

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



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



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

MEMOIRE DE MAGISTER

EN
PHYSIQUE DE LA MATIERE CONDENSEE ET DE SEMI-CONDUCTEURS

Présenté par :

BERREZOUG Hiba Imane

THÈME

Etude ab initio De La Stabilité Structurale Des
Carbures De Métaux De Transition M_7C_3
(M= Fe, Mn et Cr)

Soutenu le : / / 2010 devant la commission d'examen :

Pr. Ahmed. HOUARI

Président

Université de Tlemcen

Pr. Ghouti. MERAD

Examineur

Université de Tlemcen

Pr. Abdenour. BENZAIR

Examineur

Université de Sidi Belabes

Dr. Houda.I. FARAOUN

Rapporteur

Université de Tlemcen

Année Universitaire 2010 -2011

REMERCIEMENTS

Je remercie en premier lieu notre Dieu le tout puissant qui nous a doté de la merveilleuse Faculté de raisonnement, de m'avoir donnée le courage et la volonté de mener à terme le Présent travail.

Le travail que j'ai l'honneur de vous présenter, a été réalisé dans le laboratoire de recherche d'Etudes et Prédiction des Matériaux (LEPM) affilié à l'Unité de Recherche des Matériaux et des Energies Renouvelables (UMER) de l'Université de Tlemcen.

Je remercie vivement **Melle Houda Imane FARAOUN** Maître de conférence à l'université de Tlemcen, pour m'avoir dirigé au cours de ce travail avec ces conseils qui m'ont été d'une grande utilité et d'une clair voyance inouïe dans la rédaction de ce mémoire et pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa constante disponibilité.

J'exprime mes sincères remerciements à **Monsieur Ahmed.Houari** Professeur a l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté de présider le Jury de cette thèse.

Je remercie sincèrement **Monsieur Ghouti.MERAD**, Professeur à l'Université de Tlemcen, et **Monsieur Abdenour. Benzair** Professeur à l'Université de sidi-bel Abes d'avoir accepté de faire partie du jury.

Ce travail de thèse n'aurait pas été possible sans le soutien constant de :

- Mon mari **Zakaria** que ce soit moralement aussi bien que financièrement exceptionnel Merci.
- les membres de ce laboratoire, je leur en suis reconnaissante et je tiens à remercier particulièrement **Melle F.Abderrahim et Mr K. Benabadji** pour leurs aides, leurs conseils, et pour leurs grande patience lors de mes premières utilisations du codeVASP.

Un grand merci à toute ma famille : ma fille Hadjer qui anime ma vie, mes parents, mes beaux parents qui m'ont aidé en surveillance de ma fille aussi bien que moralement, mes frères, mes beaux frères aussi bien que ma sœur et belle sœur pour leurs encouragements.

Je remercie également tous mes collègues et mes amies qui me sont chères : F.Bedia, A.Bdia, A.Benamar, A.Sari, A.Larabi, I.Medjaoui, Amaria, Hayat.

SOMMAIRE

| | |
|---|----|
| Introduction générale..... | 01 |
| Références..... | 03 |
| CHAPITRE I : Généralités : Carbures Des Métaux De Transition | |
| I-1- Les Métaux de transition..... | 05 |
| I-1-1-Présentation..... | 05 |
| I-1-2-Configuration électronique..... | 05 |
| I-1-3-Propriétés..... | 06 |
| I-1-3-1-États d'oxydation variables..... | 06 |
| I-1-3-2-Composés colorés..... | 07 |
| I-1-3-3-Activité catalytique..... | 08 |
| I-2- Carbures des métaux de transition..... | 09 |
| I-2-1-Caractéristiques générales..... | 09 |
| I-2-2-Propriétés..... | 09 |
| I-2-2-1-Propriétés mécaniques..... | 09 |
| I-2-2-2-Propriétés chimiques..... | 10 |
| I-2-2-3-Utilisations catalytiques..... | 10 |
| I-2-3-Structure cristalline..... | 11 |
| I-2-4-Les liaisons chimiques..... | 13 |
| I-3-Les carbures complexe M_7C_3 | 13 |
| Références..... | 15 |

SOMMAIRE

CHAPITRE II : La Théorie De La Densité De La Fonctionnelle (DFT)

| | |
|--|----|
| II-1- Introduction..... | 17 |
| II-2- La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) | 17 |
| II-2-1- Equation de Schrödinger | 17 |
| II-2-2- Approximation de born-oppenheimer | 18 |
| II-2-3- Les théorèmes de Hohenberg et Kohn | 19 |
| II-2-3-1-Premier théorème de Hohenberg et Kohn | 19 |
| II-2-3-2-Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn | 20 |
| II-2-4- Les équations de Kohn et Sham | 21 |
| II-2-5- Le potentiel d'échange-corrélation | 25 |
| II-2-5-1-Approximation de la densité locale | 25 |
| II-2-5-2-Approximation du gradient généralisé (GGA) | 26 |
| II-3-Les pseudo-potentiels abinitio..... | 27 |
| II-3-1-Introduction..... | 27 |
| II-3-2- Théorème d'annulation | 28 |
| II-3-3-Formalisme mathématique | 28 |
| II-3-4-Détermination des pseudo-potentiels | 30 |
| Références..... | 30 |

CHAPITRE III : Résultats Et Discussions

| | |
|--|----|
| III-1-Introduction | 33 |
| III-2- Etude des carbures des métaux de transition M_7C_3 ($M=Fe, Mn$ et Cr) ... | 33 |

SOMMAIRE

| | |
|--|----|
| III-2-1 Détails de calcul | 33 |
| III-2-2-Détermination des paramètres de mailles..... | 34 |
| III-3-Propriétés structurales | 34 |
| III -4-propriétés électroniques..... | 41 |
| III -4-1-Densités d'états électroniques (DOS)..... | 41 |
| Références | 51 |
| Conclusion Générale..... | 52 |

Introduction Générale

Depuis plusieurs dizaines d'années, les concepteurs et les utilisateurs sont de plus en plus préoccupés par la durabilité des pièces, de telle sorte qu'aux exigences correspondant aux fonctions de base, se superposent aujourd'hui le plus souvent des critères de résistance à l'usure, à la corrosion, à la fatigue, etc. les objectifs techniques et économiques des industriels de tous les secteurs vont dans le sens de la réduction des coûts, de l'amélioration des performances et de la productivité. Les pièces constitutives de machines ou équipements doivent résister à des sollicitations nombreuses:

- Sollicitations internes : contraintes mécaniques, fatigue, fluage... ;
- Sollicitations externes : frottement, abrasion, température, érosion, frettage... ;
- Sollicitations environnementales : corrosion, oxydation, attaque chimique, chaleur...

Nous nous intéressant dans cette étude aux carbures de métaux de transitions qui ont une importance scientifique et technique considérable en raison de leurs nombreuses applications dans les industries du résistant à la chaleur et de matériaux durs et une grande diversité de propriétés notamment:

i) physiques: réfractaires, conductivités thermiques similaires à celles des métaux, quelquefois supraconducteurs, grande résistance à l'abrasion, dureté;

ii) chimiques: stables aux attaques chimiques, nombreuses propriétés catalytiques proche de celles des métaux nobles.

Par conséquent, les carbures des métaux de transition peuvent être utilisés dans quasiment tous les domaines technologiques.

La précipitation des carbures de métaux de transitions dans les aciers peuvent considérablement influencer sur les propriétés mécaniques des aciers.

En général, les propriétés mécaniques sont liés à des composants, structure cristalline, propriétés thermodynamiques et au stabilité énergétique relative des différentes phases de précipitation de ces carbures.

De nombreuses études expérimentales et théoriques au fil des années ont été publiées sur les propriétés des carbures [1,3]. Les théoriciens et métallurgistes ont développé une combinaison complexe de bases de données sous la forme d'un programme informatique qui permet l'utilisation des données thermodynamiques pour calculer les diagrammes de phase de systèmes d'alliages binaires et ternaires [2].

Seulement, il faut garder à l'esprit que les calculs ainsi effectués sont très sensibles à l'exactitude des informations initiales, qui sont habituellement prises des expériences. Comparativement aux travaux expérimentaux, les calculs ab initio sont très rapides et peu coûteux. Dans notre travail, il s'agit d'examiner la stabilité structurales carbures de formule générale M_7C_3 ($M=Cr, Mn$ ou Fe). Pour ces carbures, il existe plusieurs formes allotropiques proposées dans la littérature, orthorhombique (Pnma), hexagonale (P63mc) et trigonale(P31c). Notre objectif est de réaliser des calculs du premier principe sur l'ensemble de ces matériaux. Nous effectuons des calculs en utilisant le code « VASP » afin d'examiner la stabilité structurale.

La rédaction de cette thèse s'articule autour de trois chapitres :

Dans le premier chapitre de ce travail nous rappellerons quelques généralités sur les métaux de transition, avec une synthèse bibliographique sur les carbures et les nitrures des métaux de transition, un aperçu sur leurs propriétés et performances, leurs applications, leurs structures cristallines, et leurs modes de synthèse.

Dans le deuxième chapitre nous rappellerons les principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de la méthode du pseudo-potentiel abinitio.

Dans le dernier chapitre, nous présentons nos résultats de calcul avec quelques commentaires.

Références :

- [1] Dawson WD, Sale FR. Metall Trans A 1980.
- [2] Guillermet AF, Haglund J, Grimvall G. Phys Rev B 1992.
- [3] Small M, Ryba E. Metall Trans A 1981.

Chapitre I

Généralités :

LES METAUX DE TRANSITION ET LEURS CARBURES

I- 1-Les métaux de transitions :**I-1-1-Présentation :**

Les 38 éléments chimiques [7] de numéro atomique 21 à 30, 39 à 48, 72 à 80 et 104 à 112 sont communément appelés les métaux de transition. Ce nom provient de leur position dans le tableau périodique des éléments, qui représente l'addition successive d'un électron dans l'orbitale d des atomes lorsqu'on passe de l'un à l'autre à travers la période. La figure (I.1) présente le tableau périodique avec en accentuation par la couleur mauve les éléments de transition.

| Groupe | IA | IIA | IIIB | IVB | VB | VIB | VII B | VIII B | IB | IIB | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | VIIIA | | |
|--------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|-------|-------|-------|---------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| Période 1 | 1 H | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He |
| Période 2 | 3 Li | 4 Be | | | | | | | | | | | | | | | | 10 Ne |
| Période 3 | 11 Na | 12 Mg | | | | | | | | | | | | | | | | 18 Ar |
| Période 4 | 19 K | 20 Ca | 21 Sc | 22 Ti | 23 V | 24 Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 Co | 28 Ni | 29 Cu | 30 Zn | 31 Ga | 32 Ge | 33 As | 34 Se | 35 Br | 36 Kr |
| Période 5 | 37 Rb | 38 Sr | 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Tc | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd | 47 Ag | 48 Cd | 49 In | 50 Sn | 51 Sb | 52 Te | 53 I | 54 Xe |
| Période 6 | 55 Cs | 56 Ba | 57 La | 72 Hf | 73 Ta | 74 W | 75 Re | 76 Os | 77 Ir | 78 Pt | 79 Au | 80 Hg | 81 Tl | 82 Pb | 83 Bi | 84 Po | 85 At | 86 Rn |
| Période 7 | 87 Fr | 88 Ra | 89 Ac | 104 Rf | 105 Db | 106 Sg | 107 Bh | 108 Hs | 109 Mt | 110 Uun | 111 Uuu | 112 Uub | 114 Uuq | 116 Uuh | | | | 118 Uuo |
| *Lanthanides | 58 Ce | 59 Pr | 60 Nd | 61 Pm | 62 Sm | 63 Eu | 64 Gd | 65 Tb | 66 Dy | 67 Ho | 68 Er | 69 Tm | 70 Yb | 71 Lu | | | | |
| **Actinides | 90 Th | 91 Pa | 92 U | 93 Np | 94 Pu | 95 Am | 96 Cm | 97 Bk | 98 Cf | 99 Es | 100 Fm | 101 Md | 102 No | 103 Lr | | | | |

Figure I. 1 : Le tableau périodique des éléments. Les métaux de transition sont montrés en couleur mauve.

I-1-2-Configuration électronique :

Du Scandium au Zinc, les éléments du bloc d remplissent progressivement leur orbitale d à travers la série [6]. À l'exception du cuivre et du chrome, tous les éléments du bloc d ont deux électrons dans leur orbitale extérieure s, même les éléments avec un orbital d incomplet. Ceci est inhabituel car normalement les orbitales plus basses sont remplies avant les orbitales extérieures, mais dans ce cas les orbitales (n+1) s des éléments sont à un niveau d'énergie plus faible que les orbitales nd. Comme les atomes sont toujours dans leur état énergétique le plus stable, les orbitales (n+1) s sont remplies d'abord.

Le cuivre et le chrome possèdent un seul électron dans leur orbitale extérieure s à cause de la répulsion électronique. Partager un électron entre les orbitales s et d est plus stable énergiquement que d'avoir deux électrons dans l'orbitale extérieure.

I-1-3-Propriétés:

Les métaux de transition ont en général une densité ainsi qu'une température de fusion et de vaporisation élevées sauf ceux du groupe 12, qui ont au contraire un point de fusion assez bas : le mercure est ainsi liquide au-dessus de $-38,8\text{ °C}$ et le copernicium serait peut-être même gazeux à température ambiante. Ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la sous-couche d à se délocaliser dans le réseau métallique. Dans les substances métalliques, plus le nombre d'électrons partagés entre les noyaux est grand, plus grande est la cohésion du métal [6].

Ils possèdent des caractéristiques intéressantes pour l'industrie, la construction et la vie quotidienne :

- Ils sont beaucoup plus rigides que les métaux du groupe 1 et 2.
- Ce sont de bons conducteurs thermiques et électriques.
- Ils peuvent former des alliages entre eux.
- Ils possèdent de nombreux états d'oxydation.
- Ils forment des composés colorés.
- Certains sont de bons catalyseurs.

I-1-3-1-état d'oxydation :

Contrairement aux deux premiers groupes du tableau périodique (les métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux), les métaux de transition (notamment des groupes 4 à 11) peuvent former des ions avec une grande variété d'états d'oxydation. Les métaux alcalino-terreux tels que le calcium sont stables à l'état d'oxydation +2, alors qu'un métal de transition peut adopter des degrés d'oxydation de -3 à +8. On peut en comprendre la raison en étudiant les potentiels d'ionisation. L'énergie requise pour enlever un électron du calcium est faible jusqu'à ce qu'on commence à enlever des électrons sous les deux électrons de sa sous-couche 4s. En fait, Ca^{3+} a une telle énergie d'ionisation qu'il n'existe pas naturellement.

En revanche, avec un élément comme le vanadium, on observe une augmentation linéaire de l'énergie d'ionisation entre les orbitales s et d, ceci étant dû à la très faible différence énergétique entre les sous-couches 3d et 4s. Ainsi, un élément comme le manganèse, avec une configuration $[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$, peut perdre sept électrons et atteindre l'état d'oxydation +7, tandis que le ruthénium et l'osmium atteignent couramment l'état d'oxydation +8. La figure (I.2) présente les états d'oxydation possible pour l'ensemble des métaux de transition.

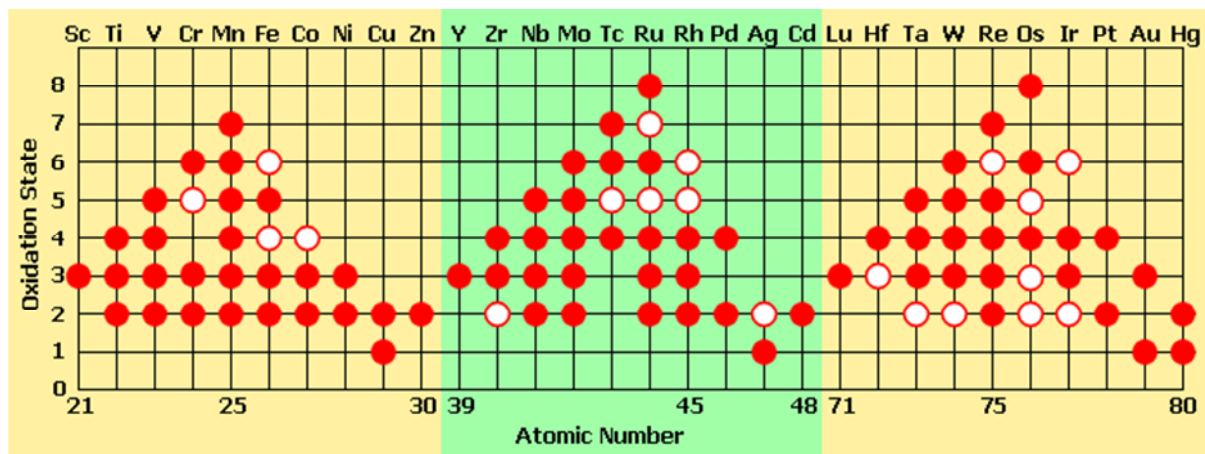


Figure I.2 : États d'oxydation des métaux de transition : un disque plein représente un état d'oxydation courant, un cercle vide indique un état d'oxydation plus rare –énergétiquement moins favorable.

