

Propriétés élastoplastiques et microstructurales des couches et des interfaces dans un revêtement multicouches de nitrure métallique à l'aide de méthodes ab-initio et d'un modèle éléments finis homogénéisé

O. ESTIENNE^a, Y. GAILLARD^a, S. GILJEAN^b, M-J. PAC^b,
C. ROUSSELOT^c, C. BOUILLET^d, E. DUVERGER^c, F. RICHARD^a

a. Université Marie et Louis Pasteur, CNRS, institut FEMTO-ST, F-25000 Besançon ;

olivier.estienne@univ-fcomte.fr; yves.gaillard@univ-fcomte.fr ;

fabrice.richard@univ-fcomte.fr;

b. Université de Haute-Alsace, LPMT UR 4365, 68093 Mulhouse, France ;

sylvain.giljean@uha.fr ; marie-jose.pac@uha.fr

c. Université Marie et Louis Pasteur, CNRS, institut FEMTO-ST, F-25200 Montbéliard ;

christophe.rousselot@univ-fcomte.fr ; eric.duverger@univ-fcomte.fr

d. Université d'Orléans, CNRS, MACLE-CVI, UAR 2590, F-45071 Orléans Cedex 2 ;

corinne.bouillet@cnrs-orleans.fr

Résumé :

Ce travail propose deux approches de caractérisation des revêtements multicouches $Ti_{0.54}Al_{0.46}N$ et $Ti_{0.67}Al_{0.33}$ (respectivement appelés TiAlN et TiAl) déposés par pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron. Une première approche consiste à déterminer les propriétés mécaniques de l'interface entre les deux couches TiAlN et TiAl du revêtement en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les résultats montrent que les interfaces présentent une dureté et un module d'élasticité plus élevés que ceux prévus par une loi des mélanges dû à la présence d'azote. Une seconde approche consiste en la création d'un modèle par éléments finis reproduisant le comportement mécanique lors d'essais de nanoindentation avec un matériau monolithique homogénéisé basé sur une loi de mélange. On observe que la valeur de la fraction volumique du nitrure augmente lorsque la période de la multicouche diminue.

Abstract:

This work proposes two approaches for characterising $Ti_{0.54}Al_{0.46}N$ and $Ti_{0.67}Al_{0.33}$ multilayer coatings (called TiAlN and TiAl respectively) deposited by reactive gas pulsing process. A first approach is to determine the mechanical properties of the interface between two layers of the coating using density functional theory. The results show that the interfaces have a higher hardness and elastic modulus than those predicted by a law of mixtures due to the nitrogen contained in the transition layer. A second approach consists of creating a finite element model of nanometric multilayered coating that reproduces the mechanical behaviour during nanoindentation tests with a homogenised monolithic material based

on a mixing law. It is observed that the value of the nitride volume fraction increases as the period decreases.

Mots clefs : calculs ab-initio ; éléments finis ; nanoindentation ; revêtements multicouches ; pulvérisation cathodique magnétron

1 Introduction

Les revêtements multicouches sont largement utilisés dans l'industrie depuis la fin des années 1980 comme revêtements performants et protecteurs, en particulier pour les outils de coupe. Pour améliorer leurs propriétés, une solution consiste à déposer des multicouches métal/nitride afin de tirer parti des propriétés du nitride, du métal et des interfaces pour améliorer la ténacité et la dureté. Les propriétés mécaniques de ces revêtements dépendent de la période d'empilement : pour certaines périodes faibles, un phénomène appelé effet super-réseau peut être observé. L'effet super-réseau se manifeste par le couplage des propriétés mécaniques au sein d'empilements de très faibles épaisseurs qui aboutit à l'augmentation de leur dureté et de leur ténacité. Dans ces cas, la nature de l'interface formée entre les deux couches joue généralement un rôle majeur. Cependant, pour une période nanométrique, les interfaces sont trop fines pour être caractérisées mécaniquement. Dans ce travail, deux approches ont été envisagées pour les caractériser. Tout d'abord, une stratégie ascendante qui permet de déterminer les propriétés mécaniques de l'interface via des méthodes ab-initio et de dynamique moléculaire. Ensuite, une stratégie descendante, qui consiste à calibrer un modèle numérique éléments finis de courbes d'indentation intégrant un déséquilibre métal/nitride sur la réponse mécanique du film homogène entier en ajustant la fraction volumique du nitride.

