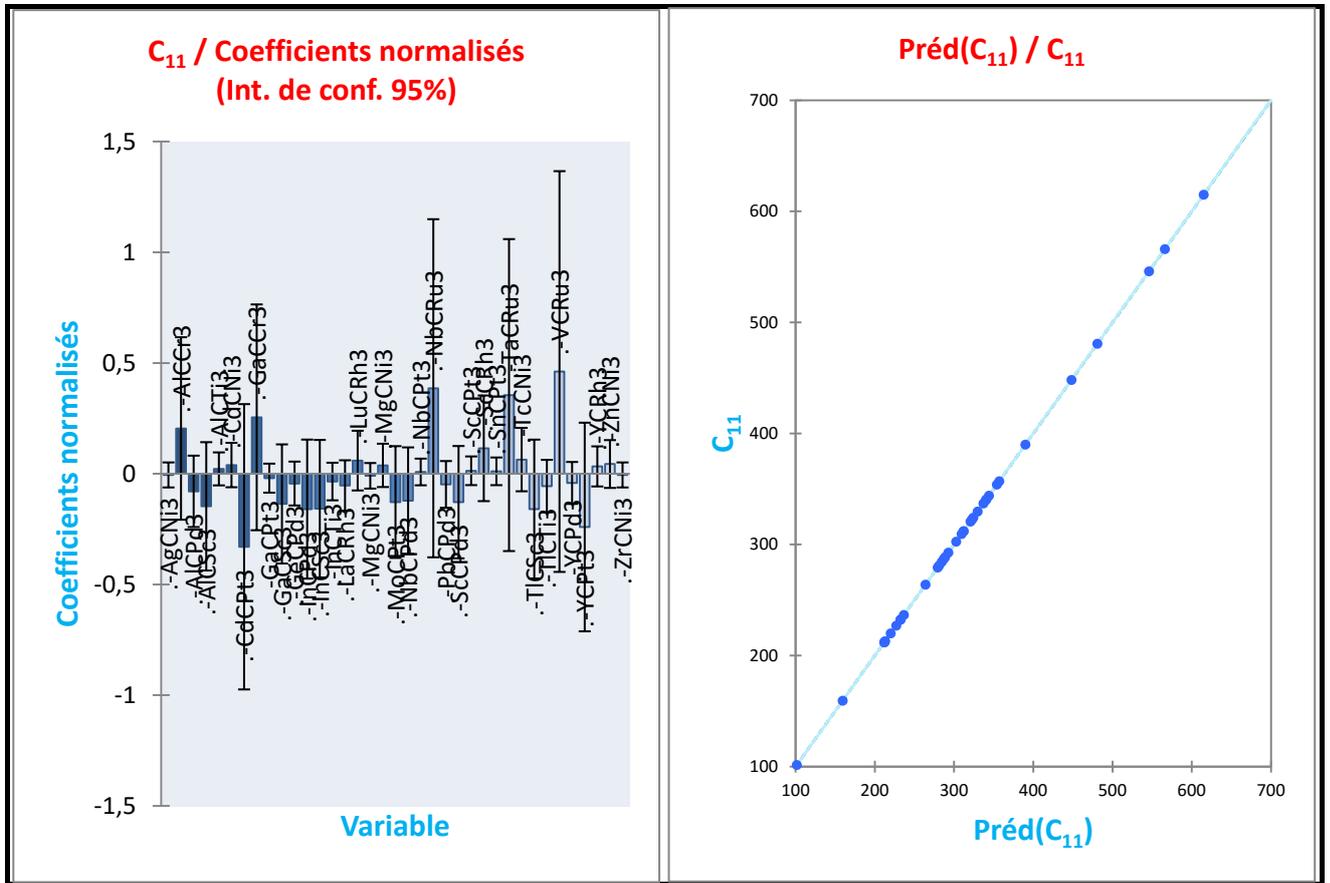


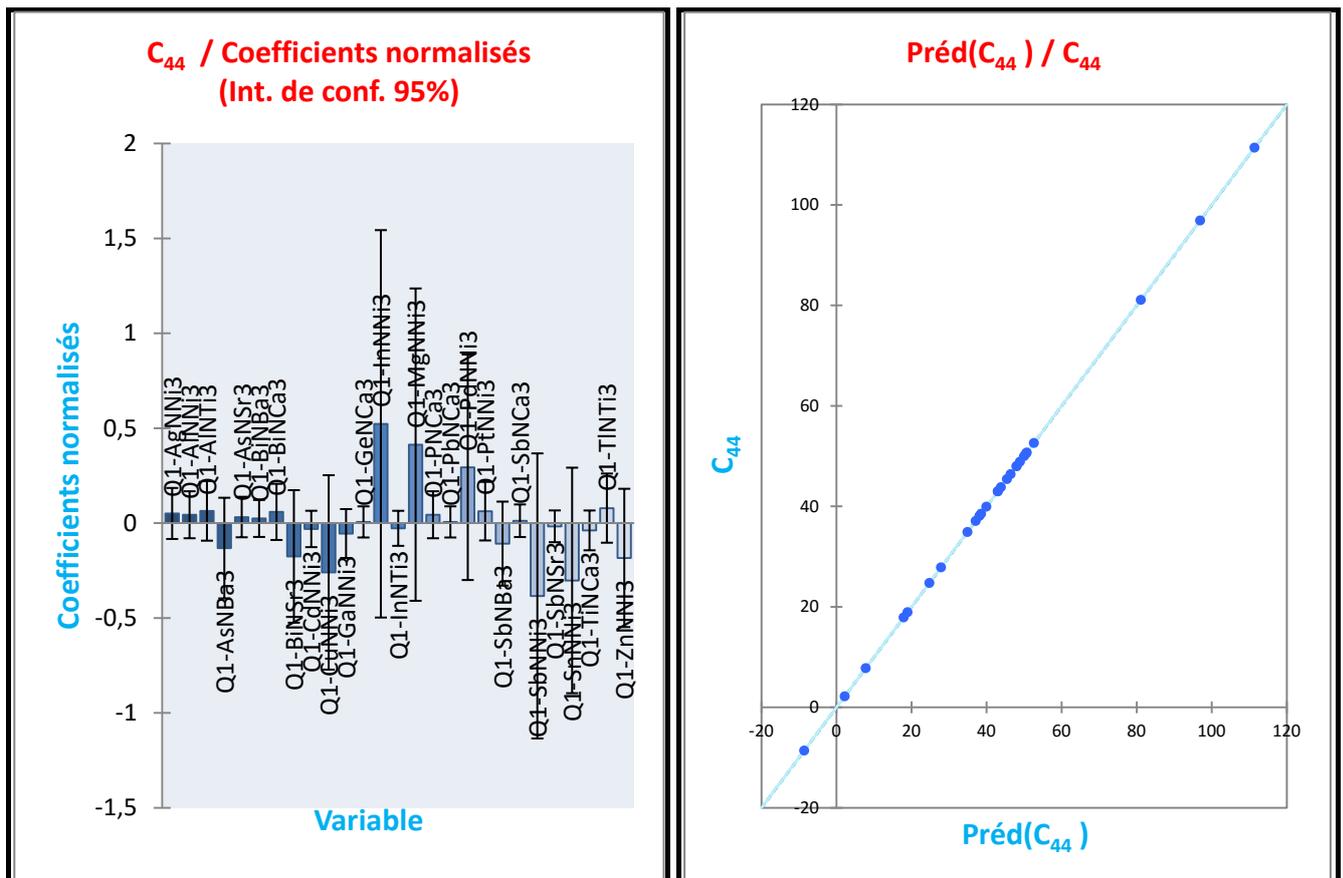
Figure [III.17] : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable C_{11}

➤ L'analyse du modèle correspondant à la première variable C_{11} nous permet de ne conclure que les ensembles des nitrures [AgNNi₃, AlNNi₃, CdNNi₃, CuNNi₃, GaNNi₃, InNNi₃, MgNNi₃, PdNNi₃, PtNNi₃, ZnNNi₃], et carbures [AlCCr₃, GaCCr₃, NbCRu₃, VCRu₃] sont significatives et influencent le modèle. Nous remarquons aussi dans le graphe des prédictions que la variation est linéaire entre les valeurs de C_{11} prédites en fonction de celle utilisée en entrée, ce qui indique bien la bonne qualité du modèle.

L'analyse du modèle correspondant à la première variable C_{12} nous permet de conclure que les ensembles des nitrures [AgNNi₃, AlNTi₃, InNTi₃, PtNNi₃, SbNNi₃, SnNNi₃], et carbures [AlCCr₃, CdCPT₃, GaCCr₃, MoCPT₃] sont significatives et influencent le modèle.

Nous remarquons aussi dans le graphe des prédictions que la variation est linéaire entre les valeurs de C_{12} prédites en fonction de celle utilisée en entrée, ce qui indique bien la bonne qualité du modèle.

