

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE
N° : Ph/MAT/14/2023/2023



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Physique
OPTION : Physique des Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : Sebai Mounira

Intitulé

**Etude théorique des propriétés physiques de la
structure hexagonale du carbure de molybdène**

Soutenu le 12 / 06 /2023 devant le jury composé de :

SAIB Salima	Université de M'Sila	Président
FERAHTIA Samia	Université de M'Sila	Rapporteur
BENYETTOU Samia	Université de M'Sila	Examineur

Année universitaire : 2022/2023



Remerciements

Je remercie tout d'abord Allah (SWT) qui m'a donné la force et le courage afin de parvenir à élaborer ce modeste travail.

Je tiens à exprimer mon travail gratitude et je remercie aux membres du jury, Madame SAIB Salima, professeur à l'université de MOHAMED Boudiaf de M'sila, et à Madame Madame BENYETTOU Samia, docteur à l'université de MOHAMED Boudiaf de M'sila veuillez accepter ma sincère respect et mes profondes reconnaissances.

Je tiens également à remercier infiniment m'a promoteur Dr. S. Ferahtia pour m' à avoir offert les conditions nécessaires et aussi son soutien tout au long de mon travail, et surtout à tous les professeurs de département de physique, qui m'ont fourni les outils nécessaires à la réussite de mes études universitaires.

Sans oublier d'exprimer ma profonde gratitude à ma famille et surtout ma mère (SELEM MESSOUDA), et tous mes amis et mes collègues qui m'ont apporté leur soutien intellectuel et moral tout au long de ma démarche.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont participé de loin ou de près à la réalisation de ce modeste travail.



DÉDICACES

JE DÉDIE CE MODESTE TRAVAIL À
MES TRÈS CHERS PARENTS QUI M'ONT SOUTENUE DURANT
TOUTE MA FORMATION.

À MON CHER MARI **HAROUN BOUDIAF**, AINSI QU'À MA PETITE
BELLE FILLE, **SIWAR**.

À MES FRÈRES ET À MES SŒURS SPÉCIALEMENT À
SOUNDOUS.

ET À TOUTE MA FAMILLE.

S. MOUNIRA

Liste des figures

Figure	Titre de figure	Page
	Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et des pseudo-potentiels	
I.1	L'organigramme du self-consistant dans les calculs de la DFT	17
I.2	Représentation schématique de la construction du pseudo fonction d'onde et le pseudo-potentiel	19
I.3	Pseudisation des fonctions d'onde des électrons de valence et du potentiel.	22
I.4	Convergence de l'énergie totale par cellule unité en fonction de l'énergie de coupure du diamant pour différents pseudo-potentiels à norme conservée, modifié d'après [30]. Le potentiel de Troullier-Martins est ici le plus efficace.	24
	Chapitre II : Généralités sur les métaux de transition et leurs carbures	
II.1	États d'oxydation des métaux de transition : un disque plein.	35
II.2	La structure en carbure de tungstène de MoC.	39
	Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1	La structure de carbure de tungstène (WC) de l'oxyde de carbure de molybdène	44
III.2	Teste de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (cutoff énergie) pour la structure WC d'oxyde de carbure de molybdène (MoC).	45
III.3	Teste de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points K pour le composé MoC dans la structure WC.	45

III.4	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de composé MoC.	47
III.5	La variation des paramètres relatifs de maille (a/a_0) et (c/c_0) en fonction de la pression pour le composé MoC.	49
III.6	La variation relative du volume de réseau (V/V_0) et du module de compression (β/β_0) en fonction de la température à différentes pressions pour le composé MoC.	51
III.7	La variation de l'entropie S en fonction à la température à différentes pressions.	52
III.8	La Variation de la capacité calorifique à volume constant Cv en fonction de la température à différentes pressions.	53
III.9	La Variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions.	54
III.10	La Variation du Coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions.	55
III.11	La variation des constants élastiques en fonction de la pression	60
III.12	La variation des modules d'élasticité en fonction de la pression	61
III.13	Les variations du rapport G/β et le coefficient de poisson en fonction de la pression	62
III.14	La Variation des critères de stabilité structurale généralisés en fonction de la pression hydrostatique pour le composé MoC dans la phase WC	63

Liste des tableaux

Tableau	Titre de Tableau	Page
	Chapitre II : Généralités sur les métaux de transition et leurs carbures	
II.1	Le tableau périodique des éléments. La passerelle des métaux de transition (en mauve).	32
	Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1	Constant de réseau (a et c), le module de compression β , et sa dérivée par rapport à la pression β' et l'énergie d'équilibre E pour le composé MoC.	47
III.2	Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} et C_{44} de MoC à pression nulle pour la structure WC	56
III.3	Le module de compression, module de cisaillement G , module de Young E , coefficient de Poisson ν , rapport β/G et la dureté Vickers pour le composé de MoC dans la phase WC.	58

Sommaire

Remerciements	
Dédicaces	
Liste des Figures	
Liste des Tableaux	
Introduction générale.....	1
Référence	3

Chapitre I: Théorie de la fonctionnelle de la densité et des pseudo-potentiels

I. Introduction	5
I.1. Equation de Schrödinger	5
I.1.1 Approximation de Born-Oppenheimer	8
I.1.2 L'approximation de Hartree	9
I.1.3 L'approximation de Hartree-Fock	10
I.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	10
I.2.1 Le théorème de Hohenberg-Kohn	11
a) Premier théorème de Hohenberg et Kohn	11
b) Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn	11
I.2.2 Méthode de Kohn-Sham	12
I.3. Potentiel d'échange et corrélation : LDA et GGA	13
I.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)	13
I.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)	14
I.3.2.1. L'approximation fhi-GGA	15
I.4. Résolution des équations de Kohn-Sham	15
I.5. Méthode de Pseudo-potentiel	18
I.5.1. Construction d'un pseudo-potentiel	18
I.5.2. Théorème de Bloch	19
I.5.3. Une base d'onde plane	20
I.5.4. Le pseudo-potentiel	22

I.5.5. Pseudo-potential à norme conservée	23
I.5.5.1. Quelque exemple de pseudo-potentielle à norme conservée	24
I.5.5.1.1. Pseudo-potential de Troullier Martine	24
I.5.5.1.2. Pseudo-potential de Hartwigzen -Geodcker Hulter	25
II.6. Echantillonnage de la zone de Brillouin	26
I.7. Le code Abinit	27
Références	Erreur ! Signet non défini.

Chapitre II: Généralités sur les métaux de transition et leurs carbures

I.1. Les métaux de transition	31
I.1.1. Introduction	31
I.1.2. Classification des métaux de transition	31
I.1.2. Classification des métaux de transition	32
I.1.3. Propriétés des métaux de transition	34
I.1.3.1. État d'oxydation	34
I.1.3.2. Composés colorés	35
I.1.3.3. Propriétés mécaniques	36
I.2. Carbures des métaux de transitions	37
I.2.1. Caractéristiques générales	37
I.2.2. Propriétés physique	38
I.2.2.1. Propriétés mécaniques	38
I.2.2.2. Propriétés chimiques	38
I.2.3. Structure cristalline	38
I.2.4. Les liaisons chimiques	39
I.2.5. Matériaux étudiés	40
Référence	41

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction	43
III.2. Méthode de calcul	43
III.3. Structures cristallines de MoC	44
III.4. Test de convergence	44
III.5. Propriétés structurales	46
III.5.1. Propriétés structurales des composés à pression nulle	46

III.5.2. Effet de la pression sur les propriétés structurales	48
III.6. Propriétés thermodynamiques	49
III.6.1. Introduction	49
III.6.2. Variation des paramètres thermodynamiques en fonction de la température	50
III.6.2.1. L'effet de la température sur les propriétés structurales à différentes pressions ..	50
III.6.2.2. L'effet de la température sur l'entropie du système S à différentes pressions	51
III.6.2.3. L'effet de la température sur les capacités calorifiques à différentes pressions ...	52
III.6.2.4. L'effet de la température sur la température de Debye à différentes pressions ...	53
III.6.2.5. L'effet de la température sur la dilation thermique à différentes pressions	54
III.7. Propriétés élastiques à pression nulle	55
III.7.1 Calcul des constants élastiques	55
III.7.2. Propriétés mécaniques	57
III.7.3. Effet de la Pression	60
III.7.3.1. Effet de la pression sur les C_{ij}	60
III.7.3.2. Effet de la pression sur les modules d'élasticité isotropes	60
III.7.3.3 Cretères de stabilité mécanique sous pression	62
Référence	64
Conclusion générale:	68
Abstract	69
Résumé	69
ملخص	69



**Introduction
générale**

Introduction générale :

La physique des matériaux joue un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans de nombreux domaines. La conception et la fabrication de nouveaux matériaux, aux propriétés souvent étonnantes telles que les alliages spéciaux, les matériaux composites très légers et résistants, les cristaux liquides et les semi-conducteurs, constituent un domaine très actif de la recherche et de la technologie moderne [1].

Les métaux jouent un rôle très important dans la vie de tous les jours. Ces éléments occupent 90% de la classification périodique. Les métaux de transition, en général, ont une densité élevée ainsi qu'une température de fusion et de vaporisation élevées, à l'exception des éléments du groupe 12 qui ont un point de fusion relativement bas. Les carbures des métaux de transition sont utilisés dans de nombreux domaines technologiques. La plupart des carbures sont réfractaires, ce qui signifie qu'ils résistent à des températures élevées. Ils présentent une grande dureté ainsi qu'une résistance aux chocs thermiques et à l'oxydation à haute température, ce qui les rend très utiles pour les outils de coupe à grande vitesse utilisés sur les aciers. Dans ce travail, nous nous intéressons plus particulièrement au composé MoC, qui appartient à la famille des carbures de métaux de transition. Ce composé revêt une grande importance scientifique et technique en raison de ses nombreuses applications dans les industries des matériaux résistant à la chaleur et des matériaux durs [2].

L'objectif de ce travail est d'étudier en profondeur les propriétés structurales, thermodynamiques, élastiques et mécaniques du composé MoC qui cristallise dans la phase WC, à la fois dans des conditions normales (pression ambiante) et sous l'effet de fortes pressions. Pour cela, nous utiliserons le code de calcul ABINIT [3], qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [4] et la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [5]. Dans notre étude, nous utiliserons l'approximation du gradient généralisé (GGA) [6] pour traiter l'interaction d'échange et de corrélation. De plus, pour prendre en compte l'interaction entre les électrons de cœur et les électrons de valence, ainsi que l'interaction entre les électrons et les noyaux, nous utiliserons la théorie des pseudo-potentiels. Cette approche nous permet de remplacer le potentiel d'interaction élevé par un potentiel faible appelé pseudo-potentiel [7].

Le travail présenté dans ce mémoire est organisé en trois chapitres avec une introduction, dont l'organisation est la suivante :

Chapitre 1 : Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et ses approximations, suivi d'une étude sur la méthode des pseudo-potentiels et les ondes planes.

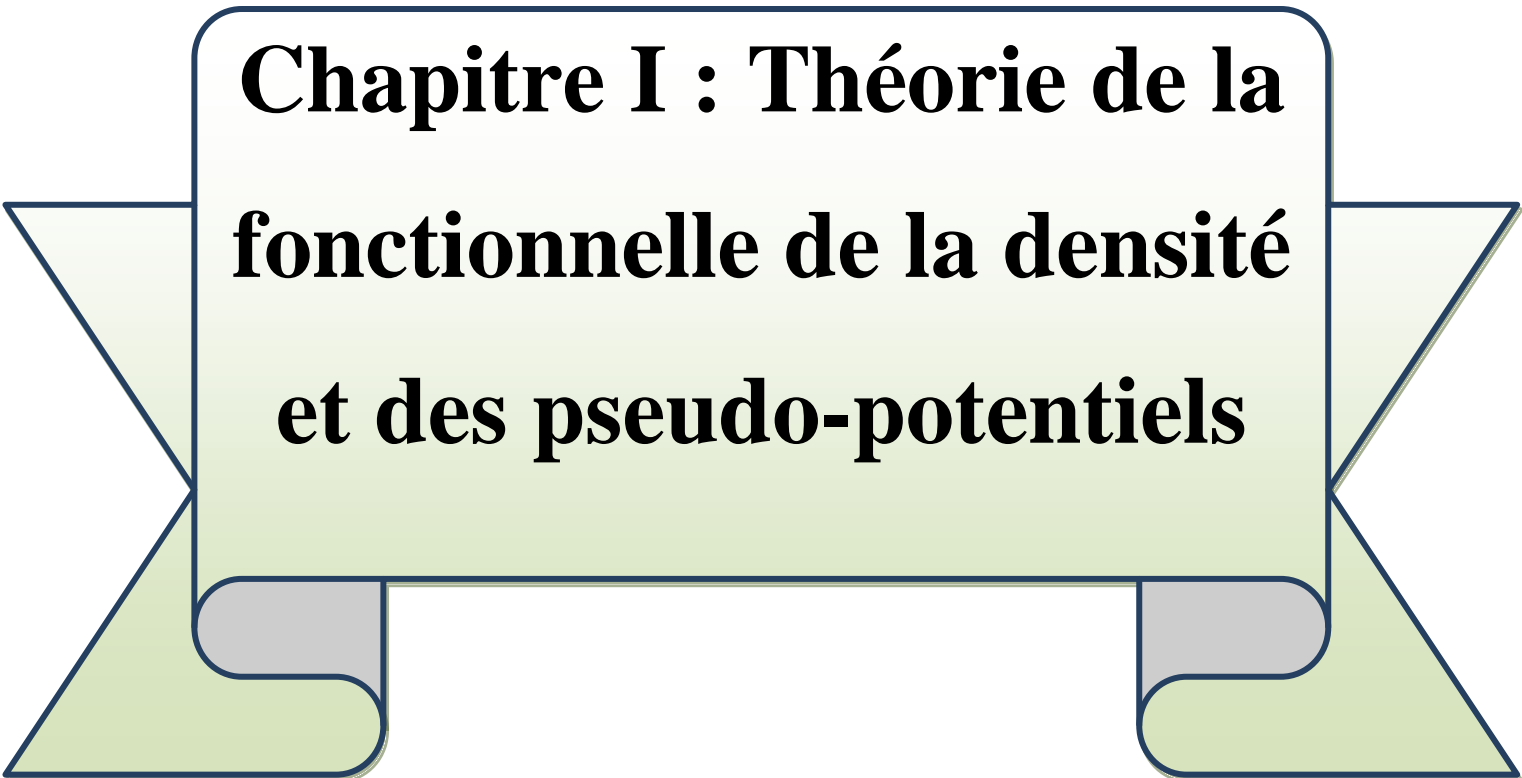
Chapitre 2 : Généralités sur les métaux de transition, comprenant une synthèse bibliographique sur les carbures de métaux de transition ainsi qu'un aperçu de leurs propriétés et performances.