Certaines tendances dans les propriétés des métaux de transition peuvent être observées le long d'une période :

- Le nombre d'états d'oxydation de chaque ion augmente jusqu'aux groupes 7 ou 8, puis diminue.
- Un élément dans un faible état d'oxydation peut se trouver sous forme d'ion simple, mais, pour les états d'oxydation les plus élevés, généralement sous forme d'un composé covalent d'oxygène ou de fluor.

I-1-3-2-Composés colorés :

Les métaux de transitions forment de nombreux ions et complexe colorés a cause de leur structure électronique [9], leur couleurs peuvent même variés suivant les états d'oxydation d'un même ion. Ainsi que la formation de complexes peut jouer un rôle important dans la couleur d'un composé possédant un métal de transition.

Ceci provient du fait que les ligands ont un effet sur la sous-couche 3d. Comme les complexes formés ont une symétrie plus basse que la symétrie sphérique de l'ion métallique nu, les niveaux énergétiques des orbitales 3d ne sont plus les mêmes.

Il peut donc y avoir des transitions électroniques entre les orbitales 3d, qui se situent souvent dans le rayonnement visible. On peut ainsi observer une modification de la couleur de l'ion complexé en fonction des ligands utilisés.

La couleur d'un complexe dépend de :

- La nature de l'ion métallique particulièrement du nombre d'électrons dans ses orbitales d.
- L'arrangement des ligands du métal.
- La nature des métaux de transition et les ligands entourant le cation métallique.

Voici quelques couleurs des complexes de métaux de transition :

| | | |
|------------------------------------|-----------------------------------|----------|
| * <u>Nitrate de cobalt(II)</u> | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ | (rouge) |
| * <u>Dichromate de potassium</u> | $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | (orange) |
| * <u>Chromate de potassium</u> | K_2CrO_4 | (jaune) |
| * <u>Chlorure de nickel(II)</u> | NiCl_2 | (vert) |
| * <u>Sulfate de cuivre(II)</u> | CuSO_4 | (bleu) |
| * <u>Permanganate de potassium</u> | KMnO_4 | (violet) |

I-1-3-3-Activité catalytique :

Plusieurs éléments de transition et leurs dérivés sont des catalyseurs importants [1,2,8] pour de nombreux procédés plastiques, ou les composés organiques sont hydrogénés, oxydés ou polymérisés. On emploie les dérivés du titane, de l'aluminium et du chrome dans la polymérisation de l'éthylène en polyéthylène. Des catalyseurs contenant le fer sont utilisés dans le procédé de préparation de l'ammoniac à partir de l'hydrogène et de l'azote. Des molécules contenant des éléments de transition interviennent dans les processus biochimiques de nombreux systèmes vivants, la plus connue étant la molécule complexe d'hémoglobine, contenant du fer, et qui transporte l'oxygène dans le sang de tous les vertébrés et de certains invertébrés.

I-2-Carbures des métaux de transitions :**I-2-1-Caractéristiques générales :**

La plupart des carbures ont la particularité d'être réfractaire. Ils possèdent une grande dureté (la microdureté est comprise entre 2000 et 3000 Kg /mm²), ainsi qu'une résistance aux chocs thermique et à l'oxydation à haute température. Ils sont ainsi beaucoup plus utilisés pour les outils de coupe à grande vitesse pour les aciers. Leurs points de fusion sont très élevés autour de 3000°C (3600°C pour le NbC par exemple) ce qui leur vaut d'être souvent employés dans les revêtements réfractaires.

Ces carbures de métaux de transitions peuvent être utilisés sous forme de poudres, plus ou moins fines, pour renforcer des composites ou des superalliages sollicités à hautes températures utilisés dans les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique et de l'aérospatiale. Les poudres de carbures constituent également la matière première pour la fabrication de céramiques réfractaires (CrC, ZrC, HfC, VC, NbC).

D'autre part, les carbures des métaux de transitions ont des conductivités thermiques similaires à celles des métaux et conduisent ainsi très bien la chaleur (YC, TiC, ZrC..). De même leurs conductivités électriques sont comparables à celles des métaux purs. Certains carbures ont des comportements magnétiques particuliers dus à leur organisation interne et d'autres sont supraconducteurs et leurs températures critiques font partie des plus élevées dans le domaine de la supraconduction (ZrC, NbC,...).

I-2-2-propriétés :**I-2-2-1-Propriétés mécaniques :**

Les carbures ont des propriétés mécaniques qui permettent divers types d'applications [3].

- Une très grande résistance à l'abrasion, ils sont souvent utilisés en traitement de surface, comme couches de protection d'outils spécialement d'outils de coupe (CrC, ZrC, TiC, TaC,...). Plus généralement, ils constituent des revêtements de protection (TiC, ZrC, VC, NbC...).

- La microdureté, les carbures sont aussi largement utilisés pour le renforcement ou l'amélioration des propriétés mécaniques des composites à matrice métallique (comme NiAl-AlN) (la microdureté est comprise entre 2000 et 3000Kg/mm²).

I-2-2-2-Propriétés chimiques :

La plupart des carbures ont la particularité d'être stables face aux attaques chimiques et aux environnements réducteurs [5]. Leur grande stabilité est principalement due à la nature des liaisons qui assurent une forte cohésion du système.

Plus précisément il s'agit d'un ensemble de liaisons covalentes et de liaisons ioniques . De ce fait ces alliages peuvent être des matériaux de remplacement non toxiques dans certaines applications.

I-2-2-3-Utilisations catalytiques :

Les carbures présentent dans ce domaine des propriétés proches de celles des métaux nobles. En effet leurs propriétés catalytiques ont été le sujet de nombreuses investigations théoriques et expérimentales depuis 1973, lorsque Levy et Boudart [1,2] ont remarqué pendant une réaction d'isomérisation du néopentane que le comportement catalytique de carbure de tungstène WC est similaire à celui du platine Pt, et ceci est expliqué par l'addition des électrons de valence de carbone à ceux du tungstène pour donner un nombre égal à celui du platine.

Les carbures des métaux du groupe IV-VI peuvent catalyser les réactions suivantes : l'oxydation, l'hydrogénation, la dehydrogenation, l'isomérisation, l'hydrodenitrogenation, et les réactions Coh₂.

En pratique les catalyseurs à base de carbures existent sous plusieurs formes néanmoins, les matériaux finement divisés sont les plus efficaces.

Effectivement, en catalyse certaines morphologies sont plus performantes que d'autres, c'est notamment le cas de la forme pulvérulente qui présente une surface spécifique très grande et ce d'autant plus, que la taille des particules est petite. L'intérêt d'une surface spécifique importante pour un catalyseur est l'augmentation du nombre de sites actifs et donc de ses performances catalytiques. À l'exception du NbN et du NbC, tous ces matériaux sont actifs en catalyse d'hydrogénation, de dehydrogenation, et d'isomérisation de butane.

Le taux de consommation de butane pour les nitrures et les carbures étant en général plus grand que ceux pour les catalyseurs commerciaux Pt-Sn/Al₂O₃.

I-2-3-Structure cristalline :

Les carbures de métaux de transitions sont des composés qui existent à l'état pur. Ils sont généralement obtenus par frittage à chaud de poudre. Ils cristallisent le plus souvent, mais pas toujours, dans la structure cubique à face centrée de type NaCl [4]. Les atomes métallique M occupent les nœuds du réseau de BRAVAIS, tandis que les atomes de métalloïde se place dans les sites octaédriques. La figure (I.3) présente quelques structures cristallines les plus courantes des carbures des métaux de transition.

Toutefois l'une des propriétés essentielles de ces composés est leurs grands écarts possibles à la stoechiométrie. La structure cristalline présente de nombreux défauts, la composition stoechiométrique existant rarement. Dans la plupart de cas les carbures ont une composition sous stoechiométrique M_x (x<1) due a la présence de lacunes dans le sous réseau métalloïde qui est donc partiellement occupé.

Toutefois, dans le cristal, les lacunes ne se répartissent pas complètement d'une façon aléatoire ; elles peuvent soit s'ordonner à grande distance et créer ainsi une structure spécifique, soit respecter un ordre à courte distance. Les structures a longue distance ne conservent pas toutes un réseau cubique face centré (exemple Nb₂C s'ordonne selon une structure basé sur un réseau hexagonal compacte).

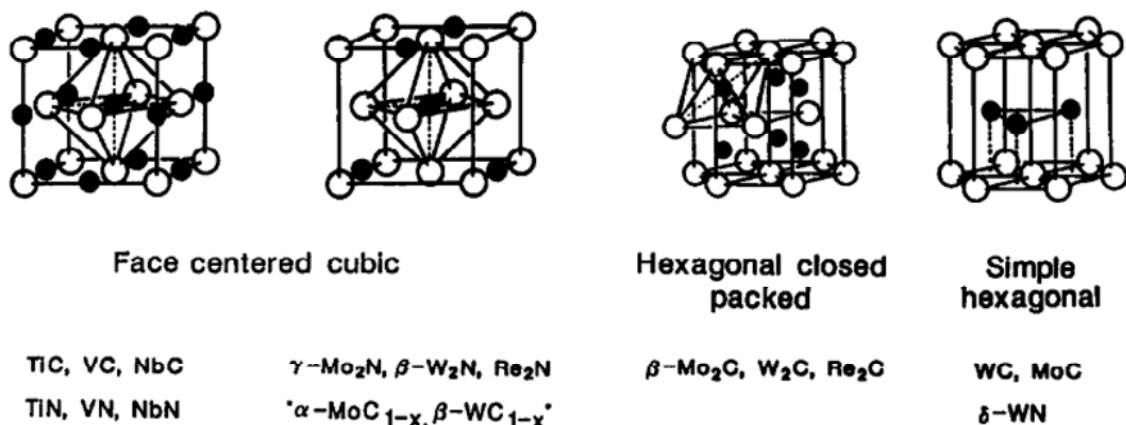


Figure I. 3 : Structures courantes des carbures des métaux de transition

Dans les carbure, les lacunes évitent de se placer en position de second voisin (exemple pour Nb_6C_5 elles se placent en position de troisième voisin dans le sous réseau carbone) dans tous les cas les atomes métalliques premiers voisins s'éloignent d'environ $0.1A^\circ$ d'un site lacunaire. La stabilité est obtenue lorsque le rayon de l'atome non métallique (r_c) et celui du métal r_M vérifient la loi de Hägg.

Cette loi traduit le fait que dans un site octaédrique, l'atome inséré doit être **plus grand** que la taille du site, mais ne doit pas dépasser une taille maximale. Pour un rapport $r=r_c / r_M < 0.59$, les structures adoptées sont $A1$, $A2$, $A3$, et hexagonal. Pour $r > 0.59$, des structures plus complexes se forment. Il est à noter que la structure adoptée par les carbures des métaux de transition n'est jamais celle du métal pur. C'est-à-dire, si le métal a une maille *hcp*, son carbure a une maille métallique *fcc*;

Le métal de structure *fcc* occupe une maille non cubique dans le carbure; et les métaux de structure *bcc* ont des mailles *fcc* et *hcp* dans les carbures. Ceci a été bien expliqué par la théorie des liaisons de valence d'ENGEL BREWER.

D'après cette théorie la structure cristalline adoptée par un métal ou un alliage dépend Du nombre d'électrons de la couche externe *sp* par atome (e/a): $e/a = 1.5$ structure *bcc*; $e/a = 1.7-2.1$ structure *hcp*; $e/a = 2.5-3$ structure *fcc*.

Le tableau (I-1) présente la structure adoptée par les métaux de la deuxième de la troisième rangé du tableau périodique.

Tableau I-1 : Structures cristallines des métaux de transition de la deuxième et la troisième rangés du tableau périodique des éléments.

| Metals | | | | | |
|--------|-----|-----|------|-----|-----|
| V | VI | VII | VIII | | |
| Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd |
| bcc | bcc | hcp | hcp | ccp | ccp |
| Ta | w | Re | Os | Ir | Pt |
| bcc | bcc | hcp | hcp | ccp | ccp |

En se plaçant du gauche à droite du tableau, la structure cristalline évolue du bcc à hcp et finalement à fcc (ccp). Les composés du groupe VI ont une Stœchiométrie M_2X ($X=C, N$), par contre les composés des groupes III-V montrent une stœchiométrie MX , et les VII-VIII adoptent les formules M_3X ou M_4X .

La forme cristalline à haute température des métaux de transition (groupe III-VI) est bcc. Lors de la formation des carbures, ces métaux adoptent la forme MX où chaque site interstitiel octaédrique est occupé. La structure bcc se transforme en B1(NaCl) dans laquelle les atomes du métal forment une maille fcc. Cela se produit car la structure MX présente un rapport élevé des électrons sp non métalliques par les électrons du métal (X/M) qui donne suivant la règle d'Engel-brewer la structure fcc.

I-2-4-Les liaisons chimiques :

La nature de la liaison dans les carbures des métaux de transition MC qui cristallisent dans une structure NaCl (généralement liée à la liaison ionique), et qui possèdent des propriétés extraordinaires typiques aux céramiques (associées à la liaison covalente), fait l'objet de plusieurs études ; toutes sont d'accord que le modèle ionique simple ($M^+ C^-$ ou $M^- C^+$) n'est pas cohérent aux propriétés de ces matériaux. Les liaisons chimiques, dans ces matériaux mettent en jeu les électrons d de la couche externe des métaux et les électrons 2p du carbone. Le caractère covalent prédomine dans les liaisons métal-metalloïde avec toutefois un léger aspect ionique. L'origine de ce caractère ionique est un transfert de charge (0.3 à 0.5 é) du métal vers le carbone ou l'azote. En revanche, les liaisons métal-métal possèdent un caractère métallique bien marqué. Plusieurs équipes ont travaillé sur les structures de bande des composés stœchiométriques. Citons Blaha et Schwartz[11] pour l'analyse des structures électroniques de NbC, NbN, TiC, TiN ; et Johansson et al pour la comparaison des résultats expérimentaux de structure de bandes de ces même composés avec les calculs théoriques [10].

I-3- Les carbures complexes M_7C_3 :

Dans ce travail nous nous intéressons aux carbures complexes de métaux de transition de type M_7C_3 ou ($M=Cr, Mn, Fe$). Ces carbures peuvent cristalliser dans plusieurs phases la structure hexagonale (P63c), la structure orthorhombique (Pnma) et la structure trigonale(P31c)[13,14]. Le Fe_7C_3 a été étudié par chen et al [12,15] qui ont mis l'accent sur les propriétés mécaniques particulières de ces carbures.

Dans les rares références qui citent ces matériaux, différentes phases sont mentionnées et la stabilité structurale de ces matériaux semble être une question non encore élucidée.

Ainsi, notre objectif est de réaliser des calculs de premier principe sur trois carbures complexes de cette forme afin d'analyser la question en se basant sur leur stabilité énergétique, du moment que l'énergie totale est une grandeur accessible par les calculs abinitio et peut être calculée avec une bonne précision.

Dans cet objectif, nous avons fait usage de la méthode des pseudopotentiels abinitio dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Cette méthode présente l'avantage majeur de réduire le coût du calcul en terme de temps d'exécution. Ceci est particulièrement important dans le cas présent vu la complexité des structures étudiées.

Références :

- [1] Hubert Valencia. Rapport de DEA CIT 2002-2003.
- [2] Catalysis Today, 15 (1992) 179-200. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
- [3] JOURNAL DE PHYSIQUE IV 487. Colloque C9, supplément au Journal de Physique III, Volume 3, décembre 1993.
- [4] Rapport, les Céramiques Industrielles. Etude réalisée par le CARMA octobre 1999.
- [5] Departments of Chemical Engineering and Chemistry, Clarkson University, Potsdam, New York 13699-5705.
- [6] Chimie organométallique (1ère partie) Poly pp 219-233 et 240-243.
- [7] Métaux de transition .Gerloch M, Constable EC. *Transition metal chemistry*. Editions VCH, Weinheim, New York, Tokyo, 2000, 211 p.
- [8] Thèse de doctorat. Pawel NOWAKOWSKI. Systèmes micro-nano-structurés et couches minces multifonctionnels, à base de dioxyde de ruthénium : élaborations et propriétés catalytiques et électriques.
- [9] Thèse de doctorat. Anne LE NESTOUR. Corrélation structure-propriétés d'absorption UV-VIS-IR associés aux états de valences du cuivre dans des oxydes à base de zinc de type spinelle et wurtzite
- [10] Thèse de doctorat. Eglantine COURTOIS .laboratoire du groupe d'études de métallurgie Physique et de physique des matériaux de l'INSA de Lyon
- [11] P. Blaha, K. Schwartz, P. Sorantin and S.B. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59, 1990.
- [12] Chen NX. phys rev lett 1990.
- [13] Westgren A. Jerkontorets Ann 1935.
- [14] Villars P, Catvert LD. Pearson's handbooks of crystallographic data for intermetallic phase. Vitznau, Switzerland : MPDS 1991.
- [15] Chen NX. Chen ZD, Wei YC. Phys rev E 1997.