Variable C_{44} :



Variable B :

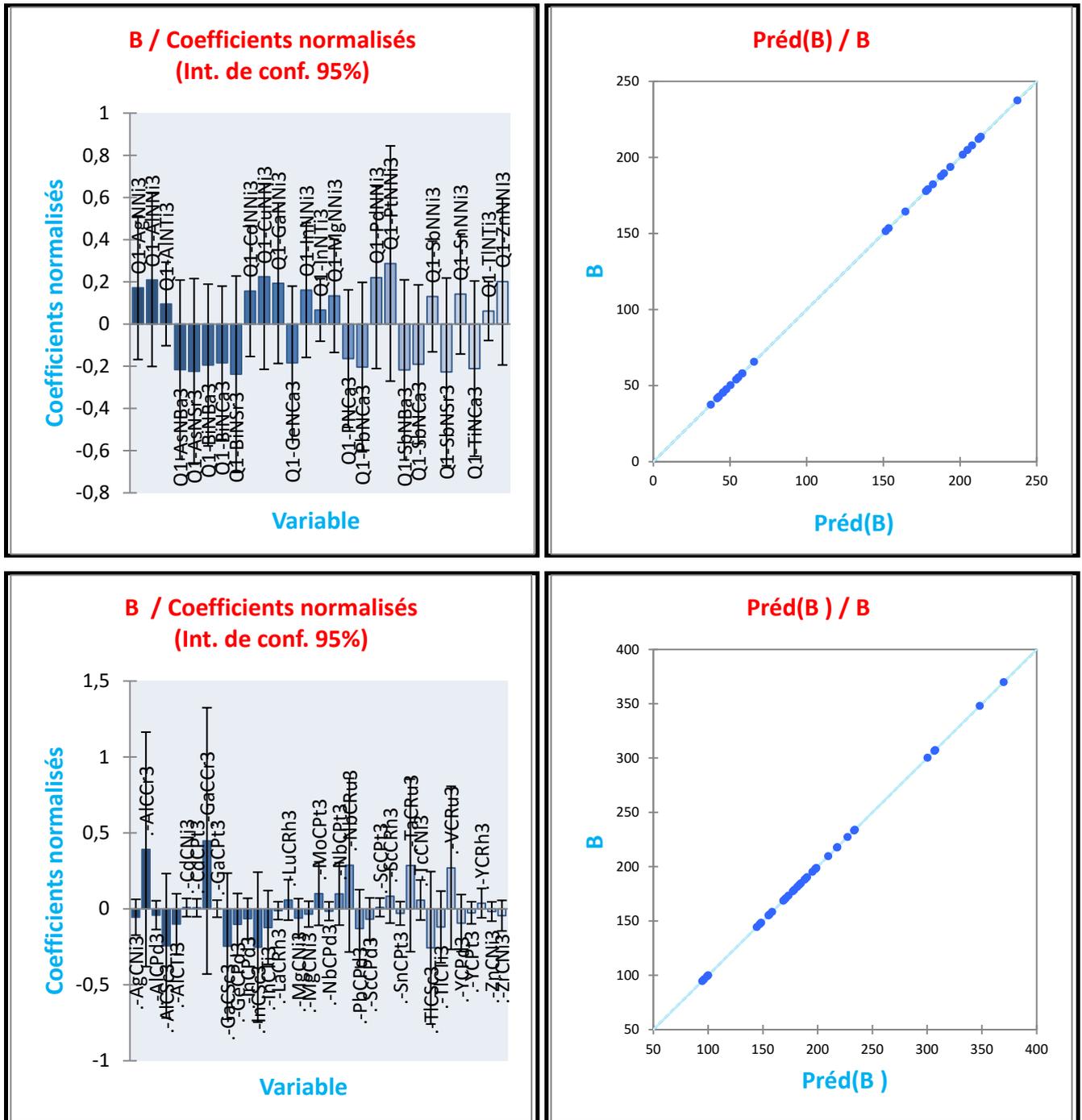


Figure [III.20] : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable B

L'analyse du modèle correspondant à la première variable **B** nous permet de conclure Que les ensembles des nitrures [AgNNi₃, CdNNi₃, CuNNi₃ GaNNi₃, PdNNi₃, PtNNi₃, ZnNNi₃] et carbures [AlCCr₃, GaCCr₃, NbCRu₃, TaCRu₃, VCRu₃] sont significatives et influencent le modèle.

Nous remarquons aussi dans le graphe des prédictions que la variation est linéaire entre les Valeurs de **B** prédites en fonction de celle utilisée en entrée, ce qui indique bien la bonne qualité du modèle.