Chapitre 3 : Présentation des résultats de nos calculs sur les différentes propriétés du carbure de molybdène (MoC).

Enfin, notre travail se conclura par une conclusion générale.

Référence :

- [1] P. Arnaud, « chimie physique » édition Dunod (2001).
- [2] BERREZOUG Hiba Imane. Etude abinitio De La Stabilité Structurale Des Carbures De Métaux De Transition M_7C_3 ($M= Fe, Mn$ et Cr). Mémoire de magister université Abou BehrBelkaid-Tlemcen, Physique des matériaux, (2010) 51.
- [3] ABINIT: First Principe approach to material and nano-system properties, Computer Physics communications, 180 (2009) 2582.
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [5] S. Baroni, P. Giannozzi, A. Testa, Green's-function approach to linear response in solids, Phys. Rev. Lett, 58 (1987) 1861.
- [6] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett, 45 (1980) 566.
- [7] N. Troullier, J. L. Martins, Phys. Rev, B 43 (1991)1993.



**Chapitre I : Théorie de la
fonctionnelle de la densité
et des pseudo-potentiels**

I. Introduction :

Les propriétés physiques d'un système solide, illustrées par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique.

La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude. Une description complète d'un système quantique à N électrons nécessite le calcul de la fonction d'onde correspondante : $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3 \dots, \mathbf{r}_n)$ (Le spin est omis ici pour raison de simplicité). En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, $H\Psi = E\Psi$. Cette équation ne possède des solutions analytiques que dans le cas de l'atome d'Hydrogène. En pratique, pour un solide de plusieurs atomes, le potentiel subi par chaque électron et imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'une équation de Schrödinger avec un nombre considérable d'équations différentielles simultanées.

En général, il n'est pas possible à résoudre cette équation recours à des approximations s'impose. Dans la suite du chapitre nous nous efforcerons de suivre avec le lecteur le cheminement des différentes approches conduisant à la formulation et la mise en œuvre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électroniques du solide. La réduction du problème de qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportent un important d'électrons [1].

I.1. Equation de Schrödinger :

Dans un système à plusieurs corps (ou particules) où siègent de fortes interactions entre électrons, la solution de l'équation de Schrödinger n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Au niveau des méthodes de premiers principes deux grandes écoles se rencontrent :

- Les méthodes Hartree-Fock (HF) et post-Hartree-Fock, communes aux chimistes.

- Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, ou Densité Fonctionnel Theory), plus utilisées par les physiciens. Leur objectif commun est de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience, c'est-à-dire de déterminer l'énergie (E) et la fonction d'onde (Ψ) d'un système quantique décrit par l'équation de Schrödinger [2] :

$$H\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{I.1})$$

Où :

E : est l'énergie totale du système

ψ : Sa fonction d'onde (fonction propre)

H : Son hamiltonien.

r : Celles des électrons.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H = T_e(\vec{r}) + T_n(R^{\rightarrow}) + V_{e-e}(\vec{r}) + V_{n-n}(R^{\rightarrow}) + V_{n-e}(R^{\rightarrow}, \vec{r}) \quad (\text{I.2})$$

Avec T_e et T_n sont les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des noyaux respectivement, V_{e-e} et V_{n-n} les potentiels d'interaction entre les électrons et entre les noyaux respectivement, V_{n-e} le potentiel externe subi par les électrons qui contient les champs externes imposés par les noyaux. Ces quantités peuvent s'écrire :

- L'énergie cinétique totale des électrons :

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} T_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) \quad (\text{I.3})$$

- L'énergie cinétique totale des noyaux :

$$T_n = \sum_{\alpha=0}^{N_\alpha} T_\alpha = \sum_{\alpha=0}^{N_\alpha} \left(\frac{-\hbar^2}{2m_\alpha} \Delta_\alpha \right) \quad (\text{I.4})$$

- L'énergie d'interaction des électrons deux par deux séparés par :

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_i^{Ne} \sum_{i \neq j}^{Ne} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I. 5})$$

- L'énergie d'interaction des noyaux deux par deux :

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{z_\alpha z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (\text{I. 6})$$

- L'énergie d'interaction noyaux-électrons :

$$V_{n-e} = -\sum_{i=1}^{Ne} \sum_{\alpha=1}^{N\alpha} U_{i\alpha} = -\sum_{i=1}^{Ne} \sum_{\alpha=1}^{N\alpha} \frac{z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (\text{I. 7})$$

Avec $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ et h la constante de Planck, m_e la masse de l'électron, M_α la masse de noyaux et Z_α sa charge .

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$(T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{n-e}) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, R^1, R^2 \dots) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, R^1, R^2 \dots) \quad (\text{I. 8})$$

Par conséquent, on devrait pouvoir prédire les propriétés physiques de tels systèmes en résolvant l'équation de Schrödinger qui leur est associée. Mais en réalité, le potentiel ressenti par chaque électron est imposé par le mouvement des proches voisins mais aussi par tous les autres électrons du système. Cela nécessiterait en pratique la résolution d'une équation de Schrödinger avec une fonction d'onde à : 1023 variables simultanées. Nous comprenons qu'il n'est pas possible de résoudre cette équation et que l'utilisation d'approximations est nécessaire.

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations réparties sur trois niveaux [3] :

A- L'approximation de Born-Oppenheimer.

B- L'approximation de Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

C- Les approximations inhérentes à la résolution des équations

I.1.1 Approximation de Born-Oppenheimer :

Les problèmes auxquels nous nous intéressons ici ne font pas intervenir les degrés de liberté internes des noyaux. En outre, ces derniers s'étendent sur une échelle plusieurs ordres de grandeurs plus petites que celle des électrons et concentrent l'essentiel de la masse, ce qui les rend beaucoup plus lents que les électrons. Par conséquent il est possible de les considérer comme ponctuels et de les traiter de manière classique. Par conséquent, cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron [4]. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ($T_n = 0$) et l'énergie coulombienne (V_{n-n}) due à la répulsion entre noyaux devient une constante. A ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons + M noyaux, à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur, $V_{\text{ext}} \propto V_{n-n}$). L'hamiltonien ne contient alors que des contributions de types mono électronique (T_e et V_{n-e}) et bioélectronique (V_{e-e}) :

$$H = T_e(\vec{r}) + V_{e-e}(\vec{r}) + V_{n-e}(R^{\vec{}}, \vec{r}) \quad (\text{I.9})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. La fonction d'onde du système solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\psi(R^{\vec{}}, \vec{r}) = \psi_n(R^{\vec{}}) \cdot \psi_e(\vec{r}) \quad (\text{I.10}).$$

Où :

ψ_n : Est la fonction d'onde nucléaire.

ψ_e : Est la fonction d'onde électronique.

Cette approximation est la base de toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger. Elle réduit le nombre des variables pour la solution de l'équation (I.1). A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (I.9) dont les premières sont celles de Hartree [5] et Hartree-Fock [6] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais

pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

I.1.2 L'approximation de Hartree :

L'approximation de Hartree est basée sur la notion des électrons indépendants [7]. On considère les électrons comme indépendants, dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons ; désignant par l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ, à chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde mono-électronique, de sorte que [8] :

$$H = \sum_{i=1}^N h_i \quad (\text{I.11})$$

Où : h : est le Hamiltonien mono-électronique.

La fonction d'onde électronique qui permet de résoudre ce Hamiltonien est constituée d'un produit mono-électronique. Elle est appelée produit de Hartree [8] (Hartree Product (HP)).

$$\Psi^{\text{HP}}(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\varphi_i(x_1) * \varphi_j(x_2) * \dots * \varphi_K(x_N)| \quad (\text{I.12})$$

Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique [9]. Elle a quatre conséquences importantes :

- ✓ La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- ✓ Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
- ✓ Chaque électron ressent sa propre charge.
- ✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons [10]. Cette dernière conséquence étant plus grave, l'approximation de « Hartree- Fock » [6] prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

I.1.3 L'approximation de Hartree-Fock :

Dans l'approximation de Fock [9] on simplifie le problème de Hartree. La fonction d'onde totale est remplacée par un déterminant de Slater. Dans ce cas les fonctions mono électroniques sont antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons.

L'approximation de Hartree-Fock a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger (le principe d'exclusion de Pauli est pris en compte). Une combinaison convenable des fonctions d'ondes d'électrons prise à part est décrite par un déterminant de Slater :

$$\Psi(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2, \dots, \vec{r}_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1\sigma_1) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_N\sigma_N) \\ \cdot & \varphi_2(\vec{r}_2\sigma_2) & \cdot \\ \varphi_N(\vec{r}_1\sigma_1) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.13})$$

Où chaque spin-orbitale φ_i est le produit d'une fonction d'espace φ_i .

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: Est le facteur de normalisation et σ représente le spin

$\psi(\vec{r}_1\sigma_1)$: Est la fonction d'onde mon-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons.

I.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été à l'origine essentiellement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [11] et Fermi [12]. L'approche de la DFT (Density Functional Theory) permet d'atteindre une bonne précision de calcul, pour une taille réaliste du système. L'idée principale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est que l'énergie d'un système d'électrons peut être exprimée en fonction de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Pour un système de N électrons, $\rho(\mathbf{r})$ correspond à la densité électronique au point de l'espace \mathbf{r} [13]. La DFT est basée sur deux théorèmes fondamentaux introduits par Hohenberg et Kohn et ensuite étendus par Kohn et Sham [14, 15].

I.2.1 Le théorème de Hohenberg-Kohn :

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn (1964) [15]. Les deux théorèmes sont comme suivis.

a) Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Hohenberg et Kohn (1964) [13] Pour un système de particules en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} Hohenberg et Kohn ont montré que ce dernier est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$ [13]. Dans le premier théorème, les auteurs ont montré que l'énergie totale E d'un système à N électrons dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe $V_{ext}(r)$ peut-être déterminée uniquement par sa densité électronique $\rho(r)$ et peut être écrite sous la forme :

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r)V_{ext}(r) dr^3 \quad (\text{I.14})$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.15})$$

Est une fonction universelle de la densité électronique ρ .

T_e est l'énergie cinétique.

V_{e-e} L'énergie d'interaction électron-électron.

b) Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn :

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [13] deuxième théorème découle du fait que, la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I.16})$$

I.2.2 Méthode de Kohn-Sham :

En 1965, Kohn et Sham (KS) [16] ont proposé une méthode dans laquelle la fonction d'onde ψ_{KS} décrit un système à n électrons sans interaction et soumis à un potentiel effectif $\hat{v}_{\text{ext}}(r)$. Chacun de ces électrons est décrit par une fonction d'onde mono-électronique qui vérifie :

$$h_{KS}\phi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (\text{I.17})$$

L'hamiltonien total de ce système est donc :

$$H_{KS} = \sum_i^n \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right) + \sum_i^n v_{\text{eff}}(\vec{r}_i) \quad (\text{I.18})$$

La détermination des n valeurs propres les plus basses des hamiltonien mono-électroniques de l'Equation (I.16), permet ensuite d'établir la formulation de la fonction d'onde poly-électronique de l'état fondamental de ce système :

$$\Psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det[\phi_1 \phi_2 \dots \phi_n] \quad (\text{I.19})$$

L'énergie cinétique de ce système est donnée par :

$$T_{KS}[\rho] = \langle \Psi_{KS} | \sum_i^n \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right) | \Psi_{KS} \rangle = \sum_i^n \langle \phi_i | -\frac{1}{2}\nabla_i^2 | \phi_i \rangle \quad (\text{I.20})$$

La densité électronique associée est donc :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n |\phi_i(\vec{r}, s)|^2 \quad (\text{I.21})$$

A partir de l'Equation (I.14) on peut alors écrire :

$$E_{KS}[\rho] = T_{KS}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{I.22})$$

Où : $E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_{KS}[\rho] + v_{ee}[\rho] - J[\rho]$: est l'énergie d'échange-corrélation. Soit, toujours d'après l'Equation (I.14) :

$$E[\rho] = T_{KS}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r}^3 \quad (\text{I.23})$$

Toute la difficulté réside désormais dans l'évaluation de l'énergie d'échange-corrélation

$E_{XC}[\rho]$ Dont l'expression exacte n'est connue que pour un gaz d'électrons libres.

I.3. Potentiel d'échange et corrélation : LDA et GGA :

I.3.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) est l'approximation sur laquelle repose pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham, mais la philosophie de cette approximation était déjà présente dans les travaux de Thomas et Fermi. Pour comprendre le concept de LDA rappelons d'abord comment l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes $T_s[n]$ est traité dans l'approximation de Thomas et Fermi [1].

Dans un système homogène, il est bien connu que :

$$T_s^{\text{hom}}(n) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} \quad (\text{I.24})$$

Où n est constante.

Dans un système inhomogène, avec $n = n(r)$, on peut approximer localement son énergie cinétique par unité de volume comme suit :

$$T_s(r) = T_s^{\text{hom}}(n) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} \quad (\text{I.25})$$

L'énergie cinétique totale du système est trouvée par intégration sur tout l'espace :

$$T_s^{\text{LDA}}(r) = \int d^3r T_s^{\text{hom}}[n(r)] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \int d^3r n(r)^{5/3} \quad (\text{I.26})$$

Avec l'approximation $T_s[n] \approx T_s^{\text{LDA}}[n]$, la valeur trouvée pour l'énergie cinétique était très inférieure à celle trouvée par traitement de T_s en termes d'orbitales donné par les équations de Kohn-Sham, mais à partir d'ici le concept de LDA s'est tourné vers une autre composante de l'énergie totale pour être très utile et efficace: c'est le terme d'échange qui va être maintenant traité par LDA. L'approximation LDA consiste alors à utiliser directement le résultat d'énergie exacte pour le terme d'échange par particule d'un gaz d'électrons homogène, pour la détermination de l'énergie d'échange d'un gaz d'électrons inhomogène en remplaçant

la densité $n = \text{constante}$ par $n(r)$ dans l'expression de l'énergie d'échange du gaz d'électrons homogène. On considère le gaz d'électrons inhomogène comme localement homogène, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange ne dépendent que de la valeur locale de $n(r)$. L'énergie d'échange s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}[n(r)] n(r) dr \quad (I.27)$$

Où $\varepsilon_{xc}[n(r)]$ est l'énergie d'échange par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétré pour différentes valeurs de la densité électronique. On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation, qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne des résultats corrects que dans des cas assez particuliers, où la densité varie peu. L'expérience a montré qu'au contraire, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalente, voire meilleure, que l'approximation de Hartree-Fock.