2 Expérimental

Les multicouches ont été déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron selon le procédé RGPP (Reactive Gas Pulsing Process) [1]. Il s'agit d'une technique de pulvérisation d'une cible frittée $\text{Ti}_{0.67}\text{Al}_{0.33}$ qui permet de moduler facilement l'empilement TiAl/TiAlN d'un revêtement à l'échelle du nanomètre en pulsant à l'intérieur de l'enceinte un flux d'azote. Dans ce travail, nous nous sommes concentrés sur le nitride $\text{Ti}_{0.54}\text{Al}_{0.46}\text{N}$ car il s'agit du ternaire possédant les meilleures propriétés mécaniques [2] et l'alliage $\text{Ti}_{0.67}\text{Al}_{0.33}$ (respectivement appelés TiAlN et TiAl). Plusieurs types d'échantillons ont été déposés. Ils sont récapitulés dans le Tableau 1. Ces échantillons ont été caractérisés par DRX [3] afin d'obtenir leur structure cristallographique et leurs directions de croissance. Il apparaît que TiAlN forme une structure cubique et croît selon les orientations préférentielles $[111]_c$ et $[200]_c$ tandis que TiAl forme une structure hexagonale et croît selon l'orientation $[002]_h$. Les paramètres de mailles sont répertoriés dans le Tableau 2.

D'un point de vue mécanique, tous les échantillons ont été caractérisés par nanoindentation. La Figure 1 montre les courbes charge-déplacement obtenues expérimentalement pour chacun des échantillons. Les courbes obtenues pour TiAlN et TiAl nous ont permis d'évaluer la dureté moyenne ainsi que les modules d'élasticité moyens de ces deux matériaux. Ainsi un module élastique de 199 GPa et une dureté Berkovich de 10 GPa ont été obtenus pour TiAl et une dureté Berkovich de 31 GPa et un module élastique de 417 GPa pour TiAlN [3]. Les valeurs des modules élastiques sont obtenues en supposant un coefficient de Poisson de 0.25 pour TiAl et 0.21 pour TiAlN [4–6].

Nom de l'échantillon	Empilement	Période Λ (nm)	Épaisseur ep (nm)	Nombre de périodes (n)
TiAl	TiAl	/	2500	/
TiAlN	TiAlN	/	2950	/
ML4	[TiAl/TiAlN] _n	4	1850	429
ML10	[TiAl/TiAlN] _n	10	1790	175
ML16	[TiAl/TiAlN] _n	16	1970	120
ML50	[TiAl/TiAlN] _n	50	2025	39

Tableau 1 : Caractéristiques des échantillons monocouches (TiAl et TiAlN) et multicouches (ML4 à ML50) déposés par RGPP.

Propriété	TiAl	TiAlN
Paramètres de maille	$a = 2.87 \text{ \AA}$ $b = c = 4.64 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c = 4.23 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Structure	Hexagonale	Cubique