Variable G :

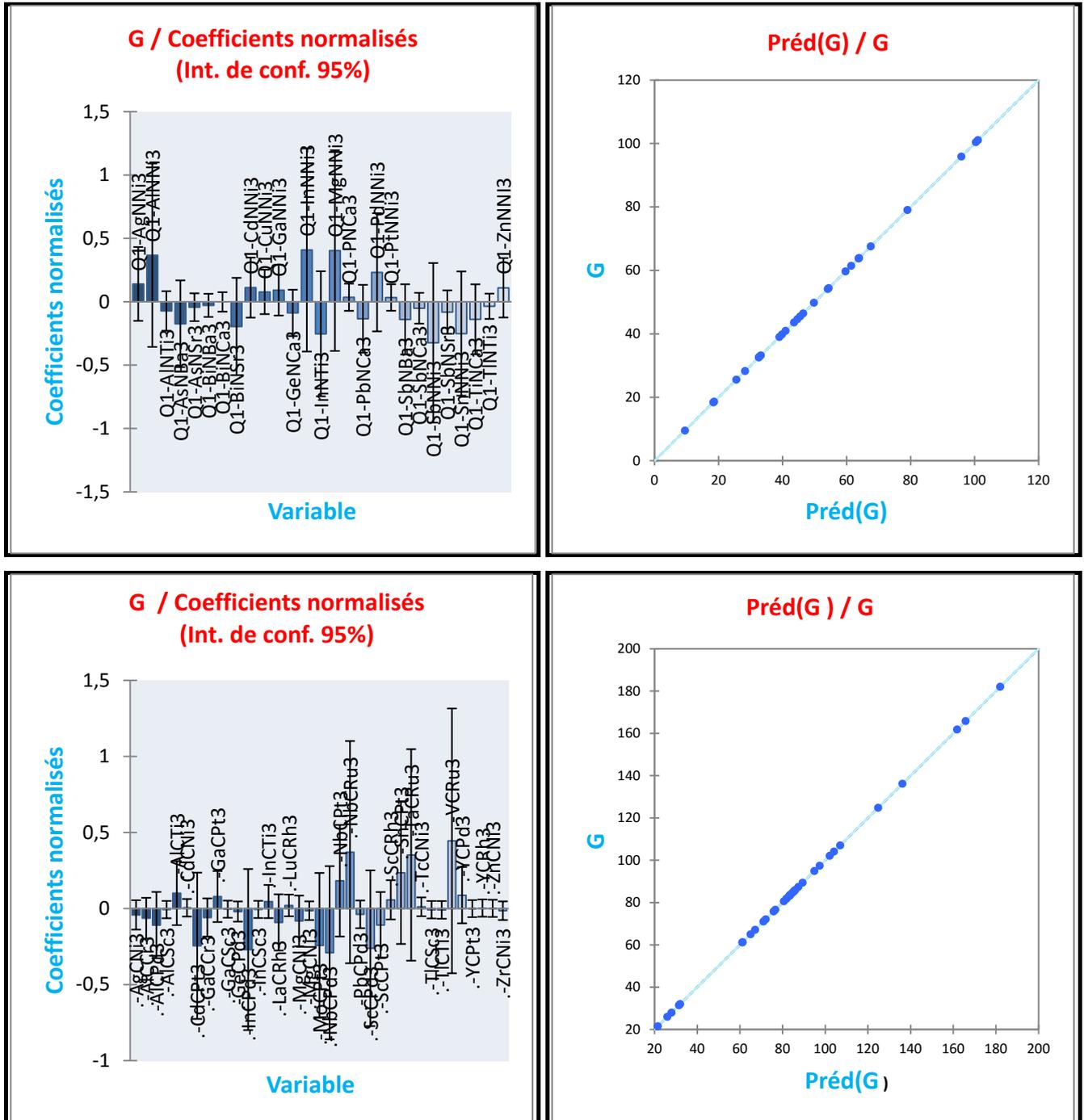


Figure [III.21] : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable G

L'analyse du modèle correspondant à la première variable G nous permet de conclure que les ensembles des nitrures [AgNNi₃, AlNNi₃, InNNi₃, MgNNi₃, PdNNi₃] et carbures [AlCTi₃, NbCPt₃, NbCRu₃, TaCRu₃, VCRu₃] sont significatives et influencent le modèle.

Nous remarquons aussi dans le graphe des prédictions que la variation est linéaire entre les valeurs de G prédites en fonction de celle utilisée en entrée, ce qui indique bien la bonne qualité du modèle.