I.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité au point r , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de $n(r)$. La plupart des corrections à la LDA utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité $n(r)$, à travers son gradient $\nabla n(r)$. C'est l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalised Gradient Approximation). De telles fonctionnelles ont la forme générale donné par l'équation [17] :

$$E_{XC}^{LDA} = \int d^3r \mathcal{E}(n(r), \vec{\nabla} n(r)) \quad (I.28)$$

Les différentes GGA qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle $\mathcal{E}(n(r), \vec{\nabla} n(r))$. La forme de GGA la plus souvent employée est celle proposée par Perdew Burke et Enzerhoft [18] en 1996.

En conclusion de cette partie, on peut dire que la théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très efficace pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet, elle ramène le problème à N corps en interaction à celui de N corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif. L'introduction de ce système de particules indépendantes a permis de prendre en compte la plus grande partie de l'énergie cinétique. La partie négligée

de cette énergie provient du fait que la fonction d'onde totale du système n'est pas égale au déterminant de Slater (autrement la théorie Hartree-Fock serait exacte). L'effort qui doit être fait pour avoir la bonne description de l'énergie cinétique est qu'au lieu de résoudre une seule équation pour la densité, on doit en résoudre N .

I.3.2.1. L'approximation fhi-GGA :

Cette nouvelle approximation est basée sur l'atome. Il permet des simulations à partir des premiers principes avec une très grande précision numérique pour les calculs de production, Cette approximation améliore les résultats des propriétés structurales par rapport aux autres approximations. L'approximation (fhi) a des caractéristiques intéressantes, principalement parce que c'est une approximation de type GGA. La fhi-GGA est facile à mettre en œuvre, leur calcul est efficace et ne contient pas de paramètre ajustable.

I.4. Résolution des équations de Kohn-Sham :

Les méthodes basées sur la DFT sont classifiées suivant les formes de la densité, le potentiel d'échange-corrélation et les orbitales engendrés par Kohn et Sham. L'adoption de ces formes est faite pour minimiser le coût de calcul en termes de temps, minimiser les efforts et atteindre une précision suffisante.

Après la détermination du terme d'échange et de corrélation, il nous reste de résoudre l'équation de Kohn et Sham. Leurs orbitales sont présentées comme suit :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{I.29})$$

Où : C_{ij} : représente les coefficients du développement en série de $\Psi(\vec{r})$.

$\phi_j(\vec{r})$: sont les fonctions de base

La solution de l'équation (I.29) consiste à déterminer les coefficients du développement C_{ij} pour les orbitales qui minimisent l'énergie totale. En pratique, le calcul de ces coefficients C_{ij} revient à résoudre l'équation séculaire d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent. L'équation séculaire est résolue à chaque point k dans la partie irréductible de la zone de Brillouin dont :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{I.30})$$

Où : H : représente la matrice hamiltonienne (hamiltonien de Kohn-Sham)

S : c'est la matrice de recouvrement.

Après le calcul des coefficients, on utilise les valeurs propres à une particule pour éliminer le terme fonctionnel inconnue qui correspond à l'énergie cinétique $T_0[\rho(r)]$ Donc la formule finale de l'énergie donnée par Kohn et Sham est écrite comme suit :

$$E[\rho] = E_{\text{nn}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] + \sum_{\text{occupé}} \varepsilon_i - \int \rho(\vec{r}) [V_{\text{xc}}(r) + \frac{1}{2} V_{\text{H}}(\vec{r})] d^3 r \quad (\text{I.31})$$

La résolution des équations de Kohn-Sham est illustrée dans la Figure (I.1), les équations sont résolues pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon dans le but de simplifier les calculs.

Le cycle self-consistant est commencé par l'introduction d'une densité de départ (ρ_{in}) qui permet de calculer le potentiel de Kohn-Sham (VKS). Le calcul de ce dernier facilite la résolution de l'hamiltonien, qui nous donne l'énergie, les valeurs et les vecteurs propres correspondants. Les valeurs propres qui correspondent aux énergies permettent de recalculer une nouvelle densité de sortie ρ_{out} qui réalise les conditions de convergence, dans ce cas le calcul s'achève. Si cette densité ρ_{out} ne réalise pas les conditions de convergence, on mélange les deux densités (entrée ρ_{in} et sortie ρ_{out}) suivant cette relation :

$$\rho_{\text{in}}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{\text{in}}^i + \alpha \rho_{\text{out}}^i \quad (\text{I.32})$$

Où : α : est le paramètre de mixage

i : représente le nombre de l'itération.

Le cycle se répète jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. Ces étapes sont présentées dans l'organigramme ci-dessous.

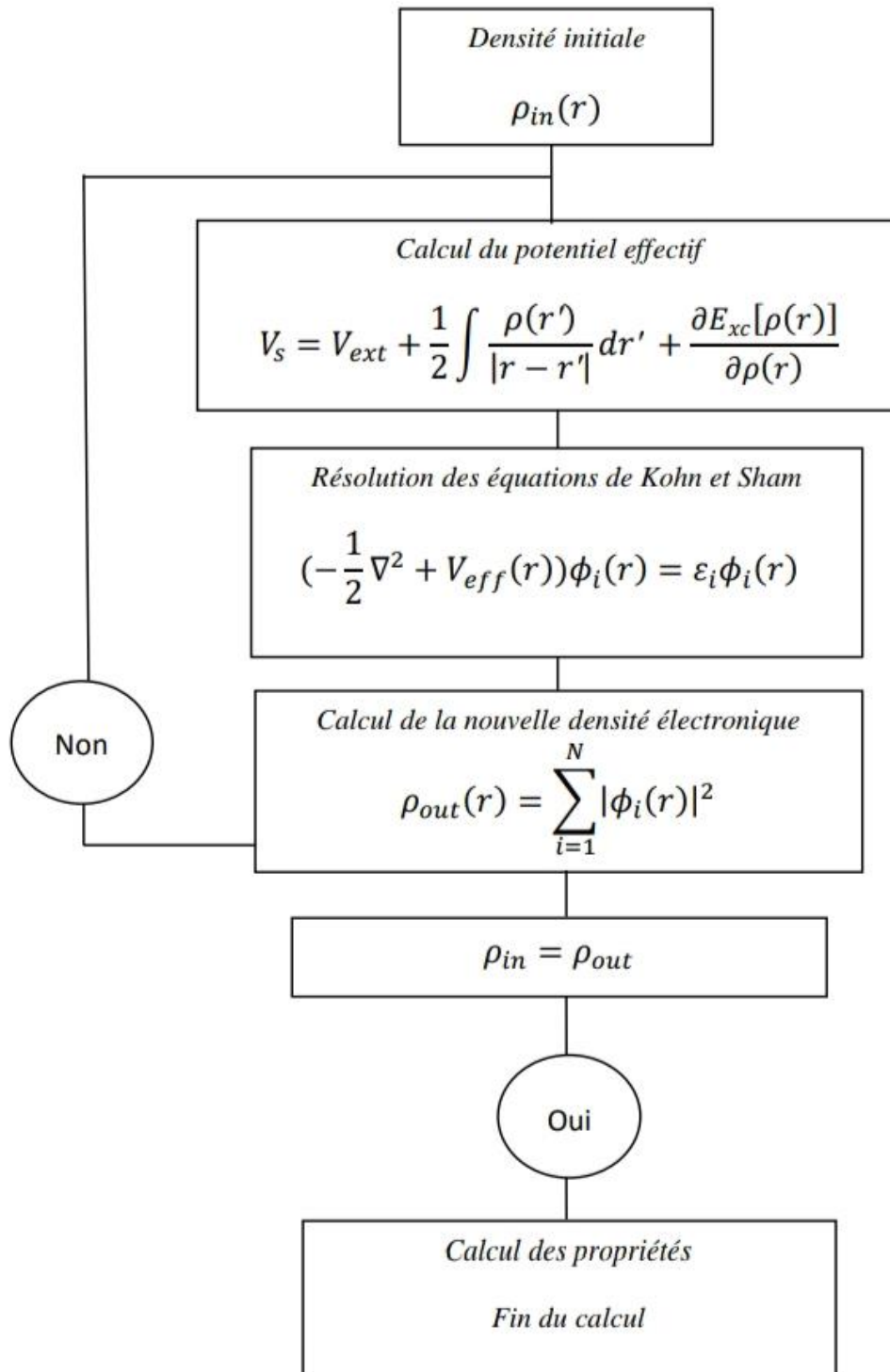


Figure I.1 : L'organigramme du self-consistant dans les calculs de la DFT

En conclusion de cette partie, on peut dire que la théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très efficace pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet, elle ramène le problème à N corps en interaction à celui de N corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif. L'introduction de ce système de particules indépendantes a permis de prendre en compte la plus grande partie de l'énergie cinétique. La partie négligée de cette énergie provient du fait que la fonction d'onde totale du système n'est pas égale au déterminant de Slater (autrement la théorie Hartree-Fock serait exacte). L'effort qui doit être fait pour avoir la bonne description de l'énergie cinétique est qu'au lieu de résoudre une seule équation pour la densité, on doit en résoudre N.

I.5. Méthode de Pseudo-potentiel :

La méthode des pseudo-potentiels est introduite pour simplifier les calculs. Elle consiste à réduire le système {noyaux + tous les électrons (AE)} à celui d'un système d'électrons de valence dans le pseudo-potentielle composé du potentiel du noyau et des électrons de cœur. Cependant, le calcul sera réduit uniquement aux électrons de valence qui seront choisis. Cette approximation est bien justifiée du fait que les orbitales de cœur ont une énergie plus basse et localisées près du noyau, elles sont peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. Par ailleurs, elles sont difficiles à représenter sur une base car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent loin du noyau, ainsi elles déterminent au premier ordre les propriétés physiques et chimiques. L'idée de base proposée par Fermi et alors la simplification des calculs de structures électroniques par élimination des états de cœur. L'effet des électrons de cœur sera remplacé par un pseudo-potentiel effectif. Ce qui revient à remplacer un potentiel externe électrons-noyaux par un potentiel plus faible traduisant l'écrantage par les électrons de cœur [19].

I.5.1. Construction d'un pseudo-potentiel :

Le pseudo-potentiel doit vérifier les propriétés suivantes :

- Il doit être additif, c'est à dire Le pseudo-potentiel totale de plusieurs atomes est la somme des pseudo-potentiel des atomes individuels.
- Il doit être transférable c'est-à-dire pour les environnements chimiques différents on doit pouvoir utiliser le même pseudo-potentiel.

-Il induit des variations de potentiel plus faibles que dans le cas du potentiel de cœur réel.

-Il est nécessaire d'avoir différents pseudo-potentiels pour les états s, p, d, c.-à-d., le pseudo-potential dépend du moment angulaire (pseudo-potential non-local). Ceci est illustré dans la figure (I.2)

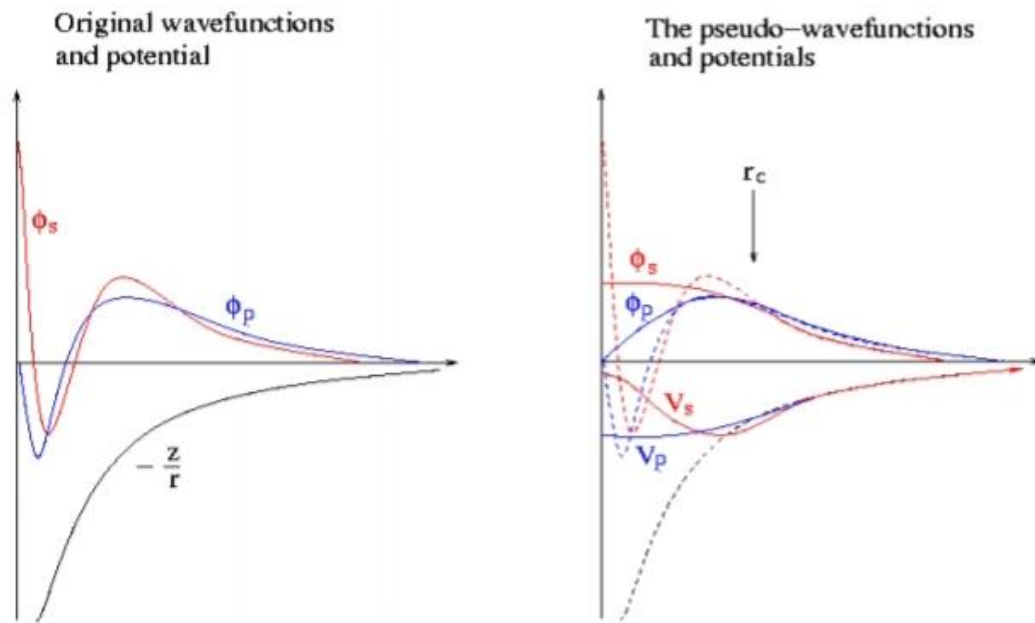


Figure I.2 : Différents type des pseudo-potentiels

I.5.2. Théorème de Bloch :

Le théorème de Bloch [20] utilise la périodicité du cristal pour réduire le nombre infini de fonctions d'ondes électroniques au nombre d'électrons dans la maille élémentaire du cristal. La fonction d'onde est alors écrite comme le produit d'une onde plane $e^{i(\vec{k}\vec{R})}$ et d'une fonction $f_i(\vec{r})$ de même période que le cristal :

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i(\vec{k}\vec{R})} \cdot f_i(\vec{r}) \tag{I.1}$$

Où : $f_i(\vec{r} + \vec{R}) = f_i(\vec{r})$ est fonction périodique et peut être exprimée comme une somme discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde sont des vecteurs G du réseau réciproque du cristal :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i,G} e^{i(\vec{G},\vec{r})} \tag{I.2}$$

D'où

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i, \vec{R} + \vec{G}} e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{I.3})$$

Où : K^{\rightarrow} est appelé vecteur de Bloch et joue le rôle d'un nombre quantique de translation. Il caractérise la fonction d'onde à un électron ψ_i et les valeurs propres correspondantes ε_i . Le vecteur K^{\rightarrow} est un vecteur du réseau réciproque qui est confiné dans la première zone de Brillouin, la plus petite unité du réseau réciproque permettant de reconstruire totalement le système par symétrie. Le théorème de Bloch permet de simplifier le problème, c'est-à-dire, au lieu de devoir le résoudre sur l'espace entier (cristal de dimensions presque infinies), il peut être résolu dans une maille élémentaire du cristal infini (en fait il s'agit de la première zone de Brillouin), mais en un nombre infini de points K^{\rightarrow} [21].