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II-1-Introduction

Initiée en 1926 par Thomas et Fermi la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes quantiques les plus couramment utilisées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination de la structure électronique de la matière. C'est une méthode dite du premier principe. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées, indépendantes des mesures expérimentales : pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduction de paramètres ajustés par l'expérience. Pour ce faire, elle a recourt à des approximations comme par exemple l'approximation de Born-Oppenheimer et elle repose sur un certain nombre de résultats formels essentiellement les théorèmes de Hohenberg, Khon et Sham [1,2] . La DFT permet de traiter des systèmes de taille importante avec une bonne précision dans la mesure où elle permet une excellente prise en compte des interactions électroniques.

II-2-La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Contrairement à la méthode de Hartree-Fock où l'énergie du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde ψ , la DFT exprime l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ . Cette méthode permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger. Ici, les N électrons, (3N coordonnées spatiales) sont remplacés par la densité électronique totale qui ne dépend que de 3 variables spatiales. Le principe de la DFT consiste donc, en une reformulation du problème quantique à N corps, en un problème monocorps (fonction du spin) avec comme variable la densité électronique.

II-2-1- Equation de Schrödinger :

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) appelée depuis équation de Schrödinger, et qui s'écrit :

$$H\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E\Psi \quad \text{II.1}$$

Sous cette forme, l'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue [3] car les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent une forte

interaction. Malheureusement ceci rend la solution directe de l'équation de Schrödinger une pratique de proposition.

Comme l'objectif principal est de résoudre l'Hamiltonien du système à N_a atomes et N_e électrons, ce problème ne peut être résolu que moyennant certaines manières à simplifier la résolution de cette équation, Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) ont proposé une approximation visant à simplifier l'équation de Schrödinger. C'est L'approximation adiabatique ou l'approximation de Born-Oppenheimer [4], [5].

II-2-2- Approximation de born-oppenheimer :

Cette approximation considère la position des noyaux atomiques comme fixes ; leur énergie cinétique peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyaux considéré comme une constante. Cette approximation se justifie par la très grande différence de masse entre les électrons et les noyaux et consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons.

Mathématiquement [2], [6], en considère l'Hamiltonien non relativiste des N_a atomes et N_e électrons, en unité atomiques :

$$H_T = \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_j \frac{1}{2} \nabla_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} - \sum_{\alpha,j} \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r_j|} \quad \text{II.2}$$

i, j et α, β : les indices qui se rapportent respectivement aux électrons et aux noyaux

m : la masse de l'électron

M_{α} : la masse du noyau

A, Z : la charge nucléaire.

Dans l'équation (II.2) * signifie que $i \neq j$.

$$H_T = \frac{m}{2M} \nabla_{\alpha}^2 + H_e \quad \text{II.3}$$

Dans le cadre de l'approximation adiabatique, la fonction d'onde totale du système, $\Psi(r_j, R_{\alpha}) = \varphi_e(r_j, R_{\alpha}) \Phi_N(R_{\alpha})$ est solution de l'équation aux valeurs propres suivantes :

$$(H_e + H_n) \cdot \varphi_e \cdot \Phi_N = E \varphi_e \cdot \Phi_N \quad \text{II.4}$$

Pour déterminer les états électroniques à un instant donné, nous considérons que dans l'expression de l'Hamiltonien électronique, les positions R_α , bien que dépendantes du temps, sont des paramètres fixes. Les états électroniques sont alors solutions de l'équation aux valeurs propre suivante :

$$H_e \cdot \varphi_e (r_j, R_c) = E_\alpha (R_c) \cdot \varphi_e (r_j, R_c) \quad \text{II.5}$$

En combinant (II.4) et (II.5), on obtient :

$$H_N \cdot \varphi_e (r_j, R_c) \cdot \phi_N(R_c) = (E - E_e(R_c)) \varphi_e (r_j, R_c) \phi_N(R_c) \quad \text{II.6}$$

En tenant compte de la définition (II.3) de l'Hamiltonien H_N , en multipliant par φ_e^* à gauche et en sommant sur tout l'espace des positions électroniques, il vient :

$$[H_N + W (R_c) + W' (R_c)] \phi_N = (E - E_e(R_c)) \cdot \phi_N \quad \text{II.7}$$

Où les termes W et W' peuvent être considérés comme négligeables et donc l'équation de Schrödinger associée au mouvement des noyaux se résume à :

$$H_N \cdot \phi_N = (E - E_e(R_c)) \cdot \phi_N \quad \text{II.8}$$

Qui peut se ramener à l'équation d'un oscillateur harmonique, qui permet donc de déterminer l'énergie associée à la vibration des noyaux sur les sites cristallographiques R_α . Ainsi, l'énergie totale du solide est en pratique donnée par :

$$E_e(R_c) + E_{vibration\ du\ r\acute{e}seau} \quad \text{II.9}$$

Ainsi, l'énergie $E_e(R_\alpha)$ apparaît comme l'énergie d'interaction effective entre les noyaux, c'est justement ce terme qui est déterminée par les méthodes *ab-initio*.

II-2-3- Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

C'est en 1964 que Hohenberg et Kohn établissent deux théorèmes qui constituent les bases de la DFT [1].

II-2-3-1-Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Il s'énonce comme suit : « toute propriété physique d'un système à N électrons soumis à l'effet d'un potentiel extérieur V_{ext} statique peut s'écrire, dans son état fondamental, comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$ ».

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, alors elle détermine aussi de manière unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système. Ainsi, pour un système donné, l'énergie s'écrit comme il suit :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad \text{II.10}$$

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)d(r) \quad \text{II.11}$$

Avec $F_{HK} = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)]$ qui est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn contenant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle dues à l'interaction répulsive électron-électron.

II-2-3-2-Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Le deuxième théorème fondateur de la DFT s'énonce : « L'énergie atteint son minimum pour la densité réelle. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel » [7].

Ce deuxième théorème découle du fait que, pour un nombre d'électrons N fixé, l'énergie est minimale pour la fonction d'onde exacte et donc, pour la densité électronique correspondante. Soit : $E < E[\rho(r)]$ II.12

La minimisation de l'énergie sous la contrainte de normalisation est traitée par la méthode des multiplicateurs de Lagrange. Elle atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. En d'autres termes, pour une densité qui satisfait les conditions $\rho(r) \geq 0$ et $\int \rho(r)dr = N$, et qui est associée à un potentiel extérieur V_{ext} , l'énergie résultante est une borne supérieure de l'énergie à l'état fondamental.

$$\frac{\delta}{\delta \rho} (E[\rho(r)] - \mu [\int \rho(r) dr - N]) = 0 \quad \text{II.13}$$

$$\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho(r)} [\int \rho(r) dr] = 0 \quad \text{II.14}$$

En remplaçant dans la dernière équation $E[\rho(r)]$ par l'expression (II.11), on obtient l'équation ci après, de type Euler-Lagrange, et qui représente l'équation de base de la DFT.

$$\mu = V_{ext}(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad \text{II.15}$$

Où μ est le potentiel chimique, constant à travers tout l'espace pour l'état fondamental d'un atome, d'une molécule ou d'un solide. Ce deuxième théorème ouvre la possibilité de calculer la densité électronique, et par suite l'énergie totale d'un système et ses propriétés à l'état fondamental, sans calculer la fonction d'onde multiélectronique. Cependant, le manque d'information sur la fonctionnelle F_{HK} limite considérablement l'application de cette approche. Il est nécessaire de faire appel à d'autres approximations, conduisant aux équations de Kohn et Sham, qui permettent une exploitation effective des théorèmes de Hohenberg et Kohn.

II-2-4- Les équations de Kohn et Sham :

En 1965, Kohn et Sham [2] ont proposé de considérer un système modèle de N particules sans interaction tel que, plongé dans un potentiel effectif V_{eff} , sa densité totale soit strictement équivalente à celle du système réel. Le système modèle est ainsi représenté par l'Hamiltonien effectif et par la fonction d'onde de l'état fondamental ψ :

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{eff} = \sum_{i=1}^N V_{eff}(r_i) \\ \Psi = \frac{1}{N!} \det[\Phi_1, \dots, \Phi_n] \end{array} \right. \quad \text{II.16}$$

$$\text{Avec} \quad V_{eff} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \quad \text{II.17}$$

Les fonctions d'onde Φ_i sont les N orbitales Kohn-Sham de plus basses énergie de l'hamiltonien monoélectronique :

$$V_{eff} \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad \text{II.18}$$

Ce système possède la densité de charge du système réel :

$$\rho(r) = \sum_i |\Phi_i|^2 \quad \text{II.19}$$

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn stipule que pour ce système modèle, l'énergie électronique peut se mettre sous la forme :

$$\hat{E}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \int V_{eff}(r)\rho(r) dr \quad \text{II.20}$$

Avec $\check{T}[\rho(r)]$ l'énergie cinétique des particules sans interaction.

Selon le principe variationnel :

$$\left(\frac{\delta}{\delta\rho(r)} \{ \hat{E}[\rho(r)] - \mu [\int \rho(r) dr - N] \} = 0 \right) \quad \text{II.21}$$

$$\left(\frac{\delta}{\delta\rho(r)} + V_{eff} = \frac{\delta}{\delta\rho(r)} \{ \mu [\int \rho(r) dr - N] \} \right)$$

L'énergie du système réel peut, d'après le premier théorème de Hohenberg-Kohn, se mettre sous la forme :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + E_{restant}[\rho(r)] \quad \text{II.22}$$

Avec

$$V_{ee}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad \text{II.23}$$

$$V_{ext}[\rho(r)] = - \sum_A \frac{Z_A}{|r-R_A|} \rho(r) dr \text{ (potentiel due aux noyaux)} \quad \text{II.24}$$

$$E_{restant}[\rho(r)] = \text{terme énergétique non explicite} \quad \text{II.25}$$

Ici, T représente l'énergie des électrons : il est différent de \check{T} .

En utilisant le principe variationnel, l'équation (II.22) s'écrit :

$$\frac{\delta}{\delta\rho(r)} \{ E[\rho(r)] - \mu [\int \rho(r) dr - N] \} = 0 \quad \text{II.26}$$

$$\frac{\delta T[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} + \frac{\delta V_{ee}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} + \frac{\delta V_{ext}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} + \frac{\delta E_{restant}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} = \frac{\delta}{\delta\rho(r)} \mu [\int \rho(r) dr - N] \quad \text{II.27}$$

La densité électronique est la même dans les équations (II.20) et (II.22). Par identification de ces deux équations, on obtient :

$$V_{eff} = \frac{\delta T[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} - \frac{\delta}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta V_{ee}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta V_{ext}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{restant}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad \text{II.28}$$

En définissant, V_{xc} , le potentiel d'échange-corrélation, par la relation suivante :

$$V_{xc} = \frac{\delta(T - \dots + E_{restant})}{\delta \rho} \quad \text{II.29}$$

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad \text{II.30}$$

E_{xc} étant l'énergie d'échange-corrélation associée au potentiel V_{xc} .

Le potentiel effectif devient donc :

$$V_{eff} = \frac{\delta V_{ee}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta V_{ext}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + V_{xc} \quad \text{II.31}$$

Avec

$$\frac{\delta V_{ee}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \frac{1}{2} \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad \text{II.32}$$

Le potentiel effectif étant déterminé, il est maintenant possible de résoudre les équations de Kohn-Sham (II.18) et (II.31). Ainsi, l'énergie totale du système de particules sans interaction (Equation (II.22)) peut, en considérant le potentiel extérieur simplement dû aux noyaux, se mettre sous la forme :

$$\hat{E}[\rho(r)] = [\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad \text{II.34}$$

Avec

$$\rho(r) = |\Phi_i(r)|^2 \quad \text{II.35}$$

$$[\rho(r)] = \left\langle \Phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \Phi_i \right\rangle \quad \text{II.36}$$

$$V_{ee}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr \quad \text{II.37}$$

$$E_{xc}[\rho(r)] = V_{xc} \rho(r) dr \quad \text{II.38}$$

$$V_{ext}[\rho(r)] = \frac{Z_A \rho(r)}{|r-R_A|} dr = V_{ext} \rho(r) dr \quad \text{II.39}$$

La minimisation de $E[\rho(r)]$ sous la contrainte d'orthogonalisation des fonctions Φ_i donne avec les multiplicateurs de Lagrange ε_{ij} :

$$\delta[E(\rho) - \varepsilon_{ij} \Phi_i(x)\Phi_j(x)dx] = 0 \quad \text{II.40}$$

Cette condition, accompagnée d'une transformation unitaire des orbitales, donne la forme canonique des équations de Kohn-Sham :

$$V_{eff} \Phi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff} \right] \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad \text{II.41}$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \frac{\delta V_{ee}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta V_{ext}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + V_{xc} \right] \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad \text{II.42}$$

Dans la méthode de Hartree-Fock, les valeurs propres ε^{HF} sont, d'après le théorème de Koopmans, une approximation des énergies d'ionisation. En DFT, seule la valeur propre associée à l'orbitale de plus haute énergie occupée est une approximation de la première énergie d'ionisation. Ces équations doivent être résolues de manière itérative. Leurs solutions permettent de définir l'état fondamental du système et notamment son énergie (Equation (II.16)) qui peut se mettre sous la forme suivante :

$$\hat{E}[\rho(r)] = \left\langle \Phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff} \right| \Phi_i \right\rangle + E_{xc}[\rho(r)] - V_{xc} \rho(r) dr - \frac{1}{2} \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr \quad \text{II.43}$$

En remplaçant V_{eff} par son expression donnée par l'équation (II.28), on obtient :

$$\hat{E}[\rho(r)] = \varepsilon_i + E_{xc}[\rho(r)] - V_{xc} \rho(r) dr - \frac{1}{2} \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr \quad \text{II.44}$$

Les équations de Kohn-Sham ((II.18) et (II.31)) sont écrites jusqu'ici sans approximation. Malheureusement, le terme E_{xc} n'est pas connu de manière explicite. Par conséquent, la résolution des équations de Kohn-Sham, qui constitue la base des calculs DFT, nécessite d'effectuer une approximation sur le potentiel d'échange-corrélation.

II-2-5- Le potentiel d'échange-corrélation :

La première approximation est dite de densité locale, (LDA ou LSDA si on tient compte du spin). Ici, l'énergie d'échange-corrélation en chaque point de l'espace est remplacée par l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz homogène d'électrons, ayant la même densité au point considéré. Malgré les succès de cette approximation, des expressions tenant compte des variations de la densité électronique au voisinage du point considéré ont été développées (approximation de type gradient généralisé (GGA)), améliorant généralement l'accord avec les données expérimentales.

II-2-5-1-Approximation de la densité locale :

Pour des systèmes ayant une densité variant lentement en un point, l'énergie locale ε_{xc} peut être considérée comme étant celle d'un gaz uniforme d'électrons de même densité de charge, que l'on peut décomposer en un terme d'échange ε_x et un terme de corrélation ε_c . Par conséquent, E_{xc} peut se mettre sous la forme d'une somme de petits éléments de volume dr possédant un environnement constant : c'est l'approximation de densité locale encore appelée LDA.

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc} \rho(r) dr = \int \varepsilon_x \rho(r) dr + \int \varepsilon_c \rho(r) dr \quad \text{II.45}$$

Dans les systèmes impliquant des électrons non appariés, il est nécessaire de tenir compte du spin. Pour ce faire, on utilise la LSDA (Local Spin Density Approximation) ; le potentiel effectif devient alors dépendant du spin et les équations de Kohn-Sham se mettent sous leur forme polarisée, et on obtient alors :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \Psi_i^\sigma = \varepsilon_i^\sigma \Psi_i^\sigma \quad \text{II.46}$$

avec $\sigma = \text{spin up ou spin down}$.

L'approximation L(S)DA repose sur deux conditions qui doivent être remplies au préalable par le système :

- Les effets d'échange et de corrélations proviennent principalement du voisinage immédiat d'un point r .
- Ils ne dépendent pas fortement des variations de la densité électronique autour de r .

L'approximation L(S)DA est en principe valide pour les systèmes dont la densité électronique varie peu, ce qui n'est jamais le cas dans les régions proches du noyau.

Toutefois, la L(S)DA conduit à des résultats d'une bonne précision pour des systèmes comportant des densités électroniques variant fortement (systèmes non-homogènes : molécules, solides). Compte tenu de la nature des approximations, les succès de la L(S) DA peuvent être attribués à des compensations d'erreurs, ainsi qu'au fait que la L(S)DA donne des règles de sommes correctes pour le trou d'échange-corrélation. Ces règles de sommes stipulent qu'il y a une charge exclue équivalente à un électron dans le voisinage proche d'un électron présent en un point donné r (on parle alors de trou d'échange) et que les répulsions coulombiennes redistribuent les électrons autour du point r . Les résultats relativement bons de la L(S)DA sont notamment dus à la bonne description implicite du trou d'échange-corrélation.

Bien que la LDA fournisse de bons résultats dans de nombreux cas, elle reste inadaptée pour le traitement des états de transition et pour le calcul des énergies de liaison.

Afin de prendre en compte en partie les effets d'inhomogénéité de la densité électronique, les approximations de type gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) ont été proposées.