Variable C₁₂-C₄₄ :

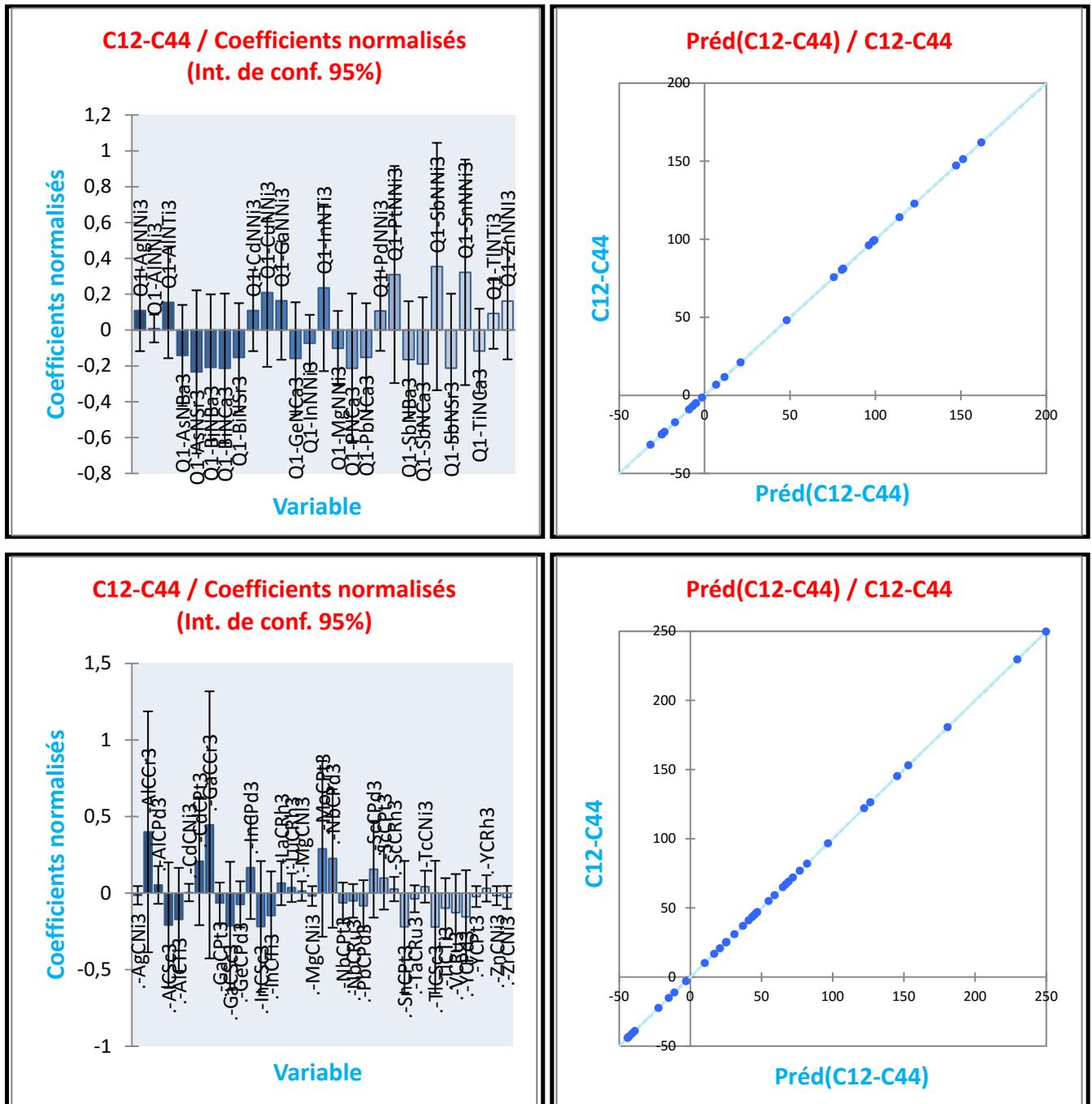


Figure [III.22] : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable C₁₂-C₄₄

L'analyse du modèle correspondant à la première variable $C_{12}\text{-}C_{44}$ nous permet de conclure que les ensembles des nitrures [AgNNi₃, AlNNi₃, CdNNi₃, CuNNi₃, GaNNi₃, InNTi₃, PtNNi₃, SbNNi₃, SnNNi₃, TiNNi₃, ZnNNi₃] et carbures [AlCCr₃, GaCCr₃, CdCNi₃, InCPd₃, MgCPt₃, NbCPd₃, ScCPd₃] sont significatives et influencent le modèle. Nous remarquons aussi dans le graphe des prédictions que la variation est linéaire entre la valeur de $C_{12}\text{-}C_{44}$ prédire en fonction de celle utilisée en entrée, ce qui indique bien la bonne qualité du modèle.