Tableau 2 : Structures cristallines et paramètres de maille de TiAl et TiAlN

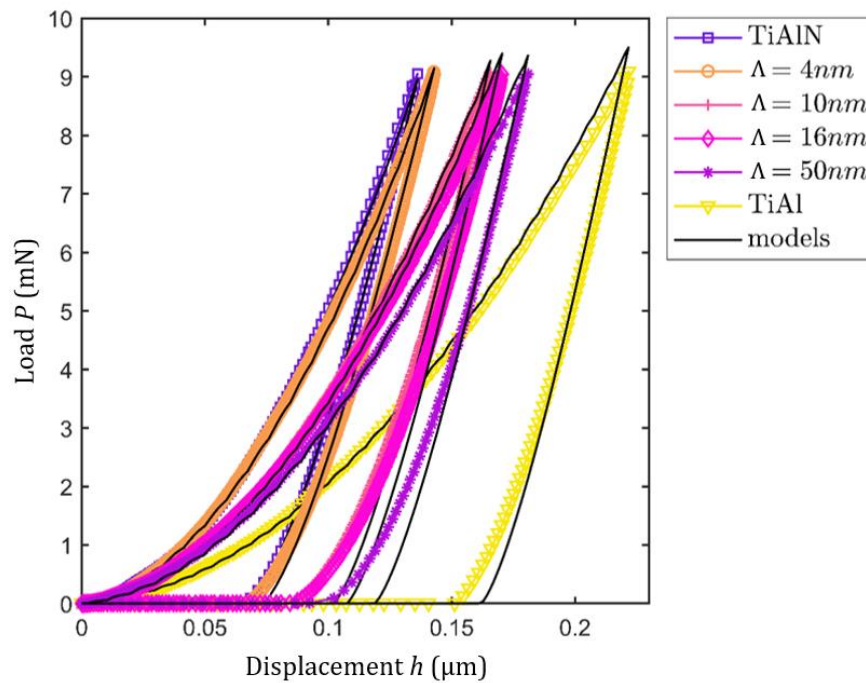


Figure 1 : courbes d'indentation des différents échantillons obtenues grâce au modèle homogénéisé (traits continus) par rapport aux courbes d'indentation expérimentales pour différentes périodes

3 Comportement mécanique à l'interface par méthodes ab-initio

Pour réaliser les calculs ab-initio de l'interface, nous avons travaillé en deux temps. Dans un premier temps, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en conjonction avec un logiciel d'optimisation

de structure a été utilisée pour déterminer la structure TiAl et TiAlN présentant une « dureté » optimisée maximale. Puis dans un second temps, nous avons construit deux types d'interfaces à l'aide du logiciel Pymatgen [7] pour les étudier par relaxation DFT et déterminer leurs caractéristiques (TiAlN [200]_c, TiAl[002]_h ; TiAlN [111]_c, TiAl[002]_h.) Ces hypothèses reposent sur les résultats expérimentaux montrant que TiAlN croît suivant les directions [200]_c et [111]_c d'un réseau cubique à faces centrées et que TiAl croît préférentiellement dans une direction [002]_h d'un réseau hexagonal.

3.1 Optimisation des structures TiAl et TiAlN par DFT

Une optimisation de la dureté Knoop en fonction des structures cristallographiques de TiAl et TiAlN a été réalisée via le logiciel USPEX [8–10] couplé au logiciel VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [11,12] en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [13,14]. La dureté est déterminée par l'équation suivante :

$$H = \frac{423.8}{V} n \left(\prod_{k=1}^n N_k \sqrt{\frac{X_i^k X_j^k}{CN_i^k CN_j^k}} e^{-2.7 \frac{X_i^k - X_j^k}{4 \sqrt{X_i^k X_j^k}}} \right)^{1/n} - 3.4 \quad (1)$$

Avec X_i^k et X_j^k l'électronégativité des atomes i et j , CN_i^k et CN_j^k la coordination des atomes, N le nombre de liaisons et V le volume de la maille [15,16].