I.5.3. Une base d'onde plane :

Les bases d'ondes planes, associées à des conditions aux limites périodiques, sont relativement adaptées à l'étude des solides dans la mesure où le théorème de Bloch est satisfait par construction. La décomposition en ondes planes des fonctions d'onde $\Psi_{\vec{K}}^n(\vec{r})$ consiste à exprimer ces fonctions d'onde à l'aide de séries de Fourier :

$$\Psi_{\vec{K}}^n(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}}^{n, \vec{k}} e^{i(\vec{K} + \vec{k}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{I.4})$$

Avec : $n = 1, \dots, Ne$.

Où : K^{\rightarrow} et k^{\rightarrow} représente respectivement un vecteur de réseau réciproque et un vecteur d'onde de l'espace réciproque appartenant à la première zone de Brillouin. En théorie la base d'onde plane employée devrait être infinie [22] (une infinité d'ondes planes reproduit l'état fondamental de n'importe quel système. Une énergie de coupure $E_{\text{Cut Off}}$ est définie. Elle correspond à l'énergie cinétique maximum des ondes planes à considérer) [26]. Toutes fois, en pratique la base utilisée est fini. Le nombre d'onde plane N_{pw} , peut en principe être obtenue à partir du nombre du vecteur K^{\rightarrow} et k^{\rightarrow} . En pratique, il est défini à partir d'une énergie de coupure (ou cut-off), qui représente un critère d'arrêt correspondant à une minimisation de l'erreur commise au niveau de l'énergie cinétique (les ondes planes étant des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique) :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |K^{\vec{}} + k^{\vec{}}| < E_{\text{Cut Off}} \quad (\text{I.5})$$

Qui impose l'expression suivante pour le nombre d'ondes planes N_{pw} :

$$N_{pw} = N_k \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{\text{cut off}}^{3/2} \quad (\text{I.6})$$

Où N_k est le nombre de vecteurs $k^{\vec{}}$ à l'aide de quel la zone de Brillouin est échantillonnée et Ω est le volume de la cellule de simulation. La base utilisée comportera ainsi d'autant plus d'ondes planes que l'énergie de coupure sera élevée. Le calcul sera alors d'autant plus précis mais le temps de calcul sera également d'autant plus important. Une façon alternative de limiter le nombre d'ondes planes consiste à utiliser la valeur K_{max} en imposant la condition $K < K_{max}$ à l'ensemble de jeu de vecteurs [23].

L'utilisation d'une base d'ondes planes combine des avantages ainsi que des inconvénients, parmi les caractéristiques intéressantes on dénombre les suivantes [24] :

- La base est non biaisée, ainsi tout l'espace est traité de la même façon.
- Elle est complète.
- Il y a un seul critère de convergence ($E_{\text{Cut Off}}$).
- Les ondes planes sont mathématiquement simples, et leurs dérivées sont des produits dans l'espace k.
- Les ondes planes sont indépendantes des positions atomiques. Parmi les inconvénients de cette base :
 - ✓ Le nombre d'ondes planes utilisées est déterminé en fonction de la courbure la plus importante des fonctions d'ondes.
 - ✓ L'espace vide est traité sur le même pied d'égalité (coût) que les régions d'intérêt.

Le problème majeur quant à l'utilisation de cette base, réside dans la lenteur de convergence des ondes planes dans la description de la région du cœur. Cette région est en général fortement écrantée par les électrons, or ces derniers ont un comportement semblable à ceux d'un atome libre. Par conséquent ce problème peut être contourné en remplaçant le potentiel dans cette région par un "pseudo-potentiel" décrivant les électrons du cœur ainsi que

les interactions entre les électrons de valence et les noyaux, de telle sorte à ce que les fonctions d'onde soient très peu oscillantes. Ceci permet d'augmenter l'efficacité des schémas à ondes planes et de traiter les électrons localisés avec beaucoup moins de ressources [25, 26, 27].

I.5.4. Le pseudo-potentiel :

L'emploi du pseudo-potentiel dans le formalisme de la DFT a prouvé à démontrer son efficacité es dernières années, dans les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamental du solide. L'idée de base de la méthode du pseudo-potentiel est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physiques. Le concept de base du pseudo-potentiel est l'approximation du cœur gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine.

En pratique, les fonctions d'onde $\Psi(r)$ représentant les électrons de valence sont remplacés par des pseudo-fonctions d'onde $\Psi^{PS}(r)$ (figure (II.2)). L'égalité $\Psi^{ps}(r) = \Psi(r)$ est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon (r_c) autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de $\Psi^{PS}(r)$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [28].

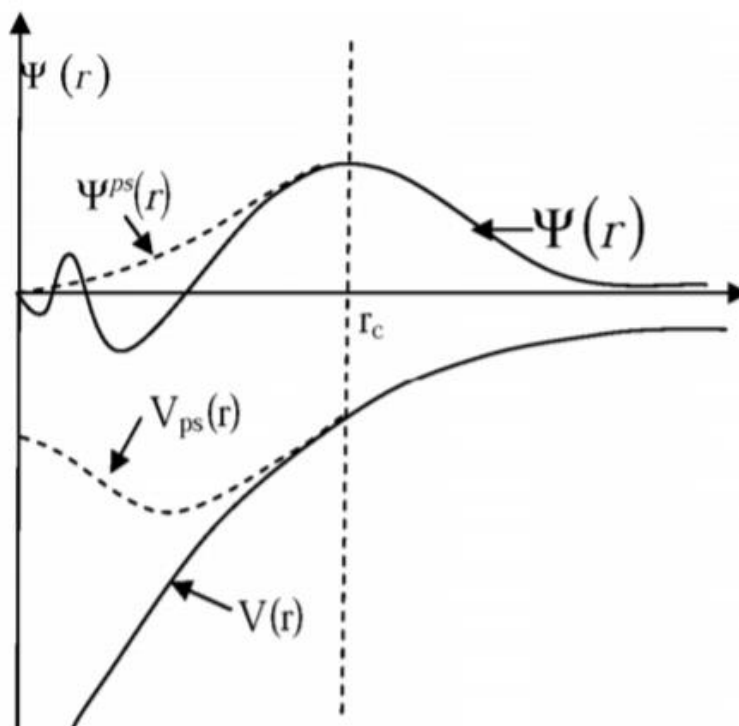


Figure I.3 : Pseudisation des fonctions d'onde des électrons de valence et du potentiel (Illustration tirée de la référence [29]).

Ces pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues offrent l'avantage d'être représentées dans l'espace de Fourier par un nombre très réduit d'ondes planes, et cela réduit considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La forme du pseudo-potential est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [29]. L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend : l'interaction coulombienne des électrons de valence avec les noyaux écrantés par les électrons de cœur, la répulsion cœur-valence due au principe de Pauli et le phénomène de corrélation d'échange. Cette dernière est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudo-potential [28].

Le rayon r_c est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudo-potential seront lisses [29]. La figure (II.2) illustre la « Pseudisation » des fonctions d'onde et du potential.

I.5.5. Pseudo-potential à norme conservée :

L'efficacité du pseudo-potential a évolué considérablement et cette évolution a été motivée par les objectifs suivants :

\ Le pseudo-potential doit être le plus doux possible, ce qui signifie qu'il doit permettre de représenter la pseudo-fonction d'onde en utilisant le plus petit nombre d'ondes planes possible.

\ Il doit être le plus transférable possible, c'est-à-dire le pseudo-potential généré pour une configuration atomique doit reproduire exactement d'autres configurations, ce qui assure que les résultats dans un solide, où le potential cristallin est nécessairement différent de celui d'un seul atome, vont être acceptables.

\ La densité de charge construite en utilisant la pseudo-fonction doit reproduire la densité de charge de valence construite en utilisant la fonction d'onde réelle avec une grande exactitude.

I.5.5.1. Quelque exemple de pseudo-potentielle à norme conservée :

I.5.5.1.1. Pseudo-potential de Troullier Martine :

Dans un souci de minimisation du temps de calcul, on utilise des pseudo-potentiels les moins durs possibles (nécessitant le moins d'ondes planes pour assurer une convergence) : la figure (II.3) illustre ce propos et justifie le choix de l'utilisation de pseudo potentiels à norme conservée de Troullier et Martins (TM) [30] dans cette thèse.

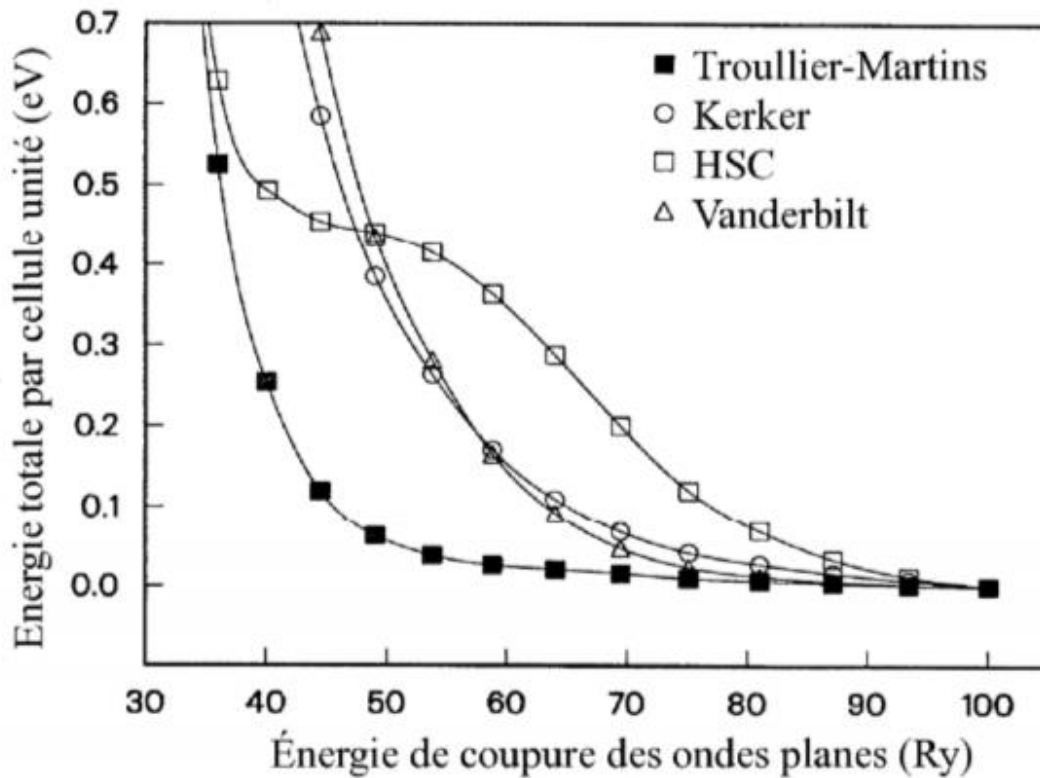


Figure I.4 : Convergence de l'énergie totale par cellule unité en fonction de l'énergie de coupure du diamant pour différents pseudo-potentiels à norme conservée, modifié d'après [30]. Le potentiel de Troullier-Martins est ici le plus efficace.

Un exemple de pseudo-potentiels à conservation de norme est celui de Troullier-Martín. Dans ce cas, Les pseudo-fonctions d'onde, pour chaque moment orbital ont la forme suivante dans la région du cœur [30] :

$$R_1^{ps}(r) = r^{i+1} e^{p(r)} \quad r \leq r_c \quad (\text{I.7})$$

$$\text{Où } p(r) = C_0 + C_2 r^2 + C_4 r^4 + C_6 r^6 + C_8 r^8 + C_{10} r^{10} + C_{12} r^{12} \quad (\text{I.8})$$

Les coefficients de $p(r)$ sont imposés par la conservation de la norme, la continuité de la pseudo fonction d'onde et de ses quatre premières dérivées au point r_c . Cela implique :

$$C_2^2 + C_4 (2l + 5) = 0 \quad (\text{I.9})$$

A partir de là, il est possible d'obtenir un pseudo-potentiel intermédiaire « écranté », qui agit sur les pseudo-fonctions d'onde, comme le potentiel effectif agit sur les fonctions d'onde de valence. Il suffit pour cela d'inverser l'équation de Schrödinger radiale pour les pseudo-fonctions :

$$v_{SC,l}^{ps}(r) = \epsilon_{n,l} - \frac{L(L+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r \cdot \Psi_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} \Psi_L^{ps}(r) \quad (\text{I.10})$$

Enfin, le pseudo-potentiel correspondant au moment orbital est obtenu en soustrayant les contributions dues aux électrons de valence dans le pseudo-potentiel écranté :

$$V_L^{ps}(r) = v_{SC,l}^{ps}(r) - V_H[\rho^{ps}(r)] - v_{xc}[\rho^{ps}(r)] \quad (\text{I.11})$$

Où $\rho^{ps}(r)$ désigne une pseudo-densité électronique construite à partir des pseudo-fonctions d'ondes.

I.5.5.1.2. Pseudo-potentiel de Hartwigzen -Geodcker Hulter :

La partie locale de pseudo-potentiel est donnée par [26] :

$$v_{loc}(r) = \frac{z_{ion}}{r} \operatorname{erf} \left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}} \right) + \exp \left[-\left(\frac{r}{2r_{loc}} \right)^2 \right] \times \left[C_1 + C_2 \left(\frac{r}{r_{loc}} \right)^2 + C_3 \left(\frac{r}{r_{loc}} \right)^4 + C_4 \left(\frac{r}{r_{loc}} \right)^4 \right] \quad (\text{I.12})$$

erf est la fonction erreur et Z_{ion} est la charge ionique du cœur atomique, c.à.d. la charge totale moins la charge de valence. La contribution non locale au pseudo-potentiel est donnée par :

$$V_1(r, r') = \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} \sum_{m=-1}^{m=+1} Y_{L,m} P_i^l(r) h_i^l(r) Y_{l,m}^*(r') \quad (\text{I.13})$$

Où $Y_{l,m}$ sont harmoniques sphériques, (l) est le moment angulaire, et les projecteurs $p_i^l(r)$ sont gaussiens de la forme :

$$p_i^L(r) = \frac{\sqrt{2} p^{1+2(1-1)} \exp\left(-\frac{r^2}{2r^2}\right)}{r^{L+(4i-1)/2} \sqrt{\Gamma\left(L+\frac{4L-1}{2}\right)}} \quad (\text{I.14})$$

Où Γ Représente la fonction Gamma Dans cette construction, les paramètres sont trouvés en minimisant entre les valeurs propres et les charges à l'intérieur de la région de cœur pour l'atome et le pseudo-atome. Une caractéristique spéciale de ce pseudo-potentiel est qu'il ajuste les paramètres directement à partir des valeurs propres et des charges calculées en faisant intervenir tous les électrons, au lieu de faire un fit analytique ou numérique qui reproduit les pseudo-fonctions qui elles-mêmes construites à partir de ces derniers.