Variable B/G :

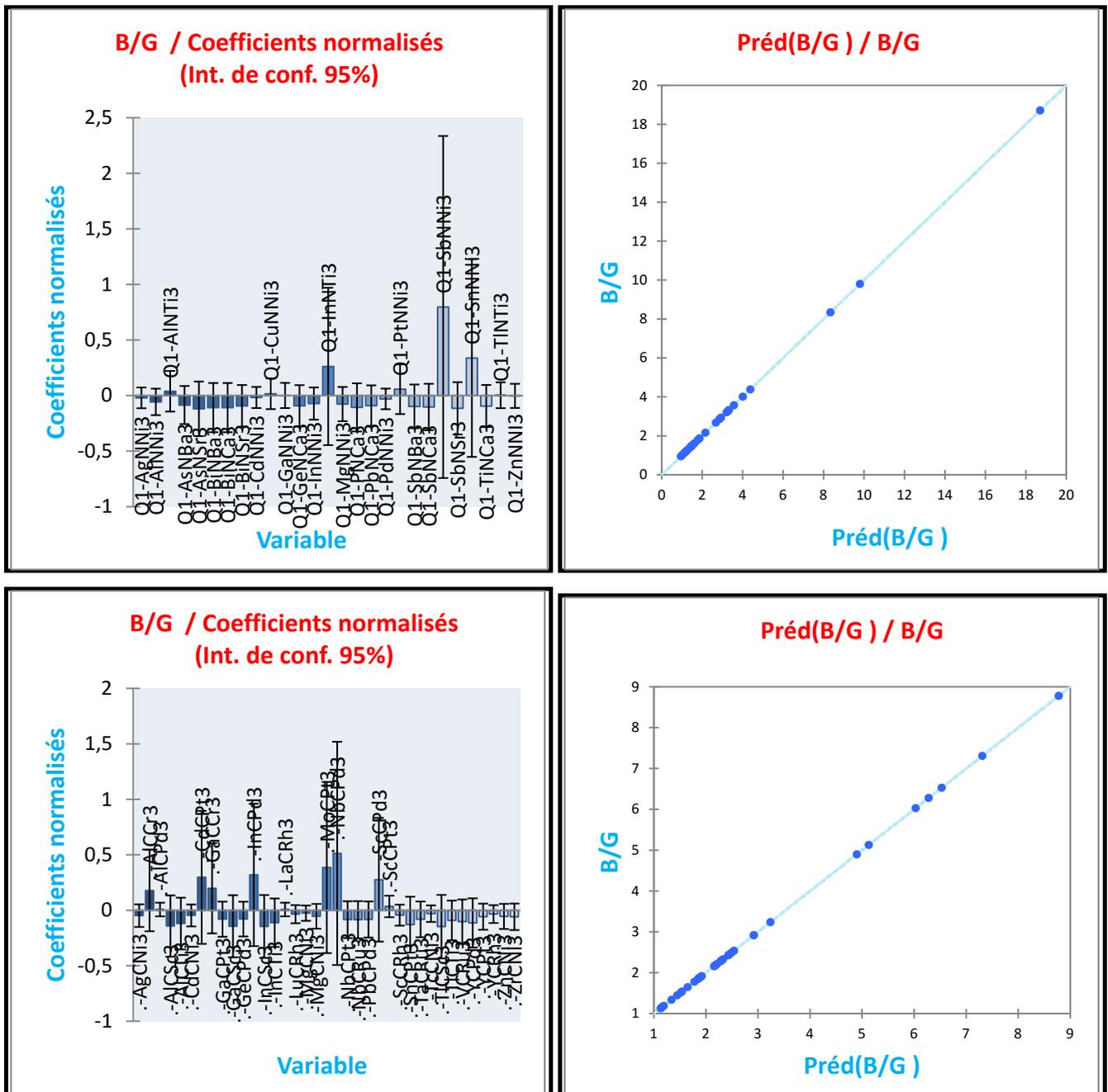


Figure [III.23] : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable B/G

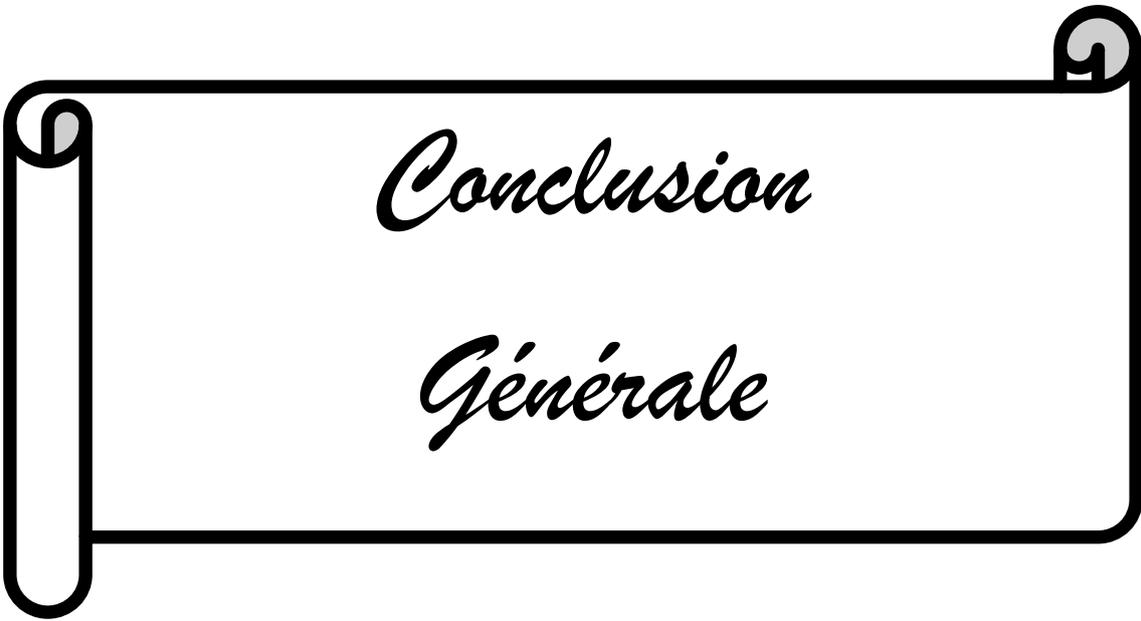
Chap. III : Résultats et discussions

L'analyse du modèle correspondant à la première variable **B/G** nous permet de conclure que les ensembles des nitrures [InNNi₃, SbNNi₃, SnNNi₃] et carbures [AlCCr₃, CdCPt₃, GaCCr₃, InCPd₃, MgCPT₃, NbCPd₃, ScCPd₃] sont significatives et influencent le modèle.

Nous remarquons aussi dans le graphe des prédictions que la variation est linéaire entre la valeur de **B/G** prédites en fonction de celle utilisée en entrée, ce qui indique bien la bonne qualité du modèle.

III.4.Références

- [1] R. Yu, Q. Zhan, X. F. Zhang, “Appl. Phys. Lett.” 88, 051913 (2006).
- [2] L. R. Zhao, K. Chen, Q. Yang, J. R. Rodgers, S. H. Chiou, “Surface & Coatings Technology” 200 (2005) 1595 – 1599.
- [3] R. Yu, Q. Zhan, and X. F. Zhang, “Appl. Phys. Lett.” 86, 121913 (2005).
- [4] W. Weber, Phys. Rev. B 8, 5082 (1973).
- [5] Chang.Zeng .Fan, Song.Yan .Zeng, “Department of Material Science and Engineering”, 150001 (2006).