À l'issue des différentes étapes de calcul, une structure TiAl et une structure TiAlN ont pu être obtenues (Tableau 3). Leurs propriétés mécaniques, notamment module d'élasticité, coefficient de Poisson et dureté Vickers ont ensuite été calculés via HardnessML [15–18] (Tableau 4). Les structures obtenues par DFT possèdent des caractéristiques structurales similaires aux structures analysées par DRX (Tableau 2 et Tableau 3). Du point de vue des propriétés mécaniques, nous avons calculé les ratios pour comparaison. On trouve un ratio similaire de 0,48 entre les modules élastiques de TiAl et de TiAlN même si les valeurs des modules calculées en DFT ne sont pas les mêmes que celles obtenues expérimentalement (199 GPa pour TiAl et 417 GPa pour TiAlN). Il est intéressant de constater que les ratios DFT sont pratiquement les mêmes pour le module de compressibilité, Module de cisaillement, module d'Young et la dureté Vickers. En revanche, la comparaison de la dureté théorique avec la mesure expérimentale montre une différence entre les ratios. On obtient 0,47 théoriquement contre 0,32 expérimentalement. Nous pouvons attribuer cet écart d'une part aux modèles théoriques permettant de calculer les propriétés plastiques utilisant des méthodes semi-empiriques [19] et d'autre part à l'absence de défauts dans les structures générées théoriquement (contraintes, lacunes, etc...)

	TiAl	TiAlN
Structure	Hexagonale	Cubique faces centrées
Groupe d'espace	191	1
Paramètres de maille	$a = 2.68 \text{ \AA}$ $b = 4.53 \text{ \AA}$ $c = 4.54 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 8.46 \text{ \AA}$ $b = 8.66 \text{ \AA}$ $c = 8.53 \text{ \AA}$ $\alpha = 88.7^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 89.6^\circ$
Volume	$765 \text{ \AA}^3$	$624.77 \text{ \AA}^3$
Densité	4.262 g/cm^3	4.430 g/cm^3

Tableau 3 : Caractéristiques structurales des structures TiAl et TiAlN optimisées

	TiAl*	TiAlN*	Ratio*	ratio exp ^Δ
Module de compressibilité (GPa)	108.8	235.1	0.46	/
Module de cisaillement (GPa)	62.1	128.8	0.48	/
Module d'Young (GPa)	156.5	326.8	0.48	0.48
Coefficient de Poisson	0.26	0.268	0.97	/
Dureté Vickers (GPa)	7.4	15.8	0.47	0.32
Ténacité (MPa√m)	0.9	2.7	0.33	/

Tableau 4 : Propriétés mécaniques des structures TiAl et TiAlN obtenues par DFT* et par nanoindentation^Δ.

3.2 Relaxation des interfaces TiAl/TiAlN par dynamique moléculaire (DM)

Il a été observé par DRX que dans un revêtement multicouches TiAlN/TiAl, les couches de TiAl croissent dans la direction $[002]_h$, tandis que les couches TiAlN croissent dans un premier temps dans la direction $[200]_c$, puis dans la direction $[111]_c$ au fur et à mesure que l'épaisseur du revêtement augmente [20]. Des interfaces ont donc été construites de manière à satisfaire ces conditions en empilant plusieurs structures TiAlN et TiAl. Dans ce travail, deux empilements ont été retenus du fait de leur énergie totale et dureté initiale. Un premier empilement $[111]_c/[002]_h$ nommé E2 avec une épaisseur de 80 nm et 60 nm respectivement. Il se compose de 912 atomes dont 454 de titane, 266 d'aluminium et 192 d'azote. Un deuxième empilement $[200]_c/[002]_h$ nommé EE2 avec une épaisseur de 110 nm et 70 nm respectivement. Il se compose de 460 atomes dont 204 de titane, 128 d'aluminium et 128 d'azote. Les deux empilements ont ensuite été relaxés par dynamique moléculaire à une température cible de 300 K afin de suivre l'évolution de la concentration d'azote à l'interface par le code de calcul DFT SIESTA. Cette relaxation a été effectuée en utilisant des pseudo potentiels GGA pour Ti, Al, N en SZP (Single Zeta Polarized) avec un MeshCutoff de 100 Ry, et une tolérance maximale sur la force de 0.02 eV/Ång [21,22].

La Figure 2 montre l'évolution de l'énergie interne rapportée au nombre d'atomes en fonction de l'avancement du calcul pour les deux types d'interface. À l'issue des différentes étapes de calculs, il a été constaté que l'interface E2 possède une énergie interne plus élevée en valeur absolue que l'interface EE2, ce qui traduit une meilleure stabilité thermodynamique.