II-2-5-2-Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans l'approximation dite GGA, développée notamment par Perdew et al [6]., l'énergie d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc} (\rho(r), \nabla_{\rho(r)}) dr \quad \text{II.47}$$

Le potentiel ε_{xc} peut s'écrire en fonction des énergies d'échange (ε_x^{unif}) et de corrélation (ε_c^{unif}) d'un gaz d'électron uniforme auxquels sont ajoutés les termes correctifs.

$$E_{xc} = \int \{ \varepsilon_x^{unif} + \varepsilon_x [\rho(r), \nabla_{\rho(r)}] \} dr + \int \{ \varepsilon_c^{unif} + \varepsilon_c [\rho(r), \nabla_{\rho(r)}] \} dr \quad \text{II.48}$$

Comparée aux résultats obtenus via la LDA, la GGA rend plus souples les liaisons et tend à améliorer les énergies totales et les barrières énergétiques.

II-3-Les pseudo-potentiels abinitio:

II-3-1-Introduction :

Un pseudo-potentiel est un potentiel analytique dans lequel sont baignés les électrons de l'atome non inclus dans le cœur. Son rôle est de singer le vrai potentiel engendré par le noyau et les électrons de cœur afin de n'avoir à traiter explicitement que les électrons de valence de l'atome.

La décomposition en ondes planes orthogonalisée (opw) est une méthode éprouvée qui est associée à l'utilisation de pseudopotentiels pour représenter l'interaction entre les électrons de valence et les noyaux atomiques écrantés par les électrons de cœur.

Le formalisme de cette théorie a été introduit par Philips et Kleiman en 1959 [8], puis par Bassini et Celli en 1966 et fut par la suite développé par des autres chercheurs.

Ce formalisme s'appuie sur un concept qui stipule que les états cristallins des bandes de conduction et de valence doivent être orthogonaux aux états du cœur. Cette idée a constitué le principe de base de l'OPW [12]. Grâce à cette théorie beaucoup de problèmes ont été résolus, ainsi elle a permis de prédire les caractéristiques essentielles de la structure quantique des solides bien avant que ces caractéristiques ne soient déterminées expérimentalement. Le développement de la théorie du pseudo-potentiel a pris un essor considérable par l'introduction de la méthode des pseudo-potentiels empiriques qui donna des résultats très fiables concernant la structure électronique des solides et leurs propriétés optiques, puis a été développée en l'adoptant pour l'étude des surfaces et de l'ionocité. Le principe de Cette méthode de calcul considère seulement les électrons de valences. Les électrons de cœur sont supposés être bloqués dans une configuration atomique et les électrons de valence circulent sous un faible potentiel.

C'est-à-dire, le pseudo-potentiel permet d'une part de limiter le nombre d'électrons de chaque type d'atome qui seront pris en compte explicitement pour construire le gaz des particules fictives et d'autre part de réduire la taille des bases d'ondes planes nécessaires à la représentation de ces états fictifs.

II-3-2- Théorème d'annulation :

Le théorème d'annulation de Philips Kleiman [9] dérive de la méthode OPW. Ce dernier décrit la fonction d'onde ψ (prise comme une combinaison d'une onde plane et d'une fonction du cœur) orthogonale aux états du cœur qui peuvent être groupés pour former un potentiel orthogonal.

Ce potentiel est répulsif car sa fonction est de garder les électrons de valence en dehors du cœur qui est l'objet de l'orthogonalisation.

Si le potentiel répulsif est additionné au potentiel attractif du cœur, ils s'annulent en donnant le pseudo-potentiel (très faible). Ce dernier peut être utilisé pour traiter le modèle de l'électron presque libre, ou autres techniques pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Si on néglige l'effet du cœur, on aboutit à la méthode du pseudo-potentiel local. Et si l'on tient compte de cet effet on aura la méthode du pseudo-potentiel non local.

II-3-3-Formalisme mathématique :

L'explication mathématique de la précédente description est présentée comme suit :

On commence par exprimer la fonction d'onde réelle ψ comme étant la somme d'une fonction d'onde lisse Φ (pseudo-fonction qui peut être développée en ondes planes) et d'une somme sur tous les états occupés du cœur Φ_t .

$$\Psi = \Phi + \sum_t b_t \Phi_t \quad \text{II.49}$$

Si la fonction d'onde est forcement orthogonale aux états du cœur tel que dans l'OPW alors :

$$\langle \Phi_t | \Psi \rangle = 0 \quad \text{d'où} \quad b_t = \langle \Phi_t | \Phi \rangle$$

Ce qui donne la fonction d'onde sous la forme :

$$\Psi = \Phi - \sum_t b_t \Phi_t \langle \Phi_t | \Phi \rangle \Phi_t \quad \text{II.50}$$

Les fonctions d'onde doivent satisfaire à l'équation de Schrödinger indépendante du temps, avec : $H = p^2/2m + V_c$ (V_c est le potentiel attractif du cœur).

Remplaçant la dernière équation dans l'équation de Schrödinger, on obtient l'expression suivante :

$$H\Phi - \langle \Phi_t | \Phi \rangle H\Phi_t = E\Phi - \langle \Phi_t | \Phi \rangle E\Phi_t \quad \text{II.51}$$

Sachant que la fonction du coeur Φ_t est une fonction propre de l'hamiltonien H correspondant à la valeur propre E_t et c'est-à-dire :

$$H\Phi_t = E_t\Phi_t \quad \text{II.52}$$

D'où l'équation précédente devient :

$$H\Phi - \langle \Phi_t | \Phi \rangle E\Phi_t = E\Phi - E_t \langle \Phi_t | \Phi \rangle \Phi_t \quad \text{II.53}$$

Si on arrange cette équation on obtient :

$$H\Phi - \langle \Phi_t | \Phi \rangle (E - E_t)\Phi_t = E\Phi \quad \text{II.54}$$

Et cette équation peut s'écrire sous la forme :

$$(H + V_R)\Phi = E\Phi \quad \text{II.55}$$

Avec :

$$V_R\Phi = \langle \Phi_t | \Phi \rangle (E - E_t)\Phi_t \quad \text{II.56}$$

L'opérateur V_R est un non hermitique qui agit comme un potentiel répulsif de faible portée.

L'équation (II.55) est la nouvelle équation pour la pseudo-fonction Φ . Cependant, il est important de noter que la valeur propre E n'est pas une pseudo-énergie mais l'énergie réelle correspondante à la fonction d'onde réelle ψ .

Si H est séparé en une énergie cinétique et un potentiel attractif du coeur V_C , l'équation (II.55) devient :

$$\left[\frac{P^2}{2m} + V_C + V_r \right] \Phi = \left[\frac{P^2}{2m} + V \right] \Phi = E\Phi \quad \text{II.57}$$

D'où V est le pseudo-potentiel qui est la somme d'un potentiel attractif de longue portée VC et d'un potentiel répulsif de faible portée VR .

V devient faible dans les régions éloignées du cœur, et faiblement répulsif ou attractif près du cœur.

L'annulation est presque complète et le potentiel est relativement faible comparativement un potentiel de coulomb. L'effet de l'annulation a été démontré en détail par Cohen et Heine [9], et souvent référencé comme étant le théorème d'annulation de Philips et Kleiman.

Le pseudo-potentiel doit être suffisamment petit pour justifier le calcul des niveaux de valence par le modèle **NFEM** (Théorème de l'électron quasi libre).

Le pseudo-potentiel est une base pour expliquer les critères d'application du modèle NFEM, et de Sommerfeld [10]. Il nous reste maintenant à déterminer ces pseudo-potentiels.

II-3-4-Détermination des pseudo-potentiels :

Le pseudo-potentiel cristallin peut être fondé à partir des pseudo-potentiels atomiques [9,11] et de facteurs de structure qui placent les pseudo-potentiels dans leurs positions appropriées dans le cristal. Les facteurs de structure peuvent être obtenus à partir de l'analyse aux rayons X du cristal.

Il existe plusieurs méthodes pour construire des pseudo-potentiels :

1- Le choix des paramètres se fait en imposant aux pseudo-potentiels de reproduire quelques grandeurs mesurées du solide. Ce potentiel peut être utilisé pour calculer d'autres propriétés et analyser des données expérimentales. Cette approche est appelée la méthode du pseudo-potentiel empirique.

2- Le calcul des pseudo-potentiels se fait directement à partir d'information sur la structure atomique. La partie du potentiel dû au réarrangement des électrons (puisque les atomes se condensent dans le solide) peut être calculée en utilisant les fonctions d'onde.

Lorsque le problème est résolu de façon auto-cohérente, cette méthode est appelée « méthode du pseudo-potentiel auto-cohérent ».

Il est plus judicieux d'utiliser la transformé de Fourier du pseudo-potentiel, le pseudo-potentiel dans l'espace réciproque.

A cause de la périodicité du réseau, seule la connaissance du potentiel atomique pour des vecteurs d'onde spécifiques du réseau réciproque G est nécessaire.

La série de Fourier correspondante peut être tronquée à partir de certaines valeurs des vecteurs d'onde pour deux raisons :

a- Le pseudo-potentiel est faible.

b- Sa valeur près du cœur n'est pas prise en considération. Par exemple, seules les trois premiers coefficients ou facteurs de forme $V(G)$ sont nécessaires pour obtenir les niveaux énergétiques du cristal. Ainsi le problème se réduit à recherche les $V(G)$ pour les atomes ioniques du cristal.

Références

- [1] P. Hohenberg and W. Khon, *Phys. Rev.* B136, 864 (1964)
- [2] W. Khon and L.J. Sham, *Phys. Rev.* A140, 1133 (1965)
- [3] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc (London)* 123, 714 (1929).
- [4] J. L. Farvaque, *Cours de Théorie Electronique des solides*, 1ère partie, USTL, déc. 1996.
- [5] J. Hafner, *Acta Mater.* 48, 71-92 (2000).
- [6] L. Landau, et E. Lifchitz, *Mécanique Quantique*, Edition Mir, (1967).
- [7] W. Khon, *Review of Modern Physics*, vol. 71, N°5, the Nobel foundation 1253 (1998)
- [8] J.C. Philips, K.J. Kleinman, *Phys. Rev.*, 116, 287 (1959)
- [9] M.L. Cohen, J.R. Chelikowsky, *in Electron structure and optical properties of Semiconductors* (Springer series in solid state, N.Y 1998)
- [10] Sommerfeld, *Z. Phys.* 47, 1 (1928)
- [11] A. Davidov, *Théorie du solide* (1980)
- [12] G. Herring, *phys. Rev.*, 57, 1169 (1940).

Chapitre III

Résultats et Discussions

III-1-Introduction :

L'objectif dans ce travail est de réaliser des calculs du premier principe sur l'ensemble des carbures de métaux de transitions de type M_7C_3 où ($M=Cr, Mn, Fe$). Nous avons considéré les deux structures : hexagonale ($P6_3mc$) et orthorhombique ($Pnma$). Nous avons fait usage de la méthode des pseudopotentiels abinitio implémentée dans le code « VASP » afin d'étudier leur stabilité structurale.

III-2- Etude des carbures des métaux de transition M_7C_3 ($M=Fe, Mn$ et Cr) :**III-2-1 Détails de calcul :**

La première structure considérée est hexagonale, du group spatial 186 ($P6_3mc$). Les atomes non équivalents sont M1 dans 2b ($1/3, 1/2, 0.4022$); M2 dans 6c ($0.5456, 0.4544, 0.4089$); M3 dans 6c ($0.1225, 0.8775, 0.5833$) et C dans 6c ($0.1866, 0.8134, 0.1886$). la seconde est une structure orthorhombique du group spatial 62 ($Pnma$). Les atomes non équivalents sont M1 dans 8d ($0.220, 0.050, 0.015$); M2 dans 8d ($0.059, 0.080, 0.804$); M3 dans 4c ($0.275, 0.25, 0.182$); M4 dans 4c ($0.280, 0.25, 0.420$); M5 dans 4c ($0.097, 0.25, 0.640$); C1 dans 8d ($0.041, 0.038, 0.354$) et C2 dans 4c ($0.456, 0.25, 0.556$).

Les figures (III.1. (a) et (b)) représentent les cellules conventionnelles de ces deux structures orthorhombique ($Pnma$) et hexagonale ($P6_3mc$).

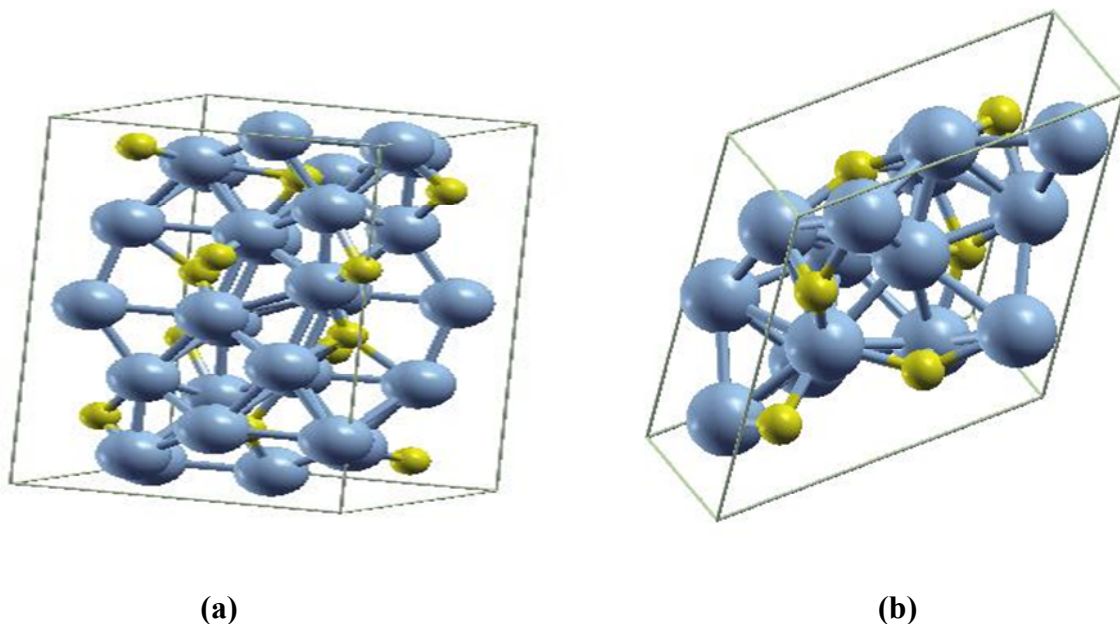


Figure III.1: Structures cristallines du M_7C_3 : (a) orthorhombique ($Pnma$) et (b) hexagonal ($P6_3mc$)

III-2-2-Détermination des paramètres de mailles:

Afin de déterminer les valeurs des paramètres de mailles, nous avons commencé les calculs avec les valeurs publiés par Herstein, Snyman(1964) [1], Villars P, Calvert(1991) [3] et Hajek B, Karen P, Brozek V, Czech C LD(1983) [5]. Ces paramètres sont présentés dans le tableau (III.1).

Tableau (III.1) : paramètres de mailles du Fe_7C_3 , le Mn_7C_3 et Cr_7C_3 pour les deux structures hexagonales (P63mc) et orthorhombique (Pnma).

| Elément | a(Å) | b(Å) | c(Å) | space groupe |
|-----------|----------|----------|------------|--------------------|
| Fe_7C_3 | 4.540[3] | 6.879[3] | 11.942[3] | Pnma |
| Fe_7C_3 | 6.882[5] | 6.882[5] | 4.540[5] | P6 ₃ mc |
| Mn_7C_3 | 4.546[3] | 6.959[3] | 11.976 [3] | Pnma |
| Mn_7C_3 | 6.944[5] | 6.944[5] | 6.542[5] | P6 ₃ mc |
| Cr_7C_3 | 4.526[3] | 7.010[3] | 12.142 [3] | Pnma |
| Cr_7C_3 | 6.910[1] | 6.910[1] | 4.495 [1] | P6 ₃ mc |

III-3-Propriétés structurales :

En utilisant les valeurs présentées précédemment, nous commençons par faire un test de convergence pour le nombre de points spéciaux utilisés dans la première zone de Brillouin. Il s'agit en l'occurrence de vérifier le nombre minimal de points k dans la zone de Brillouin à partir du quel une convergence en énergie est assurée. Pour ce faire, nous calculons l'énergie totale pour des différentes valeurs et nous traçons sa variation.

La figure (III.2) présente cette variation pour le cas de la structure hexagonale. Nous constatons une convergence a partir d'environ (250, 260, 130) points pour les trois carbures respectivement. En effet, à partir de ces valeurs l'énergie ne varie plus qu'au cinquième chiffre après la virgule. Nous avons ainsi choisit de continuer les calculs en utilisant des grilles de (5x5x10), (5x5x10) et (4x4x8) points spéciaux respectivement pour les trois carbures.

Dans le cas de la phase orthorhombique nous nous sommes heurtés au problème de la taille du système. Une estimation simple permet de comprendre l'origine du problème. Nous devons tenir compte de 6 électrons de valence pour le chrome, 7 électrons de valences pour le Manganèse, 8 électrons de valence pour le Fer et enfin 4 électrons de valence pour la structure

Orthorhombique qui nous concerne (Pnma) il existe 24 positions pour l'atome métallique (M=Cr, Mn ou Fe) et 12 positions pour l'atome de carbone. Ceci résulte en un total de 240 électrons. Ceci ajouté au nombre d'opérations de symétrie très faible dans cette structure (2 opérations) limite le calcul sur la machine dont nous disposons à une grille de (1x1x2) points dans la zone de Brillouin.