- [6] Kuiying .Chen, Linruo. Zhao, “Journal of Physics and Chemistry of Solids” 68 (2007) 1805–1811.
- [7] Kuiying. Chen, L. R Zhao, John. Rodgers, John. S .T, “J. Phys. D: Appl. Phys” 36 (2003) 2725–2729.
- [8] V. Podgusky, J.Phys, “D: Appl. Phys” 40 (2007) 4021.
- [9] J. Bajorath: “J.Chem. Inf. Comput.Sci”, 41(2001)233-45.
- [10] K. Haddadi ^{a,*}, A.Bouhemadou ^{a,b},L.Louail ^a,’Structural,elastic and electronic properties of the hexagonal anti-perovskites $SbNBa_3$ and $BiNBa_3$ ’,2010 .
- [11] International Journal of Biosensors & Bioelectronics International Journal of Biosensors & Bioelectronics,’ Study of electronic and lattice dynamical properties of Antiperovskite type nitrides $XNNi_3$ (X= Pd, Sn and Sb)’, April, 2018.
- [12] Fatiha SAADAoui,’ Etude des premiers principes des propriétés des Antiperovskites $AlICNi_3$ et $AlIICNi_3$ ’, UNIVERSITE DJILLALI LIABES FACULTE DES SCIENCES EXACTES SIDI-BEL-ABBES, 2016.
- [13] Mr. HADDADI KHELIFA,’ Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type $XNca_3$ ’, Université Ferhat Abbas de Sétif’, 2013.