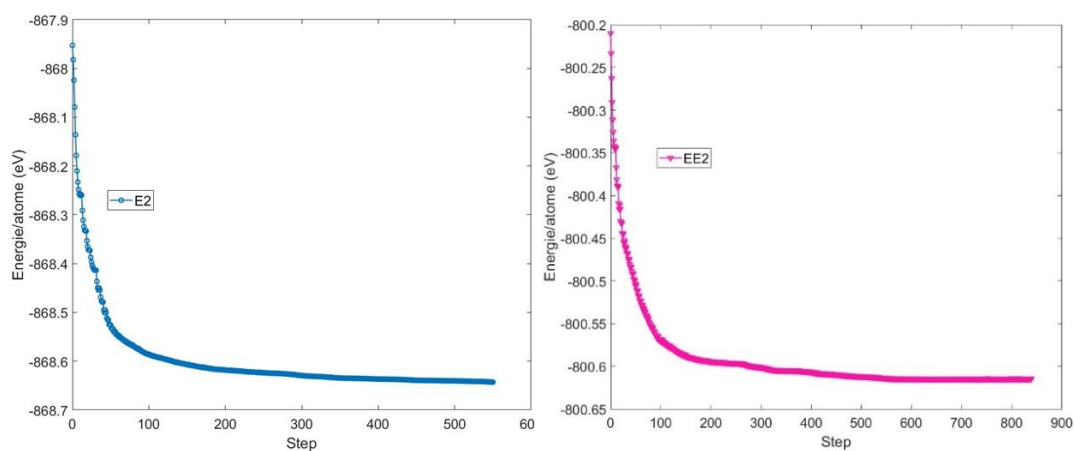


Figure 2 : Évolution de l'énergie par atome en fonction du pas de temps de relaxation des différentes interfaces.

La Figure 3 montre les structures avant et après les relaxations. Dans les deux cas on constate une migration des atomes d'azote de la couche TiAlN vers la couche TiAl. Ce déplacement d'atomes nous permet de définir et d'isoler une nouvelle couche de transition dont l'épaisseur est pilotée par l'atome d'azote ayant pénétré le plus profondément la couche de TiAl. Cette nouvelle couche de transition est composée dans le cas de E2 de 108 atomes de titane, 126 d'aluminium et 192 d'azote, et dans le cas EE2 de 69 atomes de titane, 59 d'aluminium et 128 d'azote.

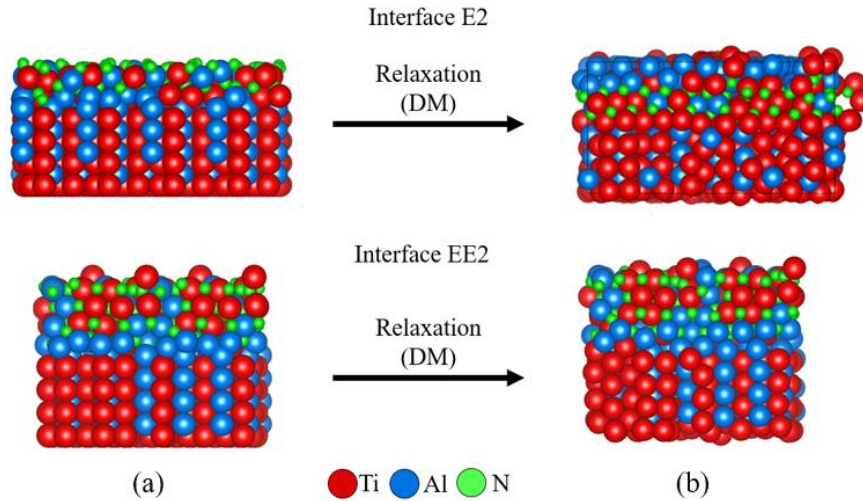


Figure 3 : Interfaces avant (a) et après (b) relaxation représentées à l'aide du logiciel VESTA[23]