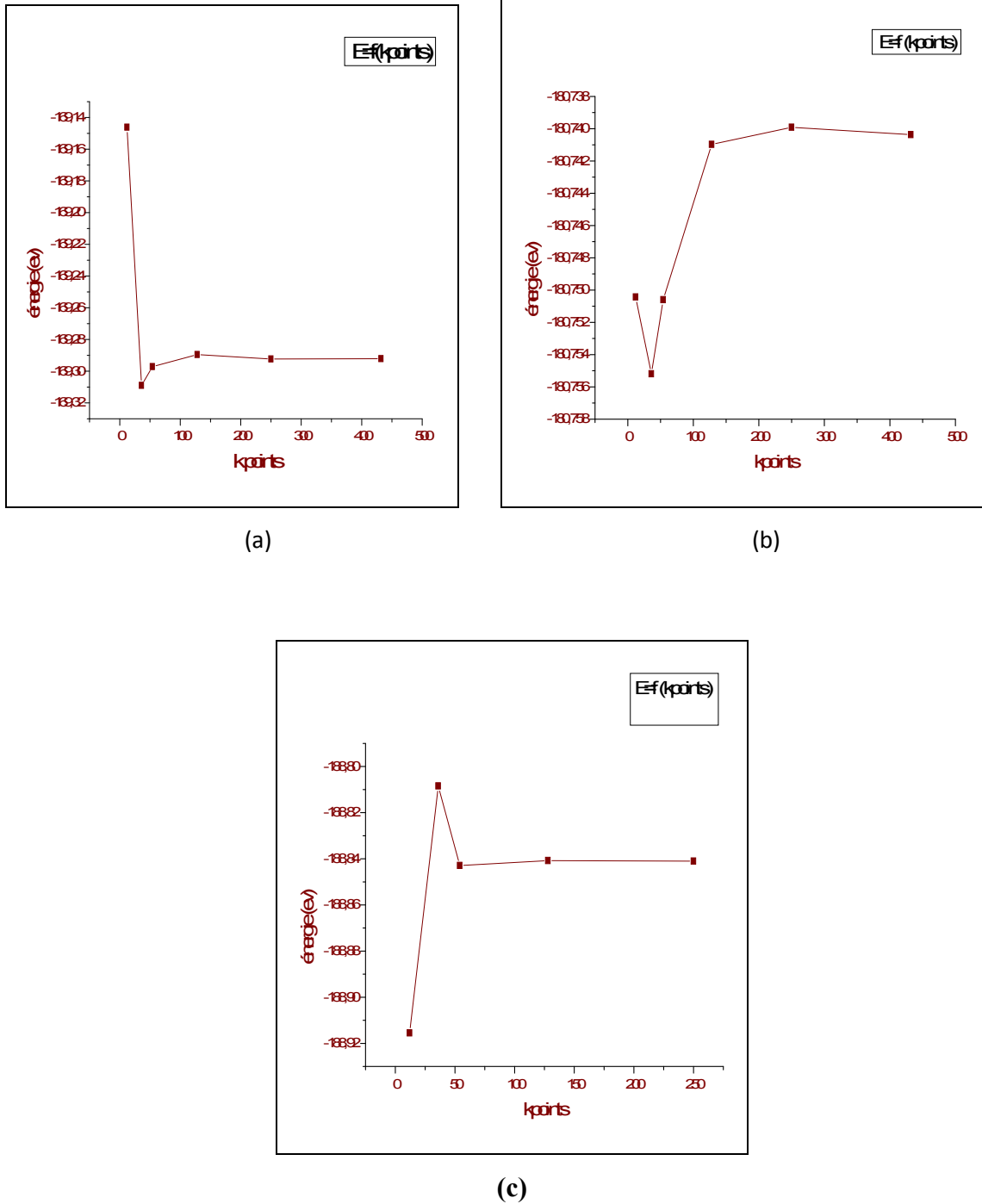


Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du nombre des points spéciaux, (a) pour le Fe₇C₃, (b) pour le Mn₇C₃ et (c) pour le Cr₇C₃.

L'optimisation de la structure comporte plusieurs étapes du moment que nous devons optimiser le volume mais aussi les rapports b/a et c/a . Dans chaque cas, nous calculons l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre à optimiser et nous traçons cette variation afin de déterminer le minimum puisqu'il indique le système le plus stable.

Nous avons commencé le calcul avec les valeurs expérimentales données dans [1,3,5]. Après une convergence suffisante, nous sommes arrivées aux paramètres structuraux résumés dans le tableau (III.2).

Tableau (III.2) : paramètre de maille a , les rapports b/a et c/a calculées pour les carbures Fe_7C_3 , Mn_7C_3 et le Cr_7C_3 comparées aux données théoriques et expérimentales [1, 2, 5] pour les deux structures hexagonales ($P6_3mc$) et orthorhombique ($Pnma$).

| Composés | a (Å), b/a et c/a calculés | a (Å), b/a et c/a théoriques | a (Å), b/a et c/a expérimentaux | Groupe spatial |
|-----------|---|--|---|----------------|
| Fe_7C_3 | $a=4.519$ $b/a=1.512$ $c/a=2.625$ | $a=4.991^b$ $b/a=1.393^b$ $c/a=2.753^b$ | $a=4.5370^d$ $b/a=1.519^d$ $c/a=2.625^d$ | $Pnma$ |
| | $a=6.861$ $c/a=0.659$ | $a=7.187^b, 6.824^f$ $c/a=0.589^b, 0.658^f$ | $a=6.882^a, 13.764^e$ $c/a=0.653^a, 0.329^e$ | $P6_3mc$ |
| Mn_7C_3 | $a=4.446$ $b/a=1.532$ $c/a=2.677$ | $a=4.034^b$ $b/a=1.740^b$ $c/a=3.430^b$ | | $Pnma$ |
| | $a=7.168$ $c/a=0.579$ | $a=7.263^b$ $c/a=0.586^b$ | $a=6.944^c$ $c/a=0.654^c$ | $P6_3mc$ |
| Cr_7C_3 | $a=4.515$ $b/a=1.538$ $c/a=2.672$ | $a=4.190^b$ $b/a=1.847^b$ $c/a=3.013^b$ | | $Pnma$ |
| | $a=6.945$ $c/a=0.656$ | $a=7.371^b$ $c/a=0.574^b$ | $a=6.910^a$ $c/a=0.657^a$ | $P6_3mc$ |

^a Référence [1]. ^d Référence [6].

^b Référence [2]. ^e Référence [7,8].

^c Référence[5]. ^f Référence [9].

Nous remarquons que les paramètres obtenus sont en très bon accord avec les mesures expérimentales ainsi qu'avec les calculs théoriques précédents.

Les courbes obtenues pour la variation de l'énergie totale en fonction du volume ont été ajustées à l'équation d'état de Murnaghan [4] :

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B'_0(B'_0-1)} \right] * \left| B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right| \quad \text{III.1}$$

Où E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement: l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre. B'_0 est la dérivée du module de compression par rapport à la pression.

Cet ajustement nous a permis en particulier d'évaluer les modules de compression des trois matériaux dans les deux structures. Le tableau (III.3) présente les valeurs calculées.

Tableau (III.3) : Le volume V et le module de compression B calculées pour les carbures Fe_7C_3 , Mn_7C_3 et le Cr_7C_3 comparées aux données théoriques pour les deux structures hexagonales ($P6_3mc$) et orthorhombique ($Pnma$).

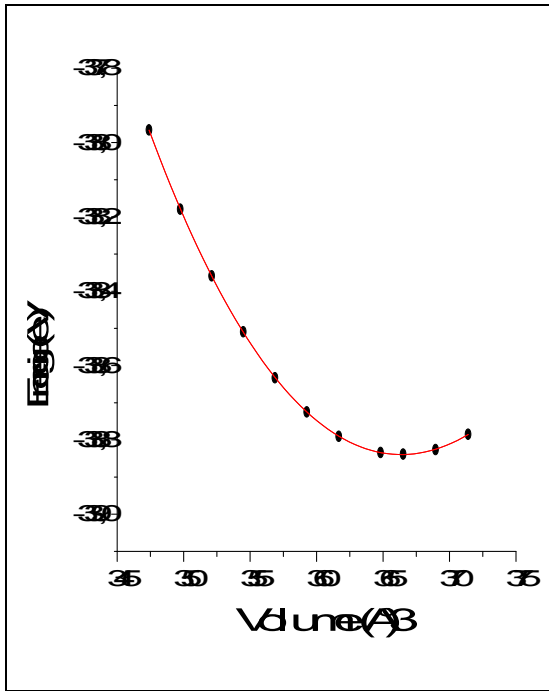
| Composés | Volume V (\AA^3) Calculé | Volume V (\AA^3) Théorique | Module de Compression B_0 (GPa) Calculé | Groupe Spatial |
|-------------------------|---|---|--|-------------------|
| Fe_7C_3 | 366.37 | 476.78 ^a , 372.51 ^b | 256.62 | Pnma |
| | 213.03 | 223.85 ^a , 186.22 ^b | 155.43 | $P6_3mc$ |
| Mn_7C_3 | 360.55 | 391.79 ^a | 250.53 | Pnma |
| | 213.32 | 224.52 ^a | 197.44 | $P6_3mc$ |
| Cr_7C_3 | 378.47 | 409.36 ^a | 308.00 | Pnma |
| | 220.09 | 229.87 ^a | 281.61 | $P6_3mc$ |

^a Référence [2].

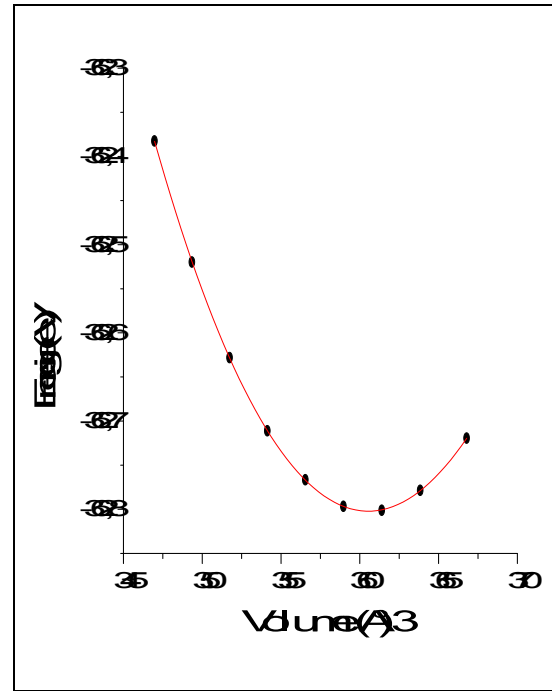
^b Référence [10].

Les figures (III.3 et III.4) présentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois matériaux et dans les deux structures respectivement.

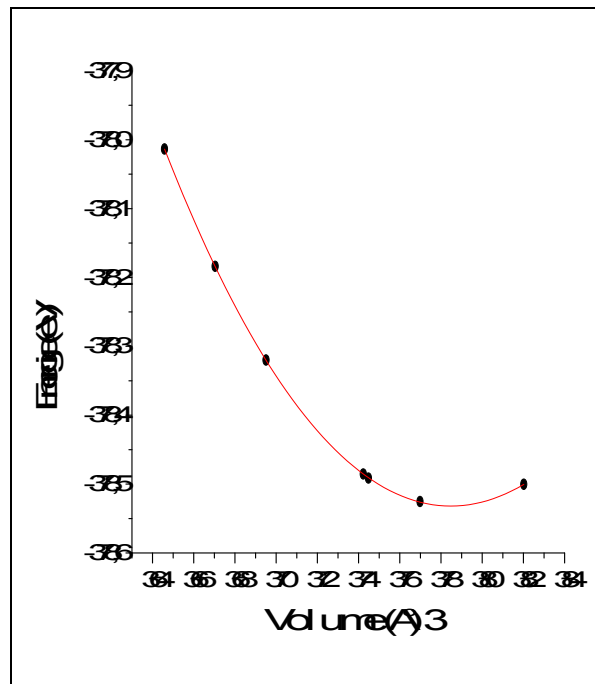
D'après les modules de compression calculés, la structure orthorhombique possède à chaque fois la rigidité la plus importante. Ceci doit être lié au taux de compacité plus élevé de cette structure. En effet, si l'on calcul le volume unitaire pour chacune des deux structure, alors pour chacun des trois matériaux, c'est la structure orthorhombique qui possède le volume le plus faible. La variation du volume unitaire et du module de compression d'un matériaux à un autre sont représentées sur les figures (III.5 et III.6) respectivement.



(a)

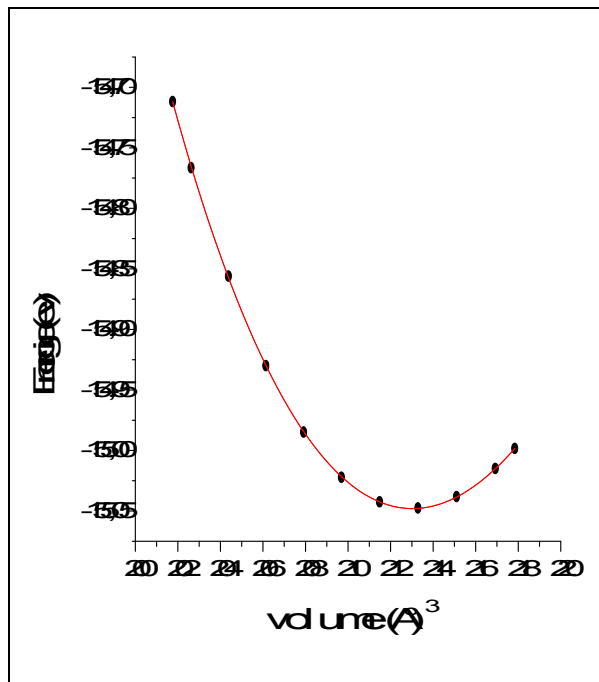


(b)

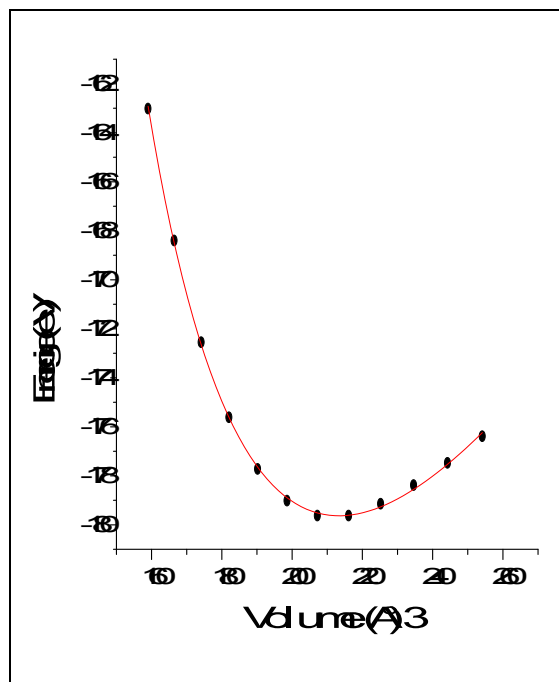


(c)

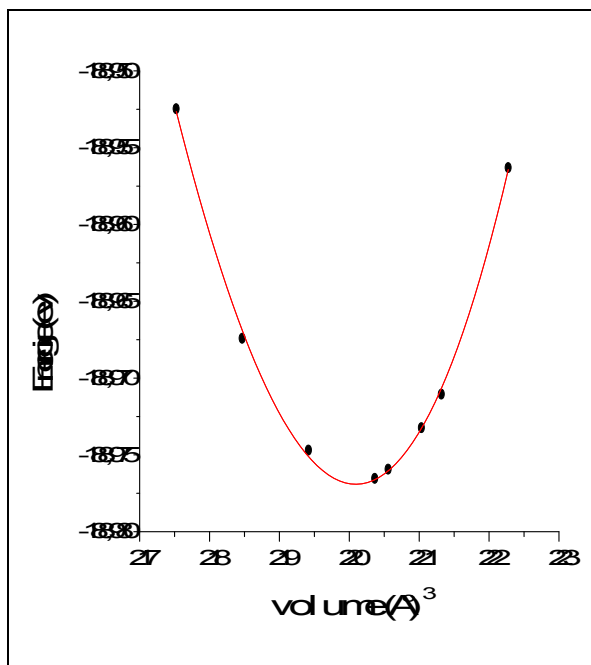
Figure III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume V dans la phase orthorhombique (Pnma), (a) pour le Fe₇C₃, (b) pour le Mn₇C₃ et (c) pour le Cr₇C₃



(a)



(b)



(c)

Figure III.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume V dans la phase hexagonale (P₆mc), (a) pour le Fe₇C₃, (b) pour le Mn₇C₃ et (c) pour le Cr₇C₃

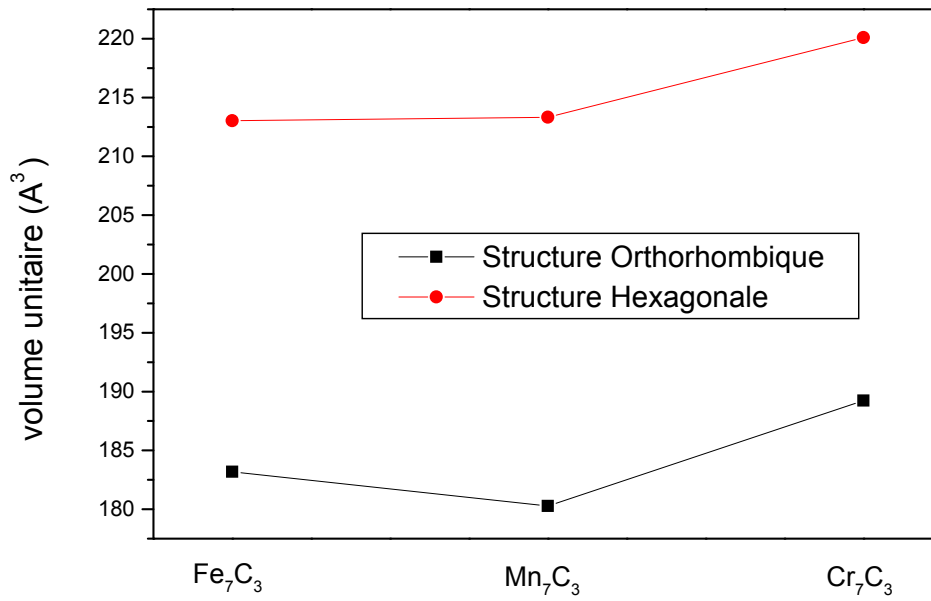


Figure III.5 Volume unitaire dans les deux structures orthorhombique et hexagonale pour les trois carbures.