Conclusion

Générale

Dans le cadre de notre travail nous nous sommes intéressés de concevoir des nouveaux Antiperovskites à base de nitrures et carbures utilisant comme des revêtements ultra durs. Ces matériaux sont connus comme matériaux présentant à la fois une bonne résistance mécanique et une grande dureté et rigidité. Ils sont de fait très utilisés dans des différents domaines.

La conception et la prédiction de nouveaux matériaux assistés par ordinateur sont devenues de plus en plus nécessaires.

L'utilité l'approche d'informatique de matériaux ne se limite pas à l'interprétation des observations expérimentales qui existaient, mais elle pourrait être utilisée pour la conception de nouveaux revêtements qui n'ont pas été étudiés expérimentalement.

La conception de ces nouveaux matériaux se divise en trois étapes majeures :

- Dans la première étape, nous avons construit une base de données qui tient compte des différentes propriétés élastiques des Antiperovskites à base de nitrures et carbures.
- Dans la deuxième étape, nous avons analysées de ces données par des techniques du Datamining, l'analyse en composante principale (ACP), et la régression aux moindres carrés partiels (PLS).
- Dans la troisième et la dernière étape, nous avons sélectionnées des matériaux avec des propriétés désirés pour concevoir de nouveaux revêtements ultra durs.

Le calcul avec ces nouvelles approches démontre comment l'informatique peut être employée pour utiliser l'information afin de déterminer ce qui est nécessaire et utile, et employer alors cette connaissance pour la conception de nouveaux matériaux.

Abstract

This work aims to design new Antiperovskites based on carbide and nitride used as very good ultra hard coatings.

We use Datamining approach with two computer techniques, have been applied to predict new hard coatings: Principal Component Analysis (PCA) and Partial Least Squares Regression (PLS), and this by using the properties elastic, modulus of compressibility and shear modulus of Antiperovskites based on carbide and nitride.

The modulus of shear (G) and compressibility (B) are considered as criteria for measuring the hardness and pressure of Cauchy (C_{12} - C_{44}), the ratio B / G are considered as criteria for measuring ductility.

The usefulness of the materials informatics approach is not limited to the interpretation of the experimental observations that existed, but could be used for the design of new coatings that have not been studied experimentally.

Keywords: Elastic properties; hard coatings; Mechanical properties; Carbides and Nitrides of Antiperovskite.

Résumé

Ce travail a pour objectif de conception des nouveaux Antiperovskites à base de carbure et nitrure utilisée comme des très bons revêtements ultra durs.

Nous utilisons l'approche de Datamining avec deux techniques d'informatique, ont été appliquées pour prédire de nouveaux revêtements durs : L'analyse en composantes principales (ACP) et la régression aux moindres carrés partiels (PLS) , et ceci en utilisant les propriétés élastiques, le module de compressibilité et le module du cisaillement des Antiperovskites à base de carbure et nitrure.

Le module du cisaillement (G) et de compressibilité (B) sont considérés comme des critères de mesure de la dureté et la pression de Cauchy (C_{12} - C_{44}), le rapport B/G sont considérés comme des critères de mesure de la ductilité.

L'utilité l'approche d'informatique de matériaux ne se limite pas à l'interprétation des observations expérimentales qui existaient, mais elle pourrait être utilisée pour la conception de nouveaux revêtements qui n'ont pas été étudiés expérimentalement.

Mots-clés: Propriétés élastiques ; Revêtements durs ; Les propriétés mécaniques ; Carbures et Nitrures des Antiperovskite.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى تصميم مضادات حيوية جديدة تعتمد على الكريبيد والنتريد (carbides, nitrides) المستخدمة كطلاءات صلبة فائقة الصلابة.

لقد استخدمنا Datamining في هذه الدراسة و ذلك باستخدام طريقة تحليل المكونات الرئيسية :

Principal Component Analysis (PCA) و Partial Least Square (PLS) ، و باستخدام الخصائص المرنة.

يعتبر المعاملين (G) و (B) معيارين لقياس الصلابة والمعاملين (C_{12} - C_{44}) و B/G معيارين لقياس الليونة لا تقتصر فائدة المعلوماتية على تفسير الملاحظات التجريبية الموجودة، ولكن يمكن استخدامها لتصميم طبقات طلاء جديدة لم يتم دراستها تجريبياً.

كلمات البحث: خصائص مرنة. الطلاء الصلب. الخواص الميكانيكية كربيدات ونيتريدات Antiperovskite.