Les propriétés mécaniques des couches d'interfaces isolées $\bar{p}$ dans le cas E2 et EE2 ont été calculées à partir des propriétés mécaniques de TiAlN p_{TiAlN} et de TiAl p_{TiAl} ainsi que de la fraction volumique de TiAlN V_f en envisageant un assemblage série via l'équation (2) et un assemblage parallèle via l'équation (3) :

$$\frac{1}{\bar{p}} = \frac{V_f}{p_{TiAlN}} + \frac{1 - V_f}{p_{TiAl}} \quad (2)$$

$$\bar{p} = V_f p_{TiAlN} + (1 - V_f) p_{TiAl} \quad (3)$$

Les couches d'interfaces isolées dans le cas E2 et EE2 possèdent des propriétés mécaniques plus élevées, que les propriétés obtenues en envisageant un assemblage série ou parallèle. Les propriétés de ce matériau hypothétique sont répertoriées dans le Tableau 5 :

	Loi série	Loi parallèle	Interface E2	Interface EE2
Module de compressibilité (GPa)	148.8	172.0	190.7	213.5
Module de cisaillement (GPa)	83.8	95.5	102.5	115.8
Module d'Young (GPa)	211.7	241.7	260.7	294.2
Coefficient de Poisson	0.26	0.26	0.27	0.27
Dureté Vickers (GPa)	10.1	11.6	12.7	14.3
Ténacité (MPa $\sqrt{m}$)	1.35	1.80	2.00	2.40

Tableau 5 : Comparaison des propriétés mécaniques des couches d'interfaces isolées (E2 et EE2) et d'un matériau hypothétique comportant en proportions égales TiAlN et TiAl selon un assemblage d'une loi en série ou en parallèle.

4 Modélisation de l'indentation de matériaux élastoplastiques homogènes et multicouches TiAl/TiAlN

4.1 Propriétés élastoplastiques des couches TiAl et TiAlN

En complément des calculs DFT, qui donnent une approche atomistique, nous utilisons un modèle par éléments finis de l'essai d'indentation réalisé par Giljean et al. [3]. Il nous permet de déterminer le comportement mécanique des revêtements TiAlN/TiAl à l'échelle mésoscopique. Les valeurs des propriétés élasto-plastiques mesurées sont répertoriées dans le Tableau 6.

Paramètre	TiAl	TiAlN
Limite élastique σ_y (GPa)	3.44	14.1
Module d'écroutissage H_p (GPa)	6.33	34.7

Tableau 6 : Propriétés élasto-plastiques obtenues par Giljean et al.[3].

Ces paramètres matériaux ont ensuite pu être utilisés pour reproduire numériquement le comportement sous indentation des multicouches TiAlN/TiAl. Systématiquement, les courbes obtenues par simulation montrent une dureté plus faible que les courbes expérimentales, cet effet s'accroissant avec la diminution de la période, suggérant ainsi l'existence d'un déséquilibre au sein de l'empilement entre les propriétés du TiAlN et celles du TiAl [3]. Afin d'évaluer ce déséquilibre une première approximation au moyen d'un modèle homogénéisé est proposé par la suite.

4.2 Modèle homogénéisé

Ce modèle homogénéisé assimile un multicouche TiAlN/TiAl à une monocouche de même épaisseur mais ayant des propriétés matériaux dépendant de la fraction volumique de TiAlN, notée V_f , ainsi que des paramètres des monocouches TiAlN et TiAl. V_f est défini par :

$$V_f = \frac{e_{TiAlN}}{e_{TiAlN} + e_{TiAl}} \quad (4)$$

L'ensemble des propriétés mécaniques $\bar{p}$, peuvent ainsi être déterminées par la loi des mélanges en série en ajustant la valeur de la fraction volumique V_f de TiAlN au sein du revêtement. V_f dépend de l'épaisseur des couches TiAlN, e_{TiAlN} , et de l'épaisseur des couches TiAl, e_{TiAl} . L'équation (2) donne l'expression des propriétés mécaniques associées en fonction de V_f . En utilisant le même modèle éléments finis monocouches décrit dans la partie précédente en adaptant les propriétés matériau du revêtement, un recalage de la courbe force/déplacement des différents échantillons a été fait en ajustant la valeur de V_f (Figure 1). L'ensemble de ces valeurs ont été répertoriées dans le Tableau 7.