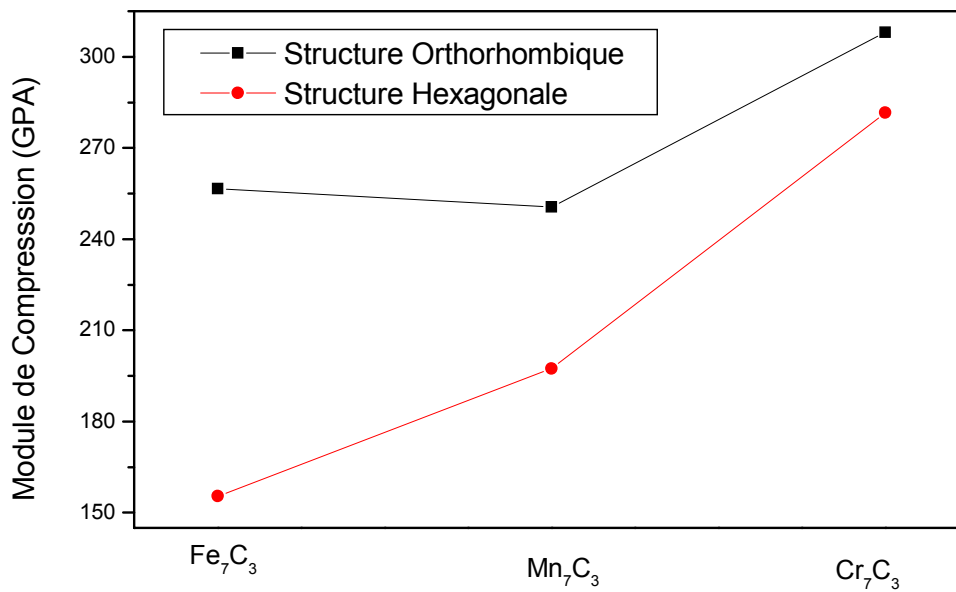


Figure III.6 Module de compression dans les deux structures orthorhombique et hexagonale pour les trois carbures.

Le tableau (III.4) présente les valeurs de la différence d'énergie entre les deux structures orthorhombique et hexagonale pour les trois carbures. Pour les trois matériaux, la structure la plus stable est la structure orthorhombique. Ce résultat est en contradiction avec celui de J.-Y. Xie [2]. Le désaccord pourrait être lié au fait que Xie et al. ont effectué un calcul atomistique à l'aide de la dynamique moléculaire classique. Leur calcul est d'un côté dépendant de l'ajustement du potentiel, et de l'autre effectué à température ambiante. Notre calcul par contre est effectué sans tenir compte de la température.

Nous remarquons également que la stabilité relative des structures n'est pas similaire entre les trois carbures. En effet, alors que la structure orthorhombique est plus stable que la structure hexagonale avec une différence de plus de 14 ev pour le carbure de fer, cette différence est réduite à moins de 2ev pour le carbure de manganèse et encore à moins de 0.3 ev pour le carbure de chrome.

Tableau (III.4) : La différence d'énergie entre les deux structures hexagonales (P63mc) et orthorhombique (Pnma) calculées pour les carbures Fe_7C_3 , Mn_7C_3 et le Cr_7C_3 .

| Composés | Différence d'énergie ΔE (ev) |
|-------------------------|--------------------------------------|
| Fe_7C_3 | -14.37 |
| Mn_7C_3 | -1.77 |
| Cr_7C_3 | -0.29 |

III-4-propriétés électroniques :

Les calculs de la structure électronique sont effectués aux structures d'équilibre et en utilisant les paramètres de calcul optimisés lors du test de convergence.

III-4-1-Densités d'états électroniques (DOS):

Un ingrédient essentiel dans la détermination des propriétés électroniques des solides est la distribution des électrons dans les bandes de la valence et de conduction [11].

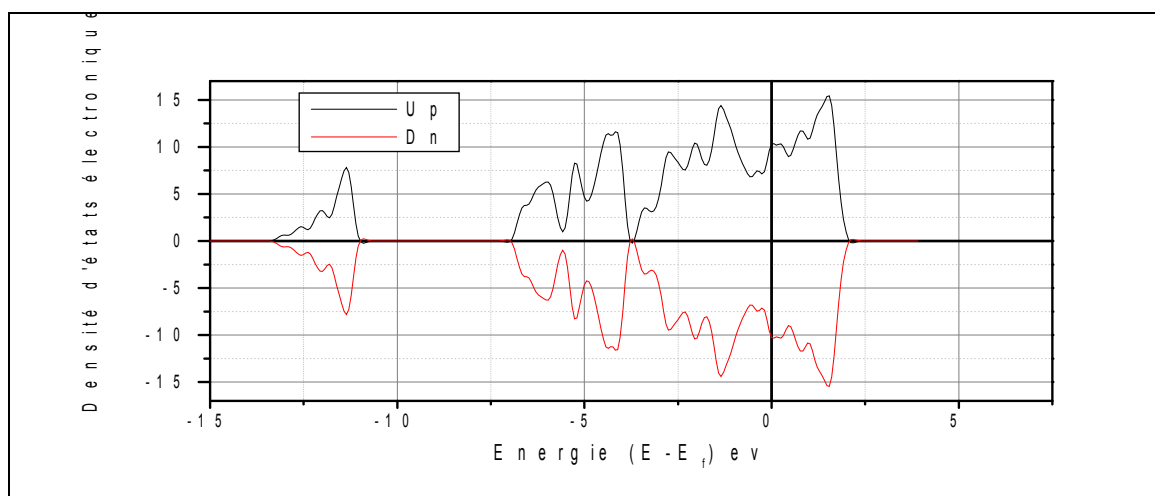
Les densités d'états électroniques (DOS) totales et partielles pour les trois carbures Cr_7C_3 , Fe_7C_3 et Mn_7C_3 ont été calculées en tenant compte de la spin polarisation afin de détecter le caractère magnétique éventuel.

Les figures (III.7 et III.8) présentent les densités d'état totale et partielles du carbure Cr_7C_3 dans les structures hexagonale ($P6_3mc$) et orthorhombique ($Pnma$) respectivement. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

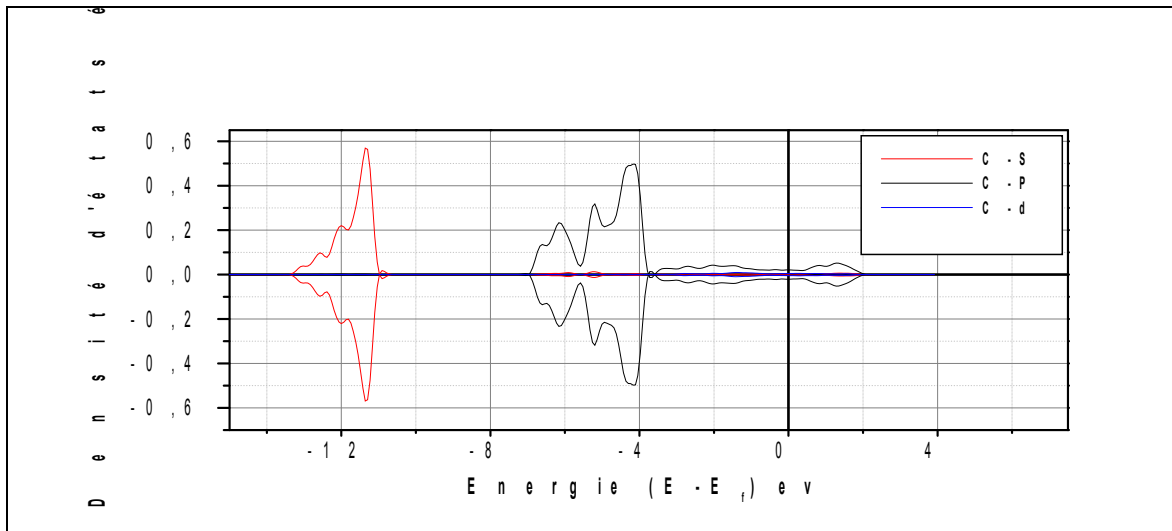
Dans les deux structures, les densités d'états renferment trois zones : i) les états du cœur entre $[-13.26, -10.88]$ eV et $[-13.38, -10.82]$ eV principalement avec les états s du carbone pour les structures hexagonales ($P6_3mc$) et orthorhombique ($Pnma$) respectivement ; ii) les états de valence proches du niveau de Fermi entre $[-6.97, 0]$ eV et $[-7.03, 0]$ eV. Il existe dans la région de valence une hybridation des états p du carbone avec les états d du chrome ; et enfin iii) les états de conduction au-delà du niveau de Fermi principalement avec les états d du chrome Cr.

Le caractère non magnétique est bien visible dans le carbure Cr_7C_3 pour les deux structures. En effet, les états de spins up et les états de spin down sont symétriques.

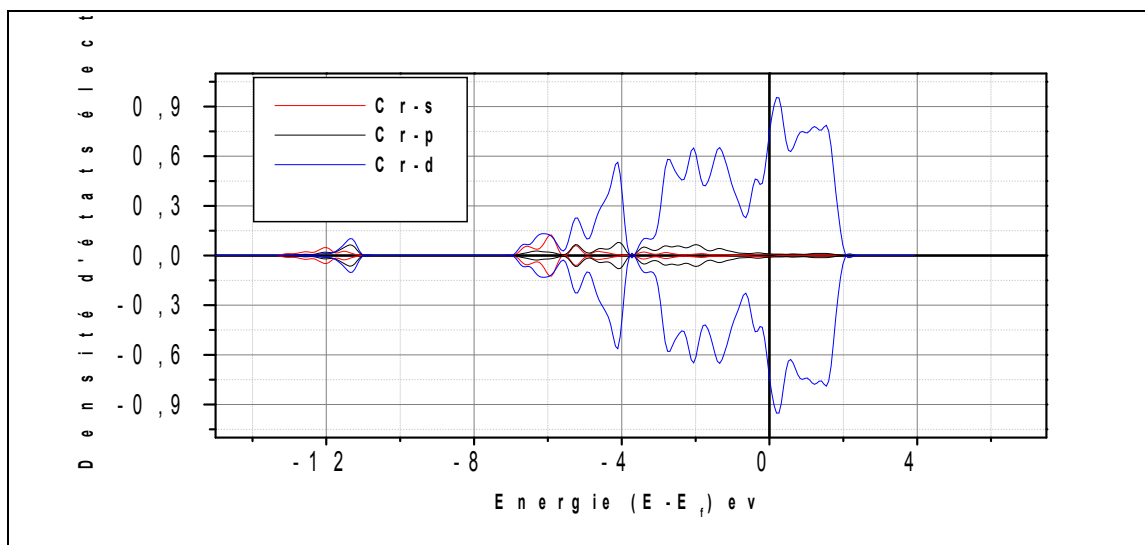
Le caractère métallique est conféré par l'absence d'un gap énergétique au niveau de Fermi, ce qui peut être attribuées aux bandes partiellement remplies par le Cr. La nature ionique de la liaison Cr-C est déterminée par un important transfert de densité de charge des atomes de Cr vers les atomes C qui sont plus électronégatifs. Enfin, la présence d'une liaison covalente est indiquée par l'hybridation des états p du carbone et des états d du chrome bien visible à partir du DOS partiel.



(a)

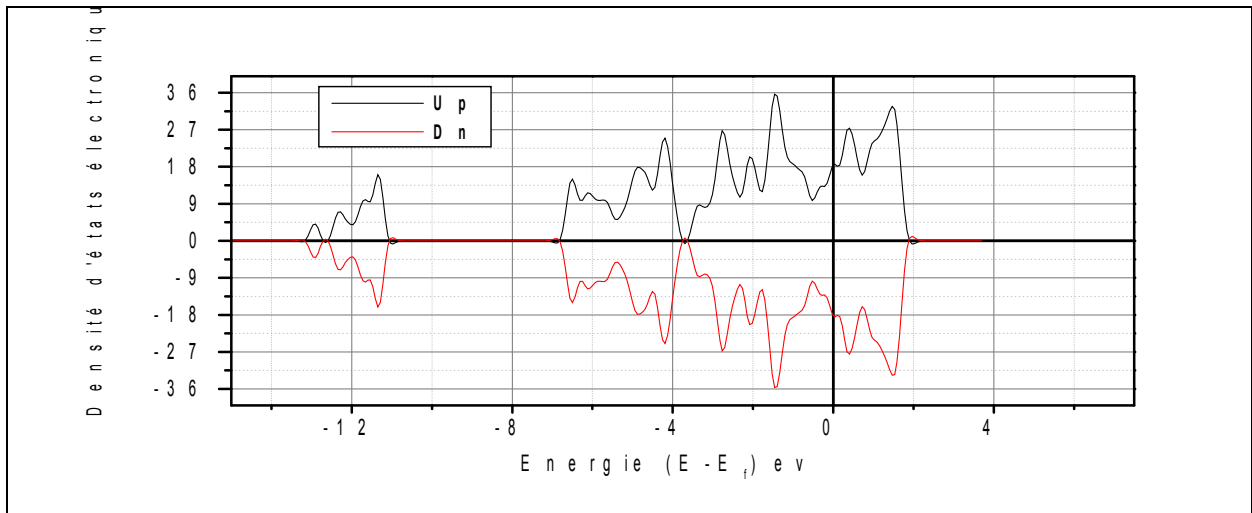


(a1)

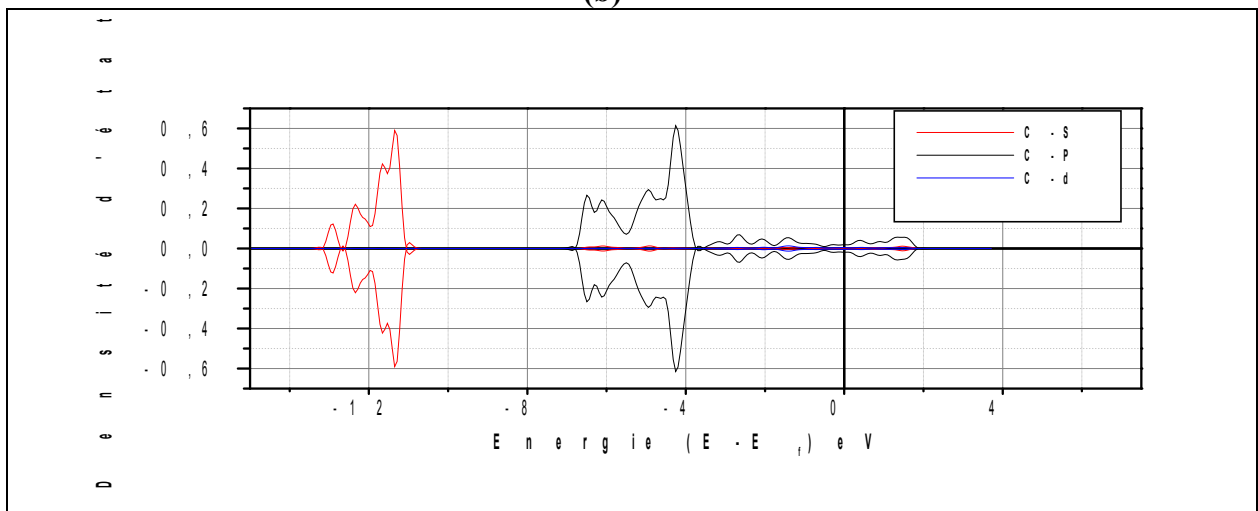


(a2)

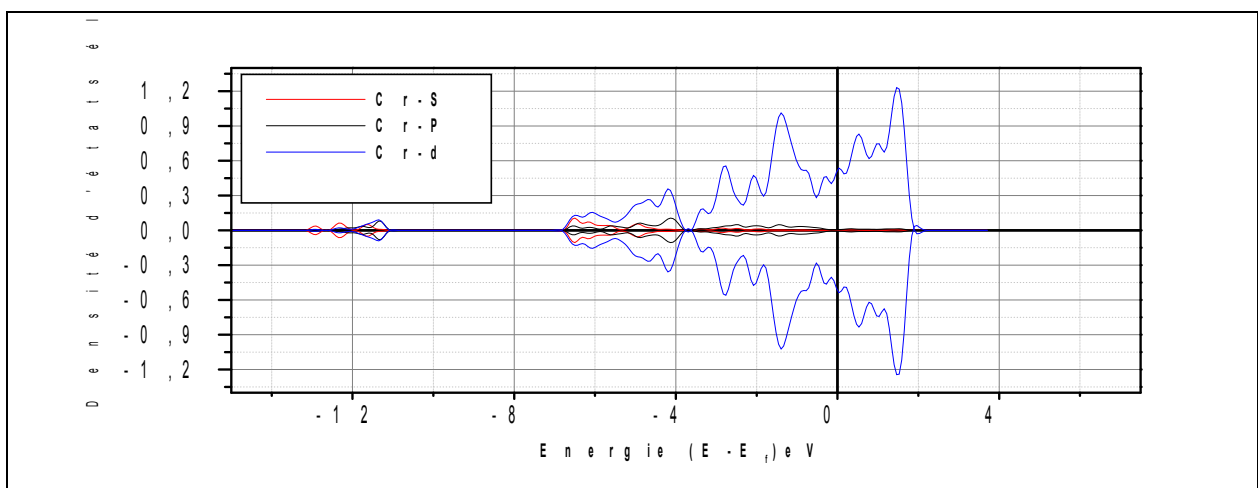
Figure III.7 : Densités d'états électroniques totales (a) du Cr_7C_3 et partielles (a1) du C, (a2) du Cr, pour la structure hexagonale ($\text{P6}_3\text{mc}$).