II.6. Echantillonnage de la zone de Brillouin :

La première zone de Brillouin, par définition la maille la plus compacte possible là où les excitations peuvent être représentée, est sans aucun doute le choix de référence. La particularité de cette maille primitive est le fait qu'elle soit délimitée par l'intersection des plans perpendiculaires aux vecteurs G .

À l'intérieur de cette zone les bandes sont continués tandis que ses limites sont de grande importance car chaque point représente un vecteur k où se produisent les diffractions de Bragg.

L'évaluation de plusieurs quantités, comme l'énergie, densité, ... implique une intégration sur la zone de Brillouin on a deux simplifications pour cela :

1. L'intégrale exacte sur un ensemble de points k de la zone de Brillouin et pour cela il faut introduire un nombre ne suffisant de points k , surtout dans les régions où l'intégrale varie rapidement.
2. La symétrie peut être utilisée pour réduire les calculs. N'importe quelle fonction, qui est périodique dans l'espace réciproque peut être exprimée par des séries de Fourier [31].

$$g(K^{\rightarrow}) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n e^{iKR_n} \quad (\text{I.15})$$

Sont les vecteurs du réseau direct. Pour obtenir une grande exactitude dans les calculs, il est nécessaire en générale de connaître les valeurs de la fonction d'un ensemble de points suffisamment large. De nombreuses procédures existent pour générer les pavages des points k on peut citer celle de Chadi et Cohen [20] et celle de Monk horst et Pack [32].

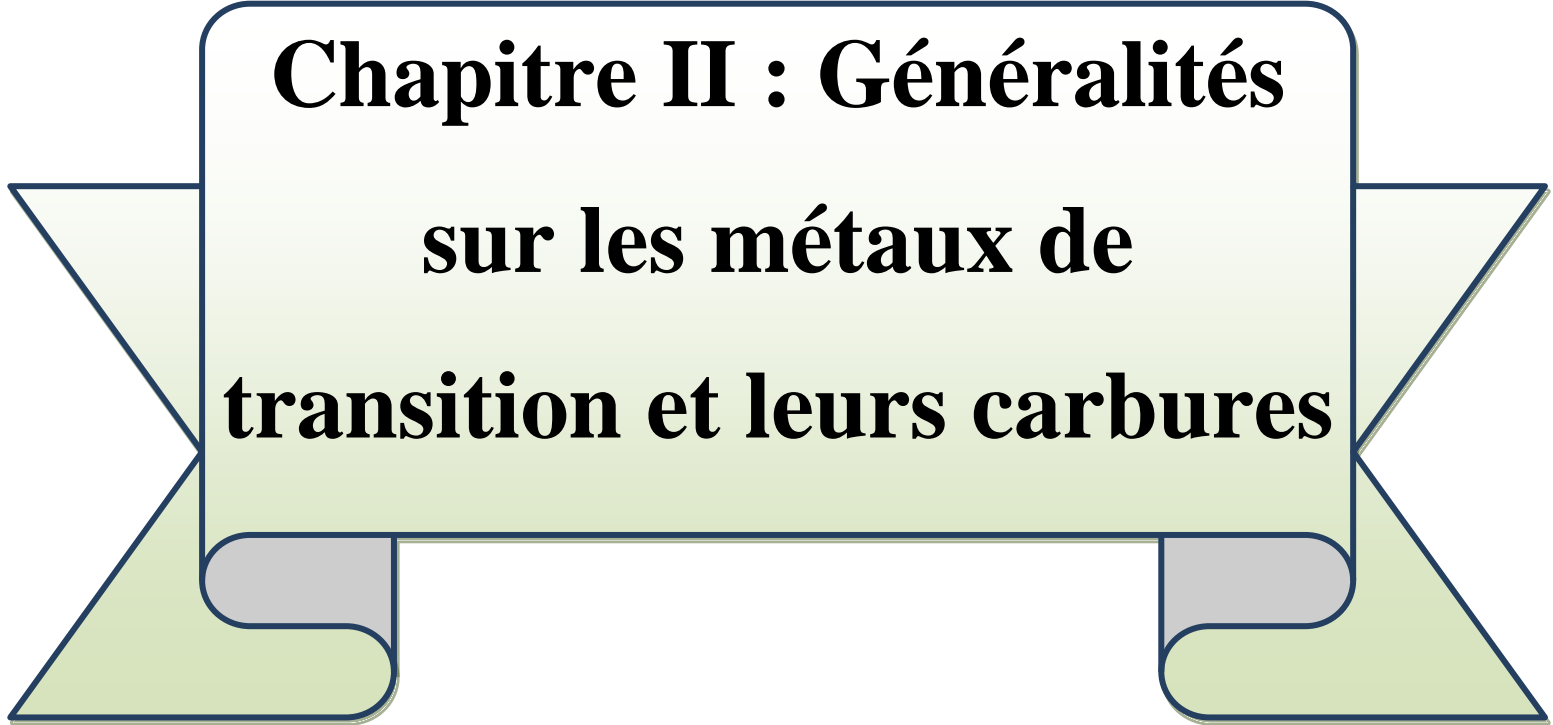
I.7. Le code Abinit :

Les modélisations ab initio ou du premier principe permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans une connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés. Abinit est un logiciel permettant de trouver l'énergie totale, la densité de charge et la structure électronique des systèmes constitués d'électrons et de noyaux (molécules et solides périodiques) dans la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), en utilisant des pseudo potentiels (ou des données atomiques PAW) et une base d'ondes planes [33].

Références :

- [1] N. Lebga, Thèse de doctorat de Science, université de Ferhat Abbas-Sétif (2011).
- [2] H. Mathieu, "Physique des Semi-conducteurs et des Composants électronique", 4Ed, Masson (1998) 21.
- [3] Samia Lamraoui, Etude des propriétés physico-chimiques de semi-conducteurs ternaires et calcul à partir de premiers principes, doctorat, université Badji Mokhtar, (2014) 19.
- [4] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927) 457.
- [5] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos.Soc.24, (1928) 28.
- [6] V. Fock, Z. Phys. 62, (1930) 795.
- [7] C.J. Cramer, "Essentials of Computational "Chemistry Theories and Models (England: John Wiley & Sons Ltd, 2004).
- [8] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, (1928) 89.
- [9] Samir Matar, Approches Mono électronique, Institut de chimie de matière condense du Bordeaux (14 sep 2004).
- [10] M. MA, G. Silk: Ultrasonic transducers for nondestructive testing. Adam Hilger. (1984).
- [11] Thomas, L.H.proc.Camb.Phil.Soc.23 (1927) 542.
- [12] Fermi, E.Z. Phys. 48, 73 (1928) 140.
- [13] K. Hamar.Etude«ab initio» des propriétés structurales, électroniques et magnétiques.
- [14] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. 1, 36, B 864 (1964). [14] W. Kohn et L.J Sham, Phys. Rev. A1113 (1965) 140
- [15] W. Kohn et L.J Sham, Phys. Rev. A1113 (1965) 140
- [16] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) 1133.
- [17] W. Kohn, Reviews of Modern Physics, Vol. 71, (1999) 1253.
- [18] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernze, Phys. Rev. Lett. 77, (1996) 3865.

- [19] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui et al, J. Phys. : condens-Matter. 10 (1995) 7995.
- [20] F. Bloch, Z. Phys, 59 (1929) 208.
- [21] D. J. Chadi and M. L. Cohen, Phys. Rev. B8 (1973) 5747.
- [22] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, Physical Review, B41 (1990) 7892.
- [23] R. S. Mulliken, "Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I", The Journal of Chemical Physics, vol. 23, no10 (1955) 1833.
- [24] J. D. Joannopoulos, P. Bash, and A. Rappe, Chemical Design Automation News, 6 (1991) 8.
- [25] E. Fermi, "Displacement by pressure of the high lines of the spectral series," Nuovo Cimento, 11 (1934) 157.
- [26] H. Hellmann, "A new approximation method in the problem of many electrons," J. Chem. Phys, 3 (1935) 61.
- [27] H. Hellmann, "Metallic binding according to the combined approximation procedure," J. Chem. Phys, 4 (1936) 324.
- [28] A. Zaoui and F. Elhadj Hassan, J. Phys, Condens-Matter. 18 (2006) 3647.
- [29] M. Ferhat, A. Zaoui, M. certier et al, Physica. B 252 (1998) 2295.
- [30] N. Troullieret J. Martins: Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. Physical Review B, 43 (1991) 3.
- [31] S. Saib, Etude par les méthodes du premier principe des propriétés structurales, électroniques et Vibrationnelles des semi-conducteurs à base de nitrogène, Thèse doctorat université Badji Mokhtar -Annaba, 2008.
- [32] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B. (1976) 5188.
- [33]<https://www.abinit.org/package/8.10.3>.



**Chapitre II : Généralités
sur les métaux de
transition et leurs carbures**

I.1. Les métaux de transition :

I.1.1. Introduction :

Les métaux jouent un rôle très important dans la vie de tous les jours. Ces éléments occupent 90% de la classification périodique. Leur particularité est leurs orbitales **d** qui leur confèrent certaines propriétés particulières : couleur, magnétisme, conductivité. Les **38** éléments chimiques [1] 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. Le tableau (I.1) présente le tableau périodique avec en accentuation par la couleur mauve les éléments de transition.

I.1.2. Classification des métaux de transition :

Le tableau périodique des éléments est présenté avec les groupes (IA à VIIIA) et les périodes (1 à 7). Les éléments de transition sont colorés en mauve. La légende indique les classifications suivantes :

- Non métalliques
- Gaz rares
- Métaux alcalins
- Métalloïde
- Métaux alcalino-terreux
- Halogènes
- Métaux de transition
- Autres métaux
- Terres rares

Les éléments de transition (numéros atomiques 21 à 30, 39 à 48, 72 à 80, 104 à 112) sont colorés en mauve dans le tableau.

Tableau I. 1 : Le tableau périodique des éléments, La passerelle des métaux de transition (en mauve).

I.1.2. Classification des métaux de transition :

Définit les éléments de transition comme les éléments pour lesquels il existe une sous-couche d incomplète.

Métaux 3d :

Elément	Symbole/Numéro atomique	Configuration électronique	Degrés d'oxydation Principaux	Abondance (croûte terrestre/ppm)
Scandium	Sc 21	[Ar] 3d ¹ 4s ²	+3	25,31 ème
Titane	Ti 22	[Ar] 3d ² 4s ²	+2 +3 , +4	6320,9 ème
Vanadium	V 23	[Ar] 3d ³ 4s ²	De +2 à +5	136,19 ème
Chrome	Cr 24	[Ar] 3d ⁴ 4s ¹	De +2 à +6	122,21 ème
Manganèse	Mn 25	[Ar] 3d ⁵ 4s ²	De +2 à +7	900,12 ème
Fer	Fe 26	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	De +2 à +6	50000,4 ème
Cobalt	Co 27	[Ar] 3d ⁷ 5d ¹ 4s ²	De +2 à +5	29,30 ème
Nickel	Ni 28	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	De +2 à +4	29,22 ème
Cuivre	Cu 29	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	De +1 à +3	68,25 ème
Zinc	Zn 30	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	+2	76,24 ème

Métaux 4d :

Elément	Symbole/Numéro atomique	Configuration électronique	Degrés d'oxydation Principaux	Abondance (croûte terrestre/ ppm)
Yttrium	Y 39	[Kr] 4d ¹ 5s ²	+3	31,29ème
Zirconium	Zr 40	[Kr] 4d ² 5s ²	+2 +3 , +4	162,18 ème
Niobium	Nb 41	[Kr] 4d ⁴ 5s ¹	De +2 à +5	20,32 ème
Molybdène	Mo 42	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹	De +2 à +6	1,2.55 ème
Technrcium	Tc 43	[Kr] 3d ⁵ 4s ²	De +2 à +7	-
Ruthénium	Ru 44	[Kr] 3d ⁶ 4s ¹	De +2 à +8	10 ⁻³
Rhodium	Rh 45	[Kr] 4d ⁷ 5s ¹	de +2 à +6	10 ⁻³
Palladium	Pd 46	[Kr] 3d ¹⁰	0, +2 , +4	1 ,5.10 ⁻²
Argent	Ag 47	[Kr] 3d ¹⁰ 4s ¹	De +1 à +3	8.10 ⁻²
Cadmium	Cd 48	[Kr] 4d ¹⁰ 4s ²	+2	16.10 ⁻²

Métaux 5d :

Elément	Symbole/Numéro atomique	Configuration électronique	Degrés d'oxydation Principaux	Abondance (croûte terrestre/ ppm)
Lanthane	La 57	[Xe] 5d ¹ 6s ²	+3	35,28 ème
Hafnium	Hf 72	[Xe] 5d ² 6s ²	+2 +3 , +4	2,8,44ème
Tantale	Ta 73	[Xe] 5d ³ 6s ²	de +2 à +5	1,7,52ème
Tungstene	W74	[Xe] 5d ⁴ 6s ²	de +2 à +6	1,2,55ème
Rhenium	Re75	[Xe] 5d ⁵ 4s ²	de +2 à +7	10 ⁻³
Osmium	Os 76	[Xe] 5d ⁶ 4s ²	de +2 à +8	5.10 ⁻³
Iridium	Ir 77	[Xe] 5d ⁷ 6s ²	de +2 à +6	10 ⁻³
Platine	Pt 78	[Xe] 5d ⁹ 6s ¹	0 , +2 de +4 à +6	+10 ⁻²
Or	Au 79	[Xe] 5d ¹⁰ 6s ¹	+1, +3, +5	4. 10 ⁻³
Mercure	Hg 80	[Xe] 5d ¹⁰ 6s ²	+1 , +2	8.10 ⁻²

I.1.3. Propriétés des métaux de transition :

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 $-38,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ et le copernicien 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 [2].

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 mes deux électrons de sa sous couches **4s**. En fin, Ca^{3+} a une telle énergie d'ionisation qu'il n'existe pas naturellement [3].

En revanche, avec un élément comme le vanadium, on observe une augmentation linéaire de l'énergie d'ionisation entre les orbitaux **s** et **d**, ceci étant dû à la très faible différence énergétique entre les sous couches 3d et 4s. Ainsi, un élément comme le Molybdène, avec une configuration $[\text{Kr}] 4d^5 5s^1$, peut prendre six électrons et atteindre l'état d'oxydation +6. La figure (I.1) présente les états d'oxydation possible pour l'ensemble des métaux de transition.