Période Λ	4 nm	10 nm	16 nm	50 nm
V_f	97%	73%	69%	57%
e_T	0.94 nm	1.15 nm	1.52 nm	1.75 nm

Tableau 7 : Valeurs de V_f obtenues pour différents échantillons et épaisseur additionnelle de TiAlN qui leur est associée

On constate que plus la période Λ diminue, et plus V_f augmente, ce qui traduit une augmentation de la part de TiAlN dans le revêtement, expliquant pleinement le caractère ultra-durs des revêtements à très

faibles périodes. La formation de nitrure dans l'enceinte de dépôt provient de l'azote pulsé lors du procédé RGPP. Pour les faibles périodes, le laps de temps de fermeture du débit d'azote n'est pas suffisant pour une décontamination totale de la chambre malgré le pompage, si bien que pour une période de 4 nm il n'y a en réalité que très peu de TiAl (3%) dans le revêtement. On peut également calculer e_T , l'épaisseur additionnelle de TiAlN, que cela représenterait autour de chaque interface grâce à l'équation :

$$e_T = (V_f - 0.5) \frac{\lambda}{2} \quad (5)$$

Il est intéressant de constater que e_T n'est pas constante avec la période (Tableau 7). L'existence d'une réelle couche de transition avec ses propres propriétés matériaux semble une piste sérieuse à investiguer

Conclusion

Des structures TiAlN et TiAl ont été optimisées par DFT et des interfaces ont été construites en empilant et relaxant ces structures. On constate que des interfaces TiAl/TiAlN avec un mode de croissance de TiAlN [111]c sont thermodynamiquement plus stables que des interfaces avec un mode de croissance de TiAlN [200]c, mais possèdent des propriétés mécaniques (module d'Young, coefficient de Poisson, ténacité, dureté, etc...) plus faibles. Un modèle éléments finis homogène équivalent dépendant de la fraction volumique V_f de TiAlN du revêtement multicouches TiAl/TiAlN a été élaboré. Ce modèle a été calibré sur des courbes d'indentation. On constate que les valeurs de V_f obtenues sont bien supérieures aux proportions attendues (50%), ce qui laisse supposer l'existence d'une couche de transition contenant de l'azote entre les couches TiAl et TiAlN du revêtement dont l'épaisseur varie avec la période de l'empilement.

Remerciements

Les auteurs remercient l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) pour son soutien financier dans le cadre des projets ANR-22-CE08-0008 (projet MULTINANO- ULHC) et ANR-10-AIRT-04 (projet RESEM 2019/NANOSTRAT). Les auteurs remercient également la collectivité territoriale « Pays Montbéliard-Agglomération » pour son support financier (Contrat 20161016061) ainsi que le Mésocentre de calcul de l'Université de Franche-Comté pour les moyens de calculs mis à disposition.

Références

- [1] N. Martin, J. Lintymer, F. Sthal, O. Banakh, H. Le Dréo, P.-A. Steinmann, M. Fenker, H. Kappl, C. Rousselot, C. Petitjean, M. Grafoute, A. Cavaleiro, N. Parreira, T. Polcar, P. Carvalho, F. Vaz, L. Rebouta, Procédé de pulvérisation réactive à signal de commande cyclique et dispositif correspondant, 2905124, 2008. <https://hal.science/hal-00319288>.
- [2] M.-J. Pac, S. Giljean, C. Rousselot, F. Richard, P. Delobelle, Microstructural and elasto-plastic material parameters identification by inverse finite elements method of $\text{Ti}(1-x)\text{Al}_x\text{N}$ ($0 < x < 1$) sputtered thin films from Berkovich nano-indentation experiments, Thin Solid Films 569 (2014) 81–92. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.07.037>.
- [3] S. Giljean, Y. Gaillard, C. Rousselot, C. Bouillet, M. Lenertz, F. Richard, M.-J. Pac, A mechanical TiAl/TiAlN multilayer coating model based on microstructural analysis and nanoindentation, Acta Materialia 280 (2024) 120312. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2024.120312>.
- [4] Y. He, R.B. Schwarz, A. Migliori, S.H. Whang, Elastic constants of single crystal γ -TiAl, J. Mater. Res. 10 (1995).