(b)



(b1)



(b2)

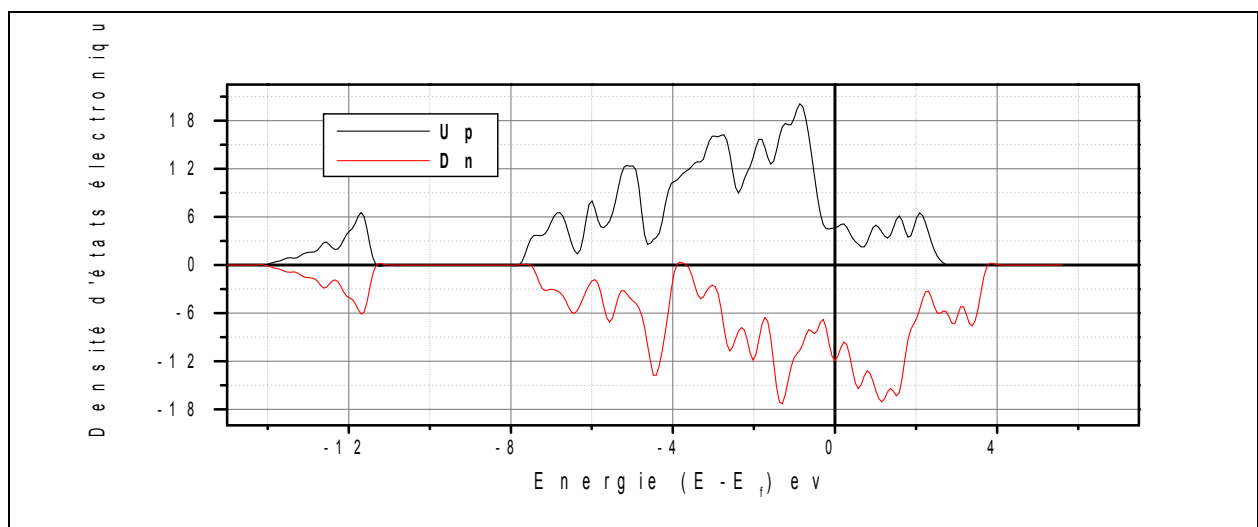
Figure III.8 : Densités d'états électroniques totales (b) du Cr_7C_3 et partielles (b1) du C, (b2) du Cr, pour la structure orthorhombique (Pnma).

Les figures (III.9 et III.10) présentent les densités d'états électroniques totales et partielles du carbure Fe_7C_3 dans les structures hexagonale ($\text{P6}_3\text{mc}$) et orthorhombique (Pnma) respectivement. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

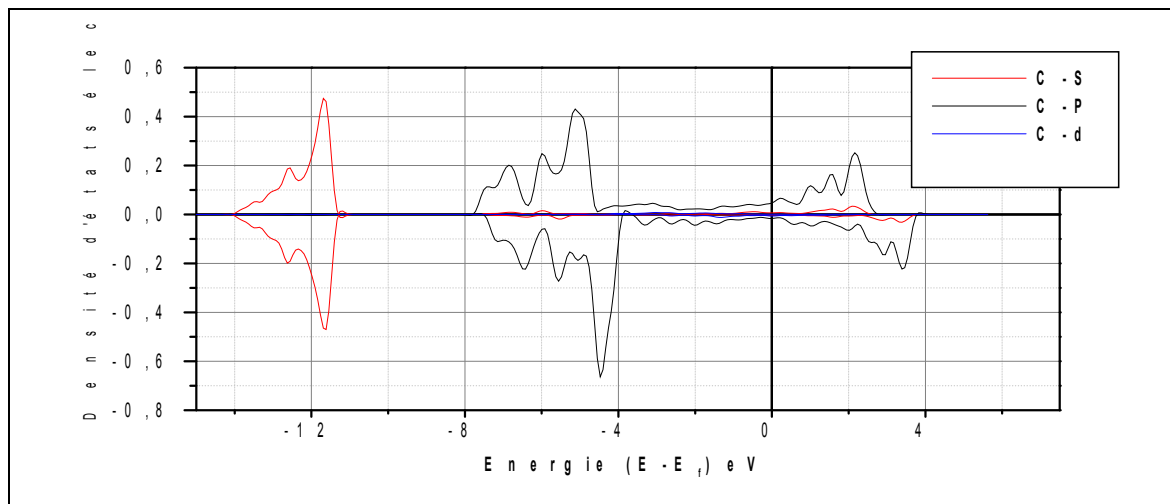
Dans les deux structures, les densités d'états renferment trois zones : i) les états du cœur entre $[-14.17, -11.09]$ eV et $[-13.97, -11.22]$ eV, formé principalement avec les états s du carbone pour les structures hexagonales ($\text{P6}_3\text{mc}$) et orthorhombique (Pnma) respectivement ; ii) les états de valence proche du niveau de Fermi entre $[-7.89, 0]$ eV et $[-7.82, 0]$ eV. Il existe dans cette région pour les deux structures une hybridation des états p du carbone avec les états d du fer, et enfin iii) les états de conduction au-delà du niveau de Fermi principalement formés avec les états d du fer.

Un caractère magnétique est observé dans les densités d'état pour les deux structures ; ceci est visible grâce à la non symétrie des états de spins up et les états de spins down. Il en résulte un moment magnétique non de 25.04 et 25.36 $\mu_B/\text{f.u}$ pour les structures hexagonale ($\text{P6}_3\text{mc}$) et orthorhombique (Pnma) respectivement.

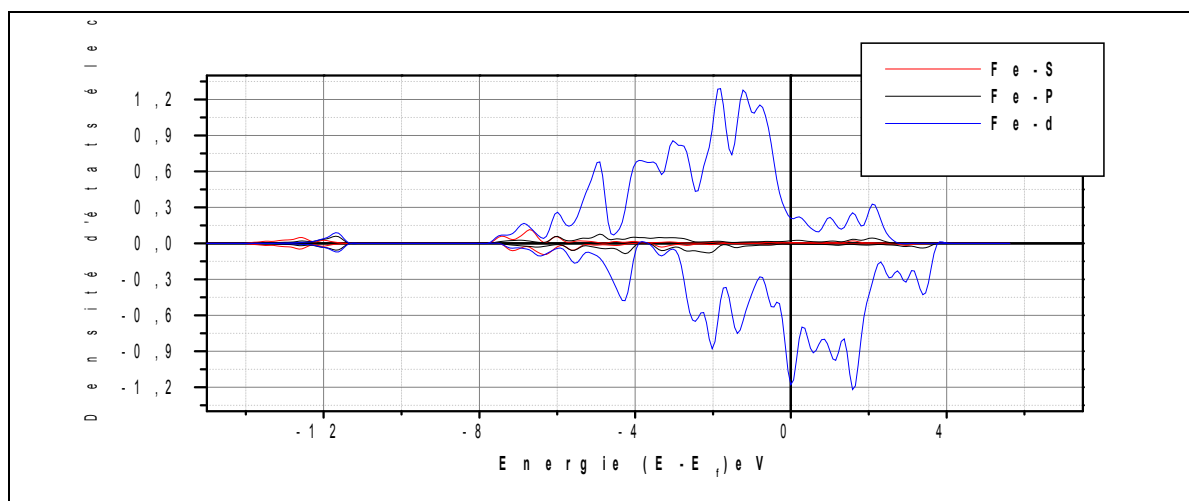
Le caractère métallique est conféré par l'absence d'un gap énergétique au niveau de Fermi. La nature ionique de la liaison Fe-C est déterminée par un transfert de densité de charge des atomes de Fe vers les atomes de C. Enfin, la présence d'une liaison covalente est indiquée par l'hybridation des états p du carbone et des états d du fer.



(a)

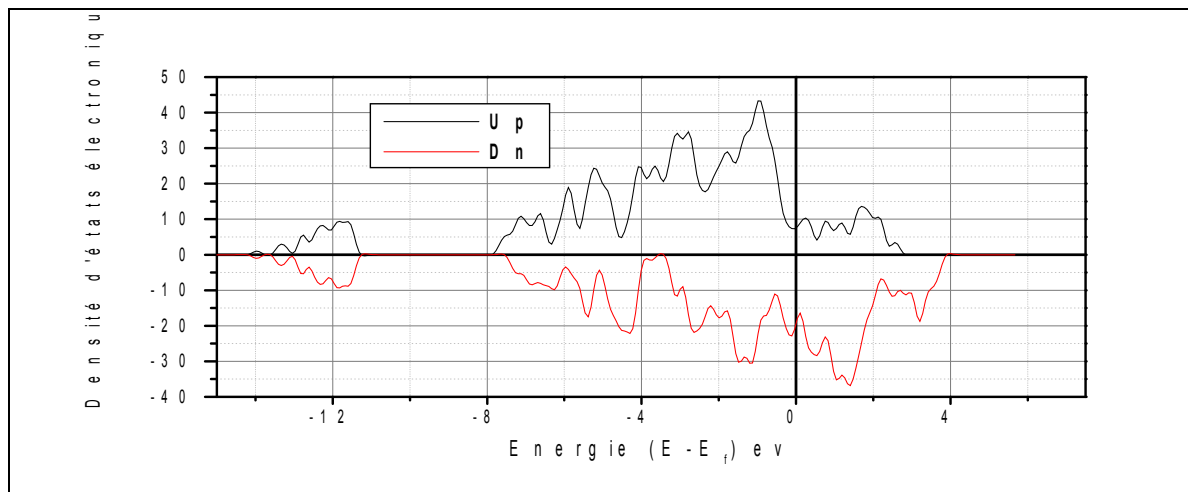


(a1)

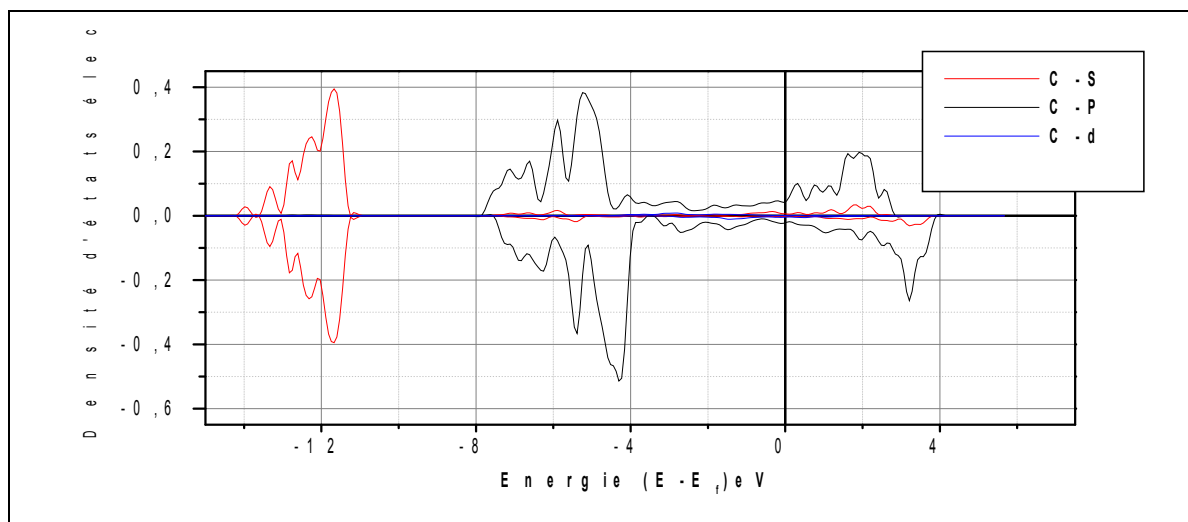


(a2)

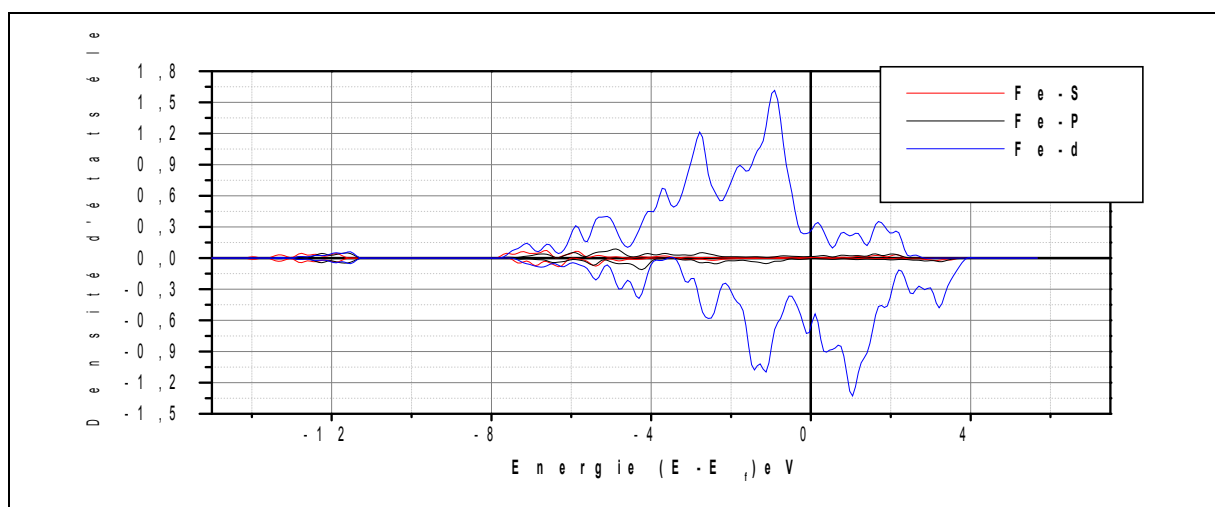
Figure III.9 : Densités d'états électroniques totales (a) du Fe_7C_3 et partielles (a1) du C, (a2) du Fe, pour la structure hexagonale ($\text{P6}_3\text{mc}$).



(b)



(b1)



(b2)

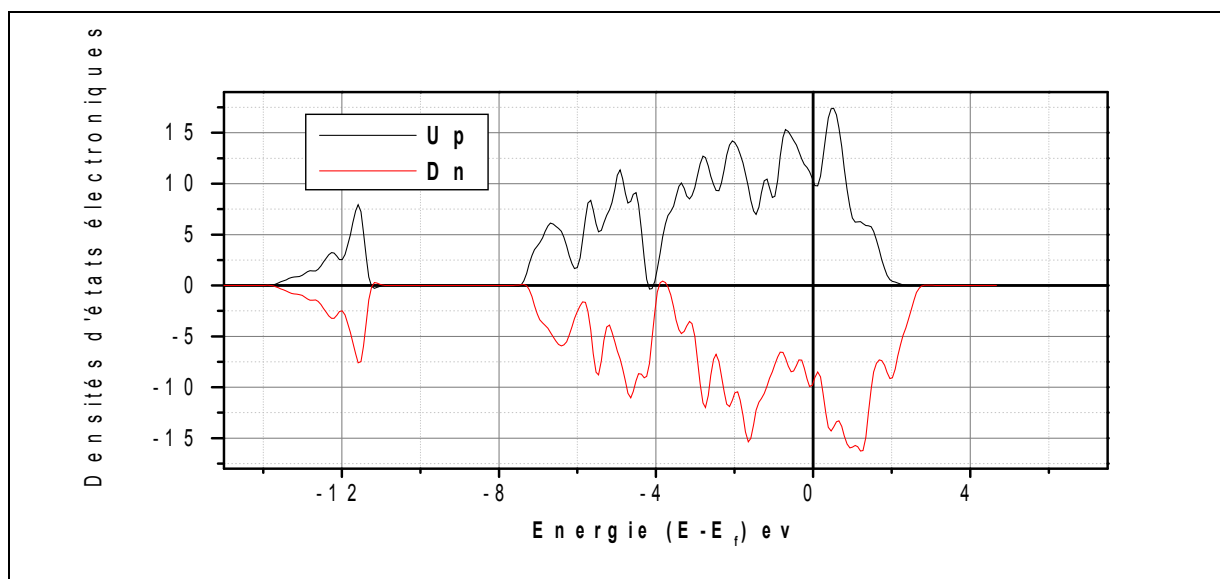
Figure III.10 : Densités d'états électroniques totales (b) du Fe_7C_3 et partielles (b1) du C, (b2) du Fe, pour la structure orthorhombique (Pnma).