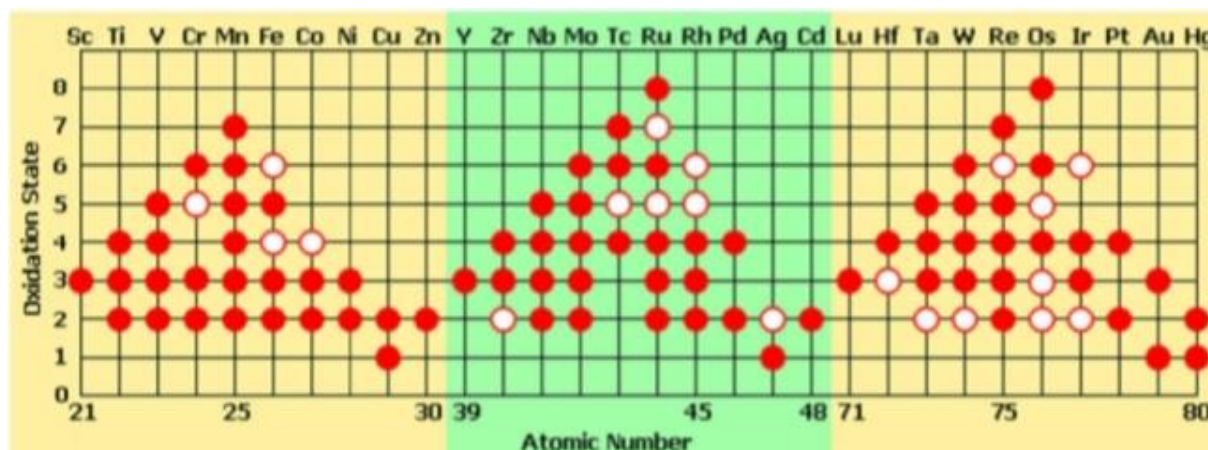


Figure I.1 : d'oxydation des métaux de transition : un disque plein représenté un état d'oxydation courant, un cercle vide indique un état d'oxydation plus rare énergétiquement moins favorable.

Nous pouvons enregistrer certaines notes dans les propriétés des métaux de transition :

- 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 à cause de leur structure électronique [4], leur couleur peut même varier 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 orbitaux **3d** ne sont plus les mêmes.

Il peut donc y avoir des transitions électroniques entre les orbitaux 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 orbitaux **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

* Nitrate de cobalt(II)	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	(rouge)
*Dichromate de potassium	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	(orange)
*Chromate de potassium	K_2CrO_4	(jaune)
*Chlorure de nickel(II)	NiCl_2	(vert)
*Sulfate de cuivre(II)	CuSO_4	(bleu)
*Permanganate de potassium	KMnO_4	(violet)
*Molybdène	Mo	(Blanc d'argent)

I.1.3.3. Propriétés mécaniques :

Déformation élastique des métaux peut être modélisée par la loi de Hooke lorsque la déformation est une fonction linéaire de la contrainte. L'application de forces supérieures à la limite d'élasticité ou le chauffage peuvent conduire à une déformation permanente de l'objet, ce qui correspond à une déformation plastique. Cette modification irréversible de la disposition des atomes du matériau peut résulter de l'application :

- D'une force ou d'un travail en tension, en compression, en cisaillement, en flexion ou en torsion.

- D'un chauffage, ce qui affecte la mobilité des défauts structuraux du matériau, comme les joints de grains, les lacunes, les dislocations vis et coin, et les défauts d'empilement (en) des solides cristallins et non cristallins. Le mouvement de tels défauts requiert une énergie d'activation et est donc limité par la vitesse de diffusion atomique.

L'écoulement visqueux autour des joints de grains, par exemple, peut donner lieu au fluage ou la fatigue du métal. Il peut également contribuer à d'importants changements dans la microstructure, comme la croissance des grains et l'accroissement localisé de la densité du matériau par élimination de la porosité inter granulaire. De plus, la nature non directionnelle des liaisons métalliques pourrait contribuer de manière significative à la ductilité des métaux solides [5].

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 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 alentours 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, MoC, 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'autre sont supraconducteurs et leurs températures critiques font partie des plus élevées dans le domaine de la supraconduction (ZrC, NbC.).

I.2.2. Propriétés physique :

I.2.2.1. Propriétés mécaniques :

Les carbures ont des propriétés mécaniques qui permettent divers types d'applications [6].

- 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 micro dureté, les carbures sont aussi largement utilisés pour le renforcement ou l'amélioration des propriétés mécaniques des composites à matrice métallique (comme **NiAl- AlN**) (la micro dureté 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 [7]. 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.2.3. 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 [8], dans la structure hexagonale de type WC. Les atomes métallique M occupent les nœuds du réseau de BRAVAIS, tandis que les atomes de métalloïde se place dans les sites hexagones.

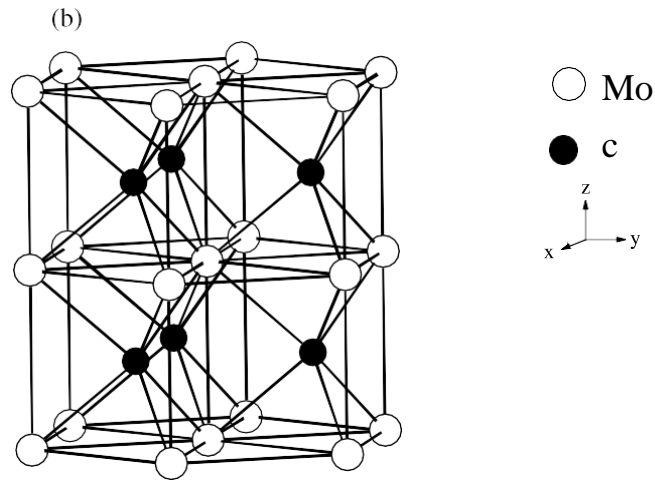


Figure II.2 : la structure en carbure de tungstène de MoC.

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 e^-) 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 [7] pour l'analyse des structures électroniques de **NbC**, **NbN**, **TiC**, **TiN** ; et Johansson et pour la comparaison des résultats expérimentaux de structure de bandes de ces mêmes composés avec les calculs théoriques [9].

Dans cet objectif, nous avons fait usage de la méthode des pseudos potentiels ab initio 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 termes de temps d'exécution. Ceci est particulièrement important dans le cas présent vu la complexité de la structure étudiée.

I.2.5. Matériaux étudiés :

Le matériau sur lequel est basée notre étude est formé de matériau de transition de la Deuxième série du tableau périodique groupe VIB (Molybdène). Dans notre travail nous avons choisi d'étudier le composé MoC de la structure WC.

Molybdène (Z=42) :

Le molybdène est un métal en acier argenté, avec une fonte haut. Il est utilisé en premier lieu dans la fabrication d'alliages avec d'autres métaux. Le mélange est caractérisé par différentes caractéristiques des minéraux simples.

L'alliage de molybdène est avec l'acier le plus courant.

Le molybdène améliore la force et la dureté de l'acier, ainsi que la résistance accrue à la corrosion [10].

Remarque :

Le molybdène n'est pas présent à l'état libre, mais fait toujours partie d'un composé. En plus de la molybdénite, on la trouve couramment sous forme de wulfénite minérale, PbMo [10].

Référence :

[1] Gerloch M, Métaux de transition. Constable EC. Transition metalchemistry. Editions VCH, Weinheim, New York, Tokyo, (2000) 211.

[2] Chimie organométallique (1ère partie) Poly 219.

[3] Nouibat radhia. Propriétés physiques des carbures de métaux de transition par DFT, Mémoire de master, Université de M'sila (2020) 7.

[4] Anne LE NESTOUR, Crrélation structure-propriétés d'absorption UVVIS-IR associés aux états de valences du cuivre dans des oxydes a base de zinc de type spinelle et wurtzite, Thèse de doctorat.

[5] Nouibat radhia. Propriétés physiques des carbures de métaux de transition par DFT.Mémoire de master. Université de M'sila. (2020)11.

[6] Supplément au Journal de Physique III, Journal de physique IV487.Colloque C9, Volume 3, décembre 1993.

[7] Departments of Chemical Engineering and Chemistry, Clarkson University, Potsdam, New York 13699-5705.

[8] Rapport, les Céramiques Industrielles. Etude réalisée par le CARMA octobre (1999)

[9] Eglantine Courtois. Laboratoire du groupe d'études de métallurgie, de physique des matériaux de l'INSA de Lyon. Thèse de doctorat.

[10] Titanium, Chemical Element.Chemistry Explained. Retrieved November 30(2019) from <http://www.chemistryexplained.com/elements/L-P/Molybdenum.html>.



**Chapitre III : Résultats
et discussions**

III.1. Introduction :

L'objectif principal de ce travail est d'effectuer une étude *ab initio* de la structure, des propriétés structurales, thermodynamiques et mécaniques de l'oxyde de carbure de molybdène dans la structure cristalline de WC, ainsi que d'étudier l'effet de la pression sur certaines propriétés physiques. Pour nos calculs, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1] résolue par la méthode des pseudo-potentiels et des ondes planes (PP-PW).

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de différents calculs et nous les expliquons. Nous commençons par l'étude des propriétés structurales du composé MoC dans la structure de carbure de tungstène (WC).

III.2. Méthode de calcul :

Nos calculs *ab initio* ont été effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le code ABINIT [2], qui repose sur des méthodes de pseudo-potential et d'onde plane. Cette approche est fondée sur l'hypothèse que les propriétés physiques et chimiques du système sont essentiellement régies par les électrons de valence, tandis que les noyaux ioniques peuvent être considérés comme figés dans leur configuration atomique. Nous avons utilisé les approximations de gradient généralisé pour les énergies d'échange et de corrélation GGA, paramétrées par Perdew, Burke et Ernzerhof [1].

Les propriétés thermodynamiques ont été étudiées à l'aide du programme GIBBS [3], basé sur le modèle quasi-harmonique de Debye [4]. Avant de lancer les calculs *ab initio*, nous avons effectué une étude de convergence sur certains paramètres, tels que l'énergie de coupure *E_{cut}* et le nombre de points dans la première zone de Brillouin (nkpt). Ces tests de convergence sont importants car ils nous permettent d'optimiser le temps de calcul. L'intégration sur la zone de Brillouin a été remplacée par une sommation discrète sur un ensemble spécial de points-k en utilisant la méthode standard de Monkhorst-Pack [5].

Les propriétés élastiques ont été obtenues en utilisant la DFPT (Density-functional perturbation theory) [6], qui permet le calcul de la matrice dynamique pour des vecteurs *q* arbitraires.

Les configurations électroniques des éléments Mo et C sont respectivement Mo ($4d^5 5s^1$) et C ($2s^2 2p^2$).

III.3. Structures cristallines de MoC :

Le carbure de molybdène existe sous différentes formes cristallines. La structure stable à la température ambiante a été déterminée comme hexagonal. Ce travail considère la structure hexagonale du carbure de tungstène (WC). La phase de mono carbure de tungstène (WC) de MoC a un réseau hexagonal, avec un groupe d'espace de $P\bar{6}m2$ (no.187) et ayant deux atomes par cellule unitaire, les coordonnées Mo (C) sont (0.0, 0.0, 0.0) et C(1/3, 2/3, 1/2).

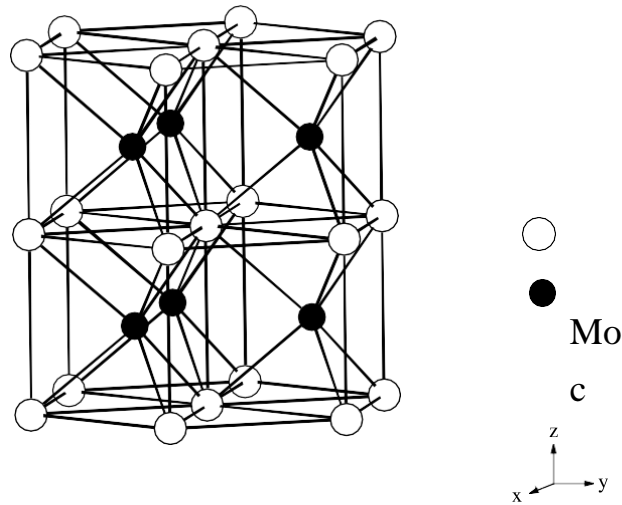


Figure III.1 : la structure en carbure de tungstène de MoC.

III.4. Test de convergence :

Dans cette section, nous testons la convergence de l'énergie totale par rapport à l'énergie de coupure (Cut off Energie) et par rapport à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin appelée points K pour le composé MoC dans la structure de carbure de tungstène (WC). Nous avons tracé l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure et des points K sur les figures suivantes :

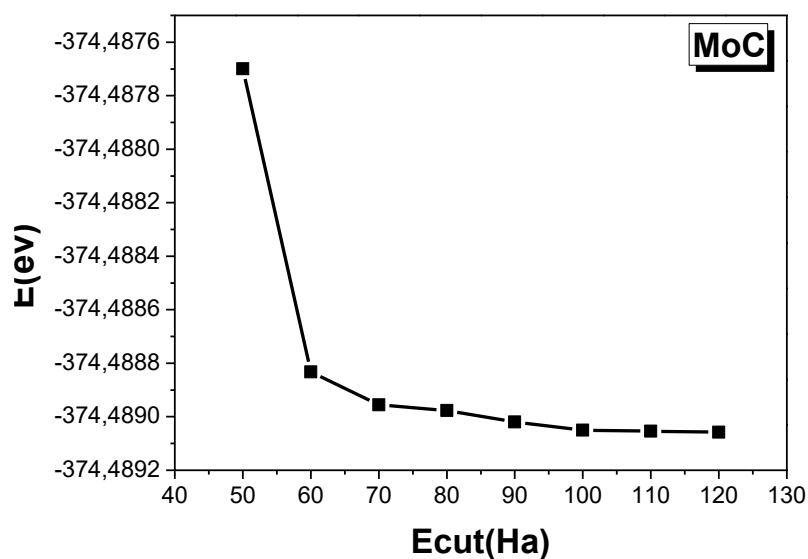


Figure (III.2) : Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure pour le composé MoC dans la structure WC.