- [5] L. Chen, J. Xu, M. Zhang, T. Rong, Z. Jiang, P. Li, Systematic study on mechanical and electronic properties of ternary VAlN, TiAlN and WAlN systems by first-principles calculations, *Ceramics International* 47 (2021) 7511–7520. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.090>.
- [6] Y. Wen, L. Wang, H. Liu, L. Song, Ab Initio Study of the Elastic and Mechanical Properties of B19 TiAl, *Crystals* 7 (2017) 39. <https://doi.org/10.3390/cryst7020039>.
- [7] S.P. Ong, W.D. Richards, A. Jain, G. Hautier, M. Kocher, S. Cholia, D. Gunter, V.L. Chevrier, K.A. Persson, G. Ceder, Python Materials Genomics (pymatgen): A robust, open-source python library for materials analysis, *Computational Materials Science* 68 (2013) 314–319. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.10.028>.
- [8] A.O. Lyakhov, A.R. Oganov, H.T. Stokes, Q. Zhu, New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX, *Computer Physics Communications* 184 (2013) 1172–1182. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2012.12.009>.
- [9] A.R. Oganov, C.W. Glass, Crystal structure prediction using evolutionary algorithms : principles and applications, *J Chem Phys* 124 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2210932>.
- [10] A.R. Oganov, A.O. Lyakhov, M. Valle, How Evolutionary Crystal Structure Prediction Works ; and Why, *Accounts of Chemical Research* 44 (2011) 227–237. <https://doi.org/10.1021/ar1001318>.
- [11] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169–11186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- [12] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558–561. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>.
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [14] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*, 140 (1965) A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [15] E. Mazhnik, A.R. Oganov, A model of hardness and fracture toughness of solids, *Journal of Applied Physics* 126 (2019) 125109. <https://doi.org/10.1063/1.5113622>.
- [16] E. Mazhnik, A.R. Oganov, Application of machine learning methods for predicting new superhard materials, *Journal of Applied Physics* 128 (2020) 075102. <https://doi.org/10.1063/5.0012055>.
- [17] A.O. Lyakhov, A.R. Oganov, Evolutionary search for superhard materials : Methodology and applications to forms of carbon and TiO₂, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 092103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.092103>.
- [18] K. Li, X. Wang, F. Zhang, D. Xue, Electronegativity Identification of Novel Superhard Materials, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 235504. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.235504>.
- [19] X. Jiang, J. Zhao, X. Jiang, Correlation Between Hardness and Elastic Moduli of the Covalent Crystals, *Computational Materials Science - COMPUT MATER SCI* 50 (2011) 2287–2290. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.01.043>.
- [20] A.E. Mouatassim, M.-J. Pac, F. Pailloux, G. Amiard, P. Henry, C. Rousselot, D. Eyidi, M.-H. Tuilier, T. Cabioch, On the possibility of synthesizing multilayered coatings in the (Ti,Al)N system by RGPP : A microstructural study, *Surface and Coatings Technology* 374 (2019) 845–851. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.06.071>.
- [21] P. Ordejón, E. Artacho, J.M. Soler, Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems, *Physical Review B* 53 (1996) R10441–R10444. <https://doi.org/10.1103/physrevb.53.r10441>.
- [22] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation, *Journal of Physics: Condensed Matter* 14 (2002) 2745. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/302>.
- [23] K. Momma, F. Izumi, it VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *Journal of Applied Crystallography* 44 (2011) 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.