Les figures (III.11 et III.12) présentent les densités d'états électroniques totales et partielles du carbure Mn_7C_3 dans les structures hexagonale ($P6_3mc$) et orthorhombique ($Pnma$) respectivement. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

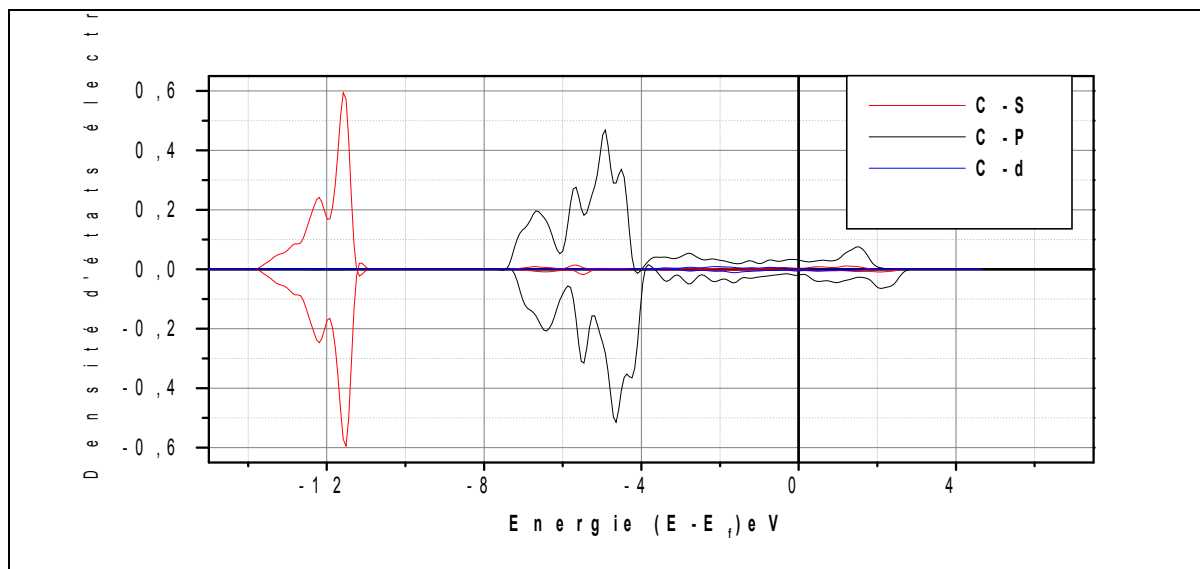
Dans les deux structures, les densités d'états renferment trois zones : i) les états du cœur entre $[-13.60,-11.22]$ eV et $[-14.07,-11.26]$ eV, formés principalement par les états s du carbone pour les structures hexagonales ($P6_3mc$) et orthorhombique ($Pnma$) respectivement ; ii) les états de valence proche du niveau de Fermi entre $[-7.49,0]$ eV et $[-7.75,0]$ eV. Il existe dans cette région une hybridation des états p du carbone avec les états d du manganèse Mn, et enfin iii) les états de conduction au-delà du niveau de Fermi principalement avec les états d du manganèse Mn.

La présence d'un faible caractère magnétique est observée dans les densités d'états pour les deux structures ; ceci est visible grâce à la non symétrie relativement faible entre les états de spins up et les états de spins down, Il en résulte un moment magnétique de 10.02 et $4.44 \mu_B/f.u$ pour les structures hexagonale ($P6_3mc$) et orthorhombique ($Pnma$) respectivement.

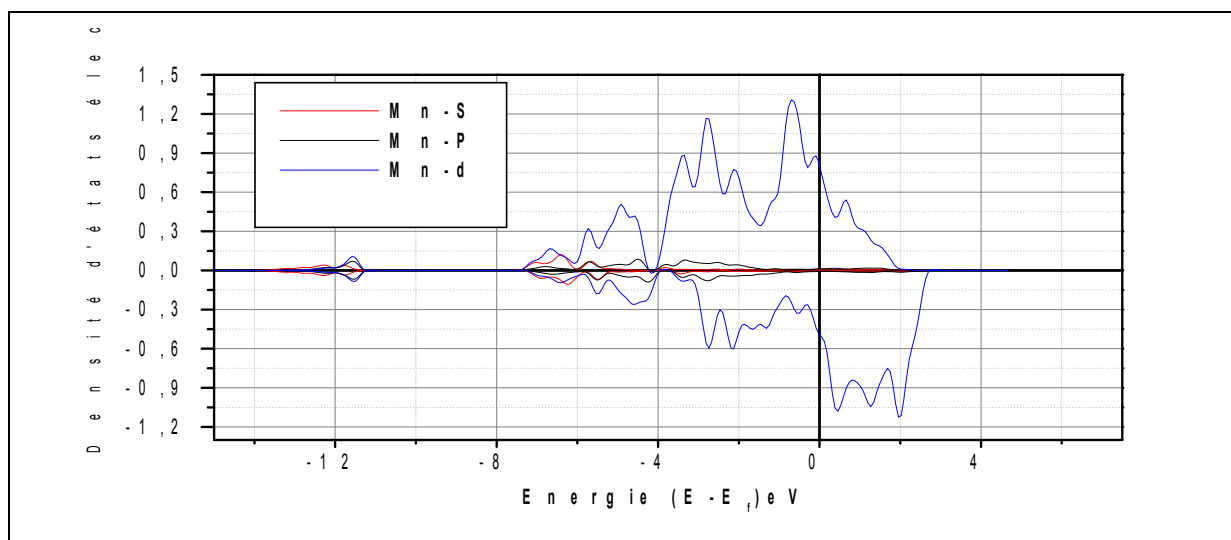
Le caractère métallique est conféré par l'absence d'un gap énergétique au niveau de Fermi, ce qui peut être attribué aux bandes partiellement remplies par le manganèse Mn. La nature ionique de la liaison Mn-C est déterminée par un important transfert de densité de charge des atomes de Mn vers les atomes de C. Enfin, la présence d'une liaison covalente est indiquée par l'hybridation des états p du carbone et des états d du manganèse Mn.



(a)

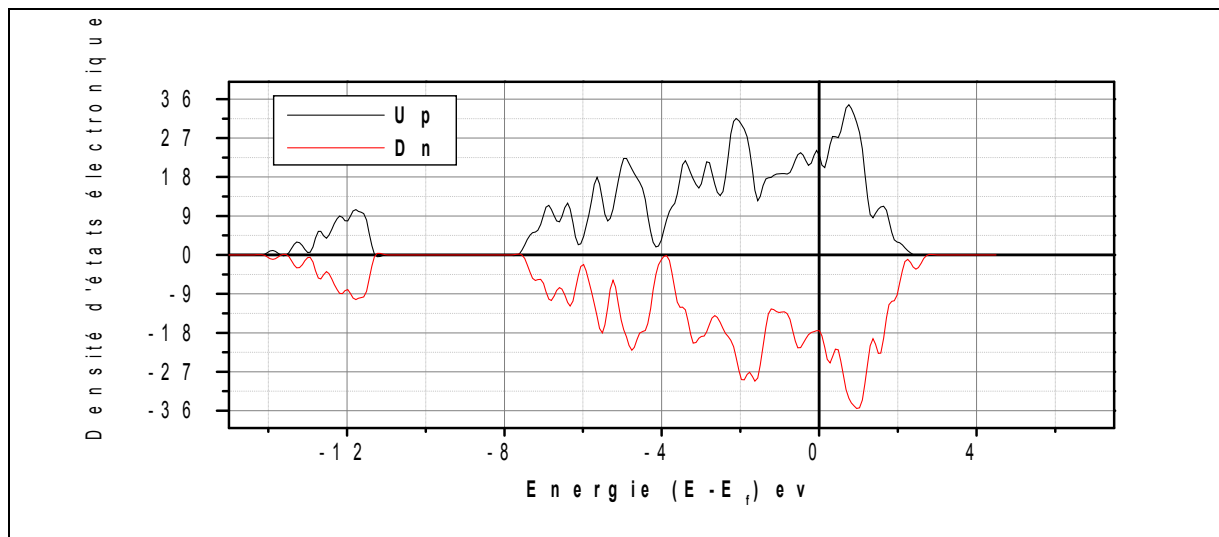


(a1)

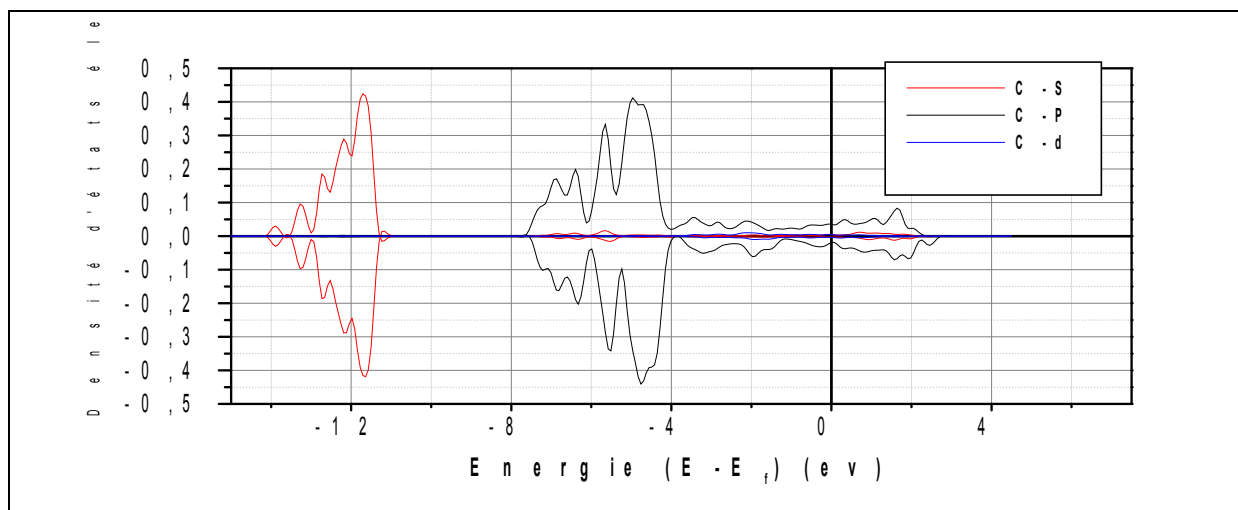


(a2)

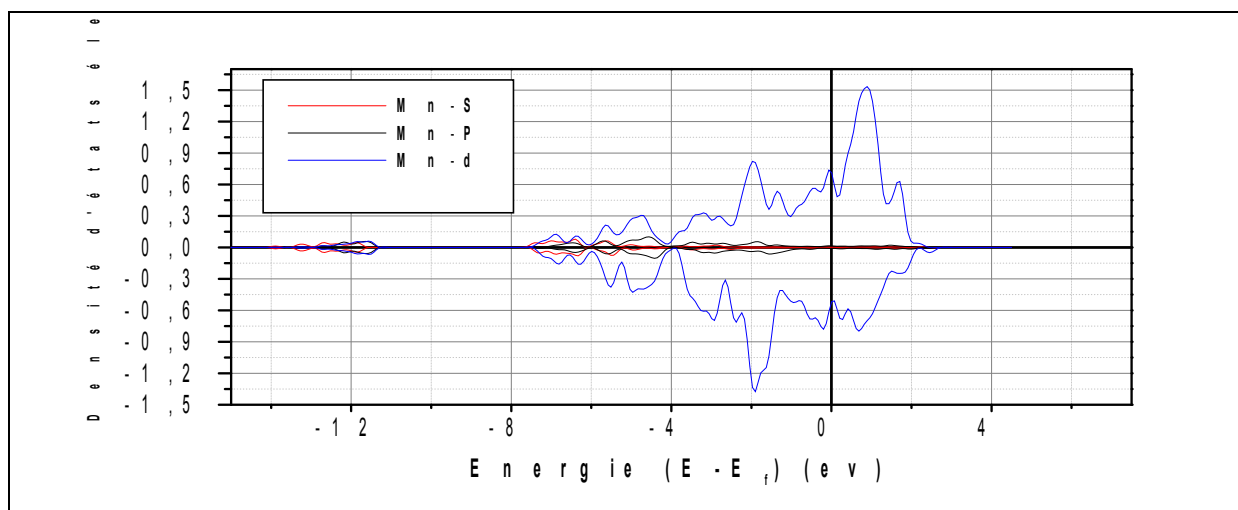
Figure III.11 : Densités d'états électroniques totales (a) du Mn_7C_3 et partielles (a1) du C, (a2) du Mn, pour la structure hexagonale ($P6_3mc$).



(b)



(b1)



(b2)

Figure III.12 : Densités d'états électroniques totales (b) du Mn_7C_3 et partielles (b1) du C, (b2) du Mn, pour la structure orthorhombique (Pnma).

Références :

- [1] Herbstein FH, Snyman JA. Inorg Chem (1964).
- [2] J-y.Xie et al .I acta Materialia (2005).
- [3] Villars P, Calvert LD. Pearson's handbooks of crystallographic data for intermetallic phase. Vtznau, Switzerland : MPDS (1991).
- [4] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **30**, 5390 (1944).
- [5] Hajek B, Karen P, Brozek V, Czech Chem commun (1983).
- [6] Bouchard, J.P. (1967) étude structural des carbures de manganese. Ann. Chim.2, 353-366.
- [7] Putitin, A.A. (1990) crystalline structure of the carbide Fe₇C₃. Soviet journal of superhard materials 12.
- [8] Wstegren, A. (1935) Jernkontorets Ann.119,231.
- [9] C. M. Fang,^{1,2} M. A. van Huis,^{1,2} and H. W. Zandbergen²Materials Innovation Institute (M²I), 2628 CJ Delft, The Netherlands²Kavli Institute of Nanoscience, Delft University of Technology.
- [10] Crystal structure of hagg carbide, IUCr 2005, florence.
- [11] J. R. Chelikowsky and A. Jin, Phys. Rev. B **40**, 96644 (1989).

Conclusion Générale

Les carbures de métaux de transitions sont d'un intérêt scientifique et technique considérable à cause de leurs applications extensives dans les industries nécessitant des matériaux durs et hautement résistants à la température. En particulier, la précipitation des carbures de métaux de transition dans les aciers peut influencer drastiquement leurs propriétés mécaniques.

Généralement ces propriétés mécaniques sont liées aux composants, à la structure cristalline, aux propriétés thermodynamiques, mais aussi à la stabilité énergétique relative des différentes phases de précipitation.

Dans ce travail, nous avons examiné la stabilité structurale des carbures de métaux de transition de formule générale M_7C_3 ($M = Fe, Mn, Cr$). Pour ces carbures ils existent plusieurs formes allotropiques proposées dans la littérature, parmi lesquelles les phases trigonale ($P31c$), orthorhombique ($Pnma$) et hexagonale ($P6_3mc$).

En utilisant la méthode *ab-initio* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques des carbures de métaux de transitions de type M_7C_3 ($M = Fe, Mn, Cr$).

Nous avons calculé ces propriétés structurales de ces carbures dans les phases orthorhombique ($Pnma$) et hexagonale ($P6_3mc$). Les calculs pour la phase trigonale ($P31c$) s'est avéré être non réalisable avec le matériel informatique disponible. Ainsi nous avons déterminé les paramètres de réseau, le module de compression B , dont les valeurs suggèrent une importante rigidité dans la phase orthorhombique, et le volume V pour chaque phase. Les résultats obtenus sont en bon accord avec l'expérience et d'autres méthodes théoriques.

Nous avons également examiné les propriétés électroniques de ces carbures pour les deux phases orthorhombique ($Pnma$) et hexagonale ($P6_3mc$). En résumé, nous avons noté :

- Une présence d'un caractère magnétique dans le carbure Fe_7C_3 . Ce caractère est moins prononcé dans le Mn_7C_3 et inexistant dans le Cr_7C_3 .
- L'absence du gap énergétique confirme un caractère métallique dans les trois carbures.
- Un important transfert de densité de charge des atomes de Fe, Mn et Cr vers les atomes de C, suggère une liaison ionique entre les atomes Fe-C, Mn-C et Cr-C.
- La présence des hybridations dans les trois carbures nous confirme l'existence des liaisons covalentes.