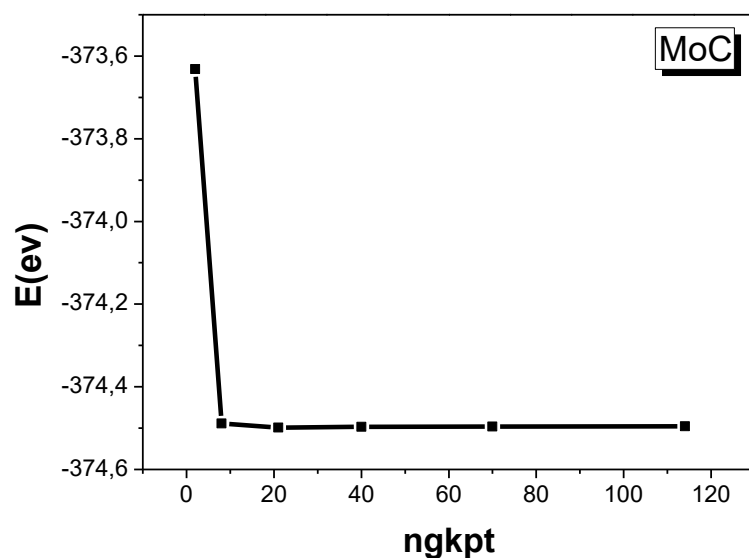


Figure (III.3) : Convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points K pour le composé MoC dans la structure WC.

Ces tests de convergence sont importants pour assurer la précision et la stabilité des calculs ab initio. La convergence de l'énergie totale est obtenue lorsque l'augmentation de l'énergie de coupure ou du nombre de points K ne modifie plus significativement l'énergie totale.

Nous avons effectué un test de convergence sur l'énergie totale du composé MoC dans la structure carbure de tungstène (WC), en utilisant l'approximation GGA. Avec les deux tracés précédents, où l'énergie totale est exprimée en fonction de l'énergie de coupure et du nombre de points, on trouve que l'énergie totale converge rapidement avec l'augmentation de l'énergie de coupure et du nombre de points K, atteignant une valeur stable à partir de 100 Hartree pour l'énergie de coupure et de 6x6x6 pour les points K.

III.5. Propriétés structurales :

La première étape importante de nos calculs consiste à déterminer les propriétés structurales du composé MoC dans la structure WC. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder ultérieurement à d'autres propriétés physiques (thermodynamique, mécanique).

III.5.1. Propriétés structurales des composés à pression nulle :

Pour déterminer les propriétés structurales de l'équilibre statique, telles que le paramètre de réseau « a », le module de compression « β » et sa dérivée « β' », pour lesquels on a calculé l'énergie totale $E_{\text{tot}}(V)$ en fonction du volume V , puis nous avons ajusté les points $E_{\text{tot}}(V)$ pour les calculs d'équation d'état de Murnaghan [7]. Cette équation a la forme suivante :

$$E_{\text{tot}}(V) = E_0 + \frac{\beta}{\beta'(\beta'+1)} \left[v \left(\frac{v_0}{v} \right)^{\beta'} - v_0 \right] - \frac{\beta}{\beta'} (v - v_0) \quad (\text{III.1})$$

Où : E_0 et V_0 : sont l'énergie totale et le volume à l'équilibre.

β et β' : sont le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression (P) d'équilibre. La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$, et le module de compression β mesure la résistance à une modification du volume dans les solides est déterminée par :

$$\beta = - \frac{v dp}{dv} = \frac{\partial^2 E}{\partial v^2} \quad (\text{III.2})$$

La dérivée du module de compression β est donnée par relation qui suit :

$$\beta' = \frac{\partial \beta}{\partial p} \quad (\text{III.3})$$

Nous avons donc déterminé les paramètres de réseau à l'équilibre a_0 , le module de compression β à pression nulle et la dérivée du module de compression par rapport à la pression β' , correspondant à l'état fondamental approximé à l'aide de GGA.

Dans la Figure (III.4) ci-dessous, nous avons présenté la courbe d'énergie totale en fonction de volume, et les résultats numériques obtenus sont donnés dans le tableau (III.1).

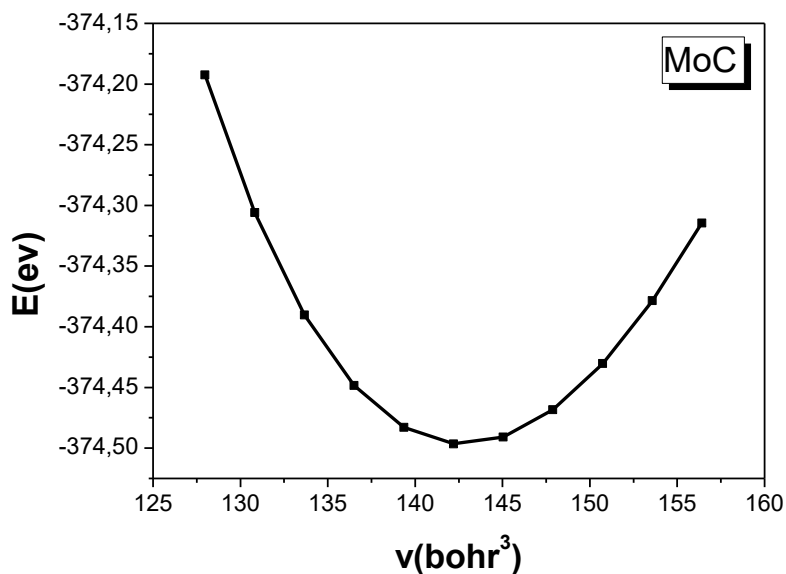


Figure III.4: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de composé MoC.

Le tableau (III.1) résume les valeurs du paramètre de maille a , de son module de compression β et de sa première dérivée β' .

Reference	$a(A^\circ)$	$c(A^\circ)$	$\beta(Gpa)$	β'	$E(ev)$
Notre travail	2.928	2.848	352.82	4.31	-374.4967
Valeur expérimentales	2.898 ^a	2.809 ^a	/	/	/
Autres calculs	2.909 ^b	2.848 ^b	359 ^b	4.5 ^b	/
	2.91 ^c	2.83 ^c			

a Ref. [8], b Ref. [9], c Ref. [10]

Tableau III.1 : Constant de réseau (a et c), le module de compression β , et sa dérivée par rapport à la pression β' et l'énergie d'équilibre E pour le composé MoC.

Les valeurs calculées de ces paramètres structuraux sont présentées dans le **tableau (III.1)** en comparaison avec des résultats expérimentaux et d'autres résultats théoriques. Le **tableau (III.1)** indique que les valeurs de constante de réseau calculées sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles pour MoC dans la phase WC, ce qui suggère que la méthode de calcul est fiable. Les résultats obtenus pour les constantes de réseau (a et c) sont beaucoup plus proches aux valeurs théoriques obtenues dans les références [9, 10] (0.61%) par rapport à la valeur expérimentale [8] (1.38 %). Le module de compression est une propriété microscopique importante des matériaux qui mesure la résistance d'un matériau à la déformation sous contrainte hydrostatique. Il reflète également les forces de liaison moyennes entre les atomes dans un cristal. Il n'y a pas de données expérimentales pour le module de compression et leur première dérivée, mais nos résultats sont comparables à ceux rapportés dans la référence [9], les désaccords sont de l'ordre de 1.72% et 4.22% respectivement avec ceux de la référence [9].

III.5.2. Effet de la pression sur les propriétés structurales :

Nous nous intéressons à reprendre l'étude de l'ensemble des propriétés précédemment examinées sous l'effet d'une pression hydrostatique croissante appliquée. Il est nécessaire d'étudier le comportement des matériaux sous l'effet d'une contrainte externe, généralement la pression, car ils sont généralement destinés à des applications technologiques. Pour cette raison, nous avons utilisé la pression comme contrainte externe, qui est autrement à notre disposition. L'application de la pression hydrostatique est généralement liée aux changements des distances intra-atomiques. Ces changements conduisent à une variation dans les distributions de charge électronique des liaisons covalentes, et par conséquent, ont un effet sur tous les paramètres physiques importants, tels que le gap d'énergie.

Nous appliquons une pression hydrostatique croissante et variante entre 0 et 30 *GPa* sur le MoC dans la structure (WC), ensuite nous essayons de relever et d'interpréter les changements effectués à leurs propriétés.

Sous l'effet d'une pression, la constante du réseau est décrite par l'équation d'état de Murnaghan [7] :

$$P = \frac{\beta_0}{\beta_0'} \left[\left(\frac{a_0}{a(P)} \right)^{3\beta_0'} - 1 \right] \quad (\text{III.4})$$

Où : β_0 est le module de compression, β_0' est la dérivée du module de compression.

Nous avons tracé la variation des paramètres relatifs de maille (a/a_0) et (c/c_0) en fonction de la pression appliquée (0 – 30 GPa) pour la structure WC dans la figure III.5 :

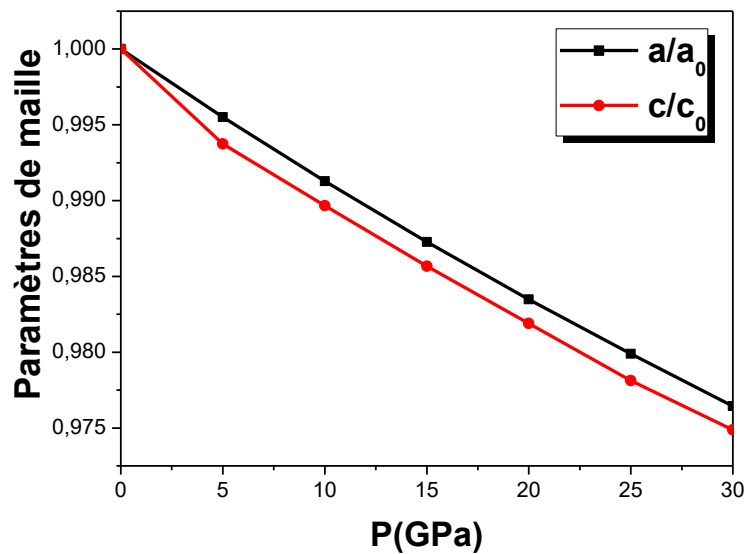


Figure (III.5) : la variation des paramètres relatifs de maille (a/a_0) et (c/c_0) en fonction de la pression pour le composé MoC.

La comparaison des résultats de la variation relative de paramètre de maille entre eux confirme que la direction **a** est plus résistante à la déformation que la direction **c**. La direction **c** présente la direction la moins résistante à la déformation.

III.6. Propriétés thermodynamiques :

III.6.1. Introduction :

La thermodynamique est une science qui naît à la fin du XIX^{ème} siècle. L'essentiel à l'époque était de construire des machines indispensables à l'industrie naissante. Elle a pour objet principal de comprendre le fonctionnement des machines thermiques produites au début de l'ère industrielle. En raison du caractère universel des principes produits par la thermodynamique, celle-ci a par la suite dépassé le cadre strict de l'étude des machines, pour toucher tous les domaines de la physique dans lesquels la chaleur joue un rôle

(électromagnétisme, optique, ...), ainsi que d'autres disciplines scientifiques (chimie, biologie, ...) [11].

Pour étudier les propriétés thermiques de ce composé sous l'influence de la température considérée ici, nous avons utilisé l'approximation quasi-harmonique de Debye. Implémenté dans le programme Gibbs pour interpréter les réponses matérielles. Pour le composé MoC structuré en WC, à la température $T = 0 \text{ }^\circ\text{K}$ (cas statique), le volume d'équilibre V et le module de compression des mailles élémentaires sont obtenus à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [7].

Cette section étudie spécifiquement les propriétés thermodynamiques du composé MoC dans la structure WC. Nous présentons et discutons des résultats sur l'évolution du module de compression, du volume, de la capacité calorifique à volume constant et de l'entropie S avec des températures allant jusqu'à 1000 K.

III.6.2. Variation des paramètres thermodynamiques en fonction de la température :

III.6.2.1. L'effet de la température sur les propriétés structurales à différentes pressions :

L'effet de la température sur le volume du réseau V et le module de compression β pour des différentes valeurs de pression est représenté sur la **figure (III.6)**.

Nous notons que la variation relative du volume de réseau V sur l'intervalle de température (0 à 100°K) est presque constante. La dilatation du réseau n'apparaît qu'au-delà de cette température. Au-dessus de cette température ($T > 100^\circ\text{K}$), le volume du réseau augmente avec l'augmentation de la température. Aussi, une augmentation de la valeur de la pression entraîne une diminution du volume de réseau V .

Nous remarquons que le module de compression β est également constant dans l'intervalle de température (0 à 100°K), Au-dessus de cette température ($T > 100^\circ\text{K}$) le module de compression diminue avec l'augmentation de la température. La raison pour laquelle le module de compression diminue avec l'augmentation de la température est que le volume du matériau étudié augmente avec l'augmentation de la température. Aussi, l'augmentation de la valeur de la pression entraîne une augmentation du module de compression β .

La valeur de paramètre de maille obtenue à $T= 300$ K et $P= 0$ GPa est égale à 1.002 Å. A température $T= 300$ K et pression $P= 0$ GPa, le module de compression est égal à 0.86 GPa.

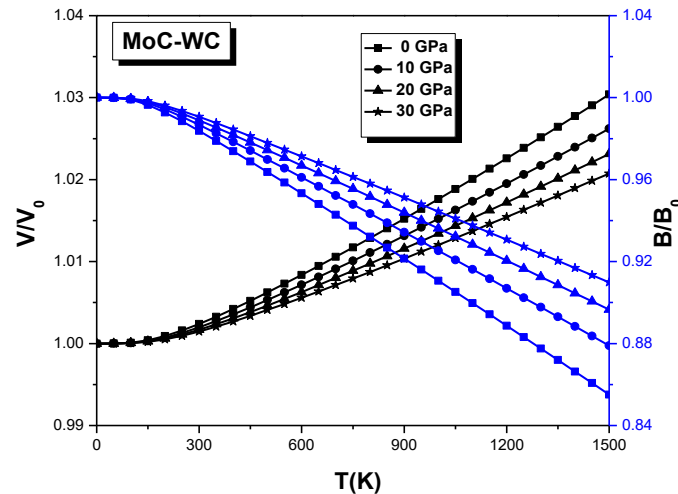


Figure III.6 : La variation relative du volume de réseau (V/V_0) et du module de compression (β/β_0) en fonction de la température à différentes pressions pour le composé MoC.

III.6.2.2. L'effet de la température sur l'entropie du système S à différentes pressions :

A l'échelle microscopique, l'entropie mesure le degré de désordre d'un système : plus l'entropie est élevée, plus le désordre est important [12].

La figure (III.7) présente La variation de l'entropie S par rapport à la température pour des différentes valeurs de pression.

A des températures très basses, nous montrons que l'entropie S augmente plus rapide avec l'augmentation de la température. Aussi, une augmentation de la valeur de la pression entraîne une diminution de l'entropie S. En fait, à des températures suffisamment basses, les excitations de vibrations proviennent uniquement de vibrations acoustiques; à des températures élevées, elle augmente lentement et devient plus semblable à un comportement sous-linéaire (l'entropie proportionnelle à T^α , $\alpha < 1$).

La valeur calculée de l'entropie à $T = 300$ °K et $P = 0$ GPa est égale à $25 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

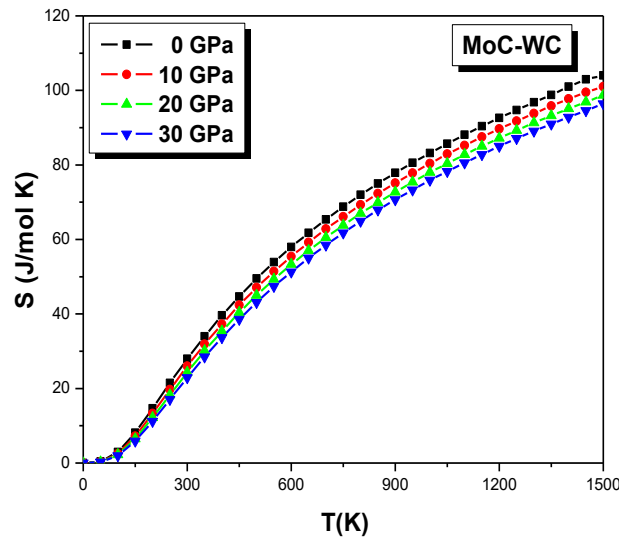


Figure III.7 : La variation de l'entropie S en fonction à la température à différentes pressions.

III.6.2.3. L'effet de la température sur les capacités calorifiques à différentes pressions :

La chaleur spécifique à volume constant C_v est une grandeur fondamentale qui représente la variation de l'énergie d'excitation thermique associée aux vibrations du réseau [13], c'est-à-dire le mouvement de vibration des ions. Le mouvement des électrons libres ne contribue qu'à une petite partie de la chaleur spécifique, qui devient importante à haute température [14]. Aux températures intermédiaires, la dépendance de C_v par rapport à la température est déterminée par les détails des vibrations atomiques, qui peuvent être déterminées expérimentalement.

La figure (III.8) illustre la relation entre la capacité calorifique à volume constant C_v et la température et la pression pour le composé MoC.

On observe que lorsque la température est inférieure à 500 K ($T < 500^\circ\text{K}$), la capacité calorifique C_v dépend fortement de la température et de la pression, et elle augmente avec l'élévation de la température et est proportionnelle à T^3 [15]. À des températures plus élevées, C_v se rapproche de la limite de Dulong-Petit [16] ($C_v \sim 3nR \cong 49.86 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$), indiquant une excitation de tous les modes de phonons par l'énergie thermique à hautes températures. Pour cette gamme de températures ($T > 500 \text{ K}$), l'effet de la pression sur C_v est faible, ce qui conduit à des valeurs très proches de C_v pour différentes valeurs de pression. Pour une température donnée, la capacité calorifique diminue avec l'augmentation de la pression.

La valeur de C_v obtenue à $T = 300 \text{ }^\circ\text{K}$ et $P = 0 \text{ GPa}$ est égale à $38.44 \text{ J. mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$.

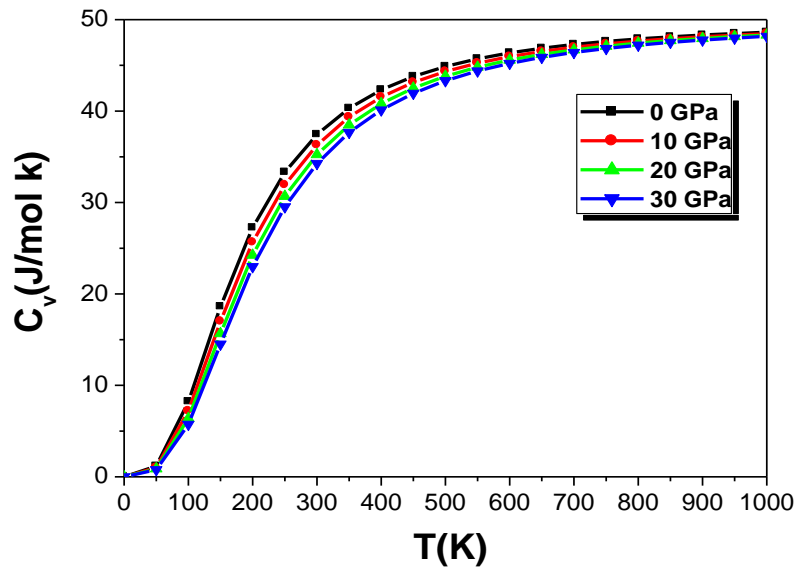


Figure III.8 : La Variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température à différentes pressions.

III.6.2.4. L'effet de la température sur la température de Debye à différentes pressions :

La température de Debye est un autre paramètre thermodynamique fondamental important, qui est directement lié à de nombreuses propriétés physiques des solides, telles que la constante élastique, la température de fusion et la chaleur spécifique. La température de Debye est généralement liée à la force des liaisons chimiques et est proportionnelle à la vitesse du son, qui augmente avec la dureté du matériau.

La figure (III.9) montre la température de Debye du composé MoC dans la structure WC en fonction de la température à différentes pressions. Pour des températures inférieures à $150 \text{ }^\circ\text{K}$, la température de Debye est presque constante, tandis que pour des températures supérieures à $150 \text{ }^\circ\text{K}$, elle diminue linéairement avec l'augmentation de la température.

Pour une température fixe, la température de Debye augmente avec l'augmentation de la pression. La valeur de la température de Debye obtenue à $T = 300 \text{ }^\circ\text{K}$ et $P = 0 \text{ GPa}$ est égales à $745 \text{ }^\circ\text{K}$.

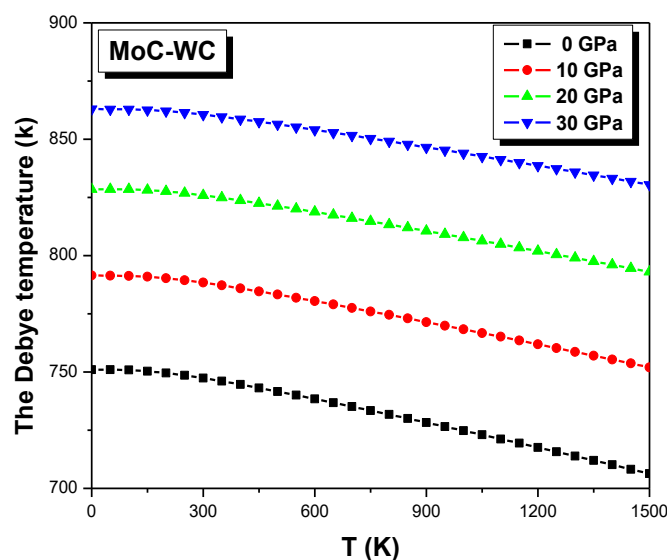


Figure III.9 : La Variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions.

III.6.2.5. L'effet de la température sur la dilatation thermique à différentes pressions :

La dilatation thermique est un paramètre très important pour l'interprétation du comportement thermodynamique et thermoélastique des solides à haute température. La dilatation thermique dans les solides entraîne des changements dans le déplacement des atomes à partir des positions d'équilibre à haute température. Les déplacements dépendent d'un certain nombre de considérations, y compris l'influence frontrière anharmonique sur l'énergie des atomes. Le modèle de Debye, traitant les vibrations du réseau de manière harmonique, est inadéquat pour calculer ce coefficient. Néanmoins, la dilatation thermique dépend des effets anharmoniques. L'introduction de l'approximation quasi-harmonique qui inclue à certain degré des contributions anharmoniques, donne un accès au coefficient de dilatation thermique (T) Dans cette approche, (T) n'est pas purement anharmonique puisqu'il comprend un terme harmonique (BT) et un autre anharmonique (paramètre de Grün Eisen γ) [17]. Dans le modèle de Debye, le coefficient de dilatation thermique évolue de la même manière que la chaleur spécifique.

La figure (III.10) montre la dépendance du coefficient de dilatation thermique (α) en fonction de la température à différentes pressions pour MoC. À une pression donnée, le coefficient de dilatation thermique augmente considérablement en dessous de 500 K en

fonction de la température, mais au-dessus de cette température, α se rapproche progressivement d'une augmentation linéaire avec l'augmentation de la température. En d'autres termes, les températures élevées n'ont pas d'effet significatif sur la dilatation thermique. Ainsi, on peut noter qu'à une température donnée, la dilatation thermique diminue avec l'augmentation de la pression. À basse température, toutes les courbes sont très proches, mais à haute température, des différences entre les courbes deviennent perceptibles.

La valeur calculée du coefficient de dilatation thermique (α) à $T = 300 \text{ °K}$ et $P = 0 \text{ GPa}$ est égale à $1.8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

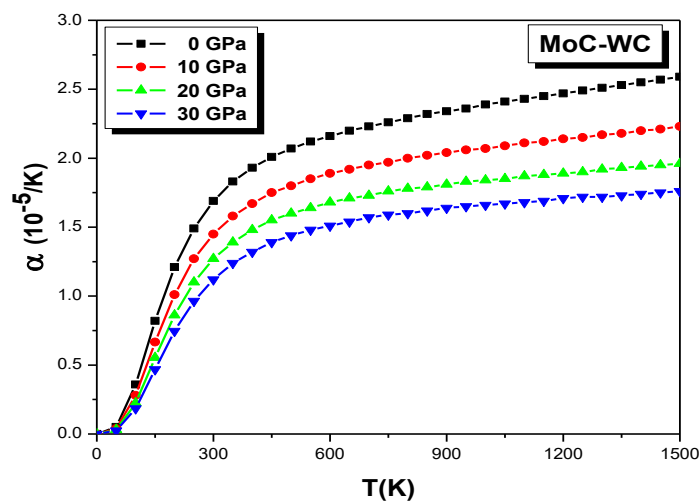


Figure III.10 : La Variation du Coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions.

III.7. Propriétés élastiques à pression nulle :

III.7.1 Calcul des constants élastiques :

Les constants élastiques fournissent des informations sur la rigidité et la stabilité structurelle des matériaux. Ils mesurent la résistance d'un cristal à une contrainte appliquée de l'extérieur. Dans notre travail, nous allons étudier les constants élastiques à pression nulle, puis sous l'effet d'une pression hydrostatique. Il existe cinq constantes élastiques indépendantes ($C_{11}, C_{12}, C_{44}, C_{13}, C_{33}$) pour un système hexagonal [18].

Les calculs sont faits en utilisant le code Abinit basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et aussi la Théorie de Perturbation de la Fonctionnelle de la Densité

(DFPT). On a utilisé les approximations de gradient généralisé pour les énergies d'échange et de corrélation GGA, paramétrées par Perdew, Burke et Ernzerhof [1].

Les constants élastiques du tenseur C_{ij} ont été calculés à partir de deuxièmes dérivés de l'énergie totale par rapport à la déformation η [19,20], qui sont obtenues à partir de la théorie des perturbations comme suit :

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \eta_i \partial \eta_j} \quad (III.5)$$

V_0 est le volume de la maille à une pression nulle.

Le tableau (III.2) résume les résultats de nos calculs des constants élastiques à pression nulle et les compare avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux existants. Pour la phase WC, la constante C_{33} est nettement supérieure à C_{11} , ce qui indique qu'il est plus facile de comprimer dans l'axe "a" que dans l'axe "c". Des constants élastiques plus élevées correspondent à une résistance plus grande du matériau.

Jusqu'ici, à notre connaissance, aucune donnée expérimentale n'a été rapportée pour les constantes élastiques C_{ij} de MoC dans la structure WC. D'ailleurs, Il est également important de noter que les constantes élastiques C_{ij} (GPa) calculées sont en bon accord avec les données théoriques disponibles dans les références [21, 23], où l'écart est de l'ordre de 1.112%.

	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{13} (GPa)	C_{33} (GPa)	C_{44} (GPa)
Notre travail	630.21	213.10	181.88	857.96	262.77
Autres calculs	642 ^a , 576.9 ^b , 618.25 ^c	210 ^a , 241.1 ^b 214.4 ^c	226 ^a , 152.2 ^b 186.1 ^c	847 ^a , 843.9 ^b 850.5 ^c	298 ^a , 251.6 ^b 262.7 ^c

a Ref. [21], b Ref. [22], c Ref. [23]

Tableau III.2 : les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} et C_{44} de MoC à pression nulle pour la structure WC

III.7.2. Propriétés mécaniques :

La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été originellement formulée par Born et Huang [24 ,25], qui ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en une série de puissance (power séries) des contraintes, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constants élastiques, tout en considérant l'énergie positive. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constants élastiques soit positivement définie (critère de Born). Une matrice est positivement définie si ses déterminants d'ordre successifs qui la composent sont tous positifs. La condition de stabilité dynamique ou mécanique d'un réseau implique que la variation d'énergie sous toute petite déformation est positive. Cette condition peut être formulée en termes des constantes élastiques C_{ij} [25].

Pour le système hexagonal compact, les critères de stabilité élastique sont :

$$C_{11} - C_{12} > 0$$

$$C_{44} > 0$$

$$C_{33} > 0$$

$$C_{11} > 0$$

$$C_{11} + C_{12} + C_{33} > 0$$

$$(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0$$

Les valeurs trouvées pour les C_{ij} obéissent à ces conditions, indiquant ainsi la stabilité mécanique de la structure WC pour le composé MoC.

Les constants élastiques sont des paramètres importants pour décrire le comportement mécanique d'un matériau et sont utilisées pour calculer des grandeurs telles que la compressibilité, les modules d'Young et de cisaillement, ainsi que le coefficient de Poisson, qui ont une grande importance dans les applications technologiques. Dans le cas de MoC, Le module de compression \mathbf{B} et le module de cisaillement \mathbf{G} sont calculés en utilisant les approximations de Voigt (V) et de Reuss (R) [26, 27] qui se présentent comme suit :

$$\beta_V = \frac{2}{9} \left[C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{1}{2}C_{33} \right] \quad (\text{III.6})$$

$$\beta_R = \frac{((c_{11}+c_{12})c_{33}-2c_{13}^2)}{c_{11}+c_{12}+2c_{33}-4c_{13}} \quad (\text{III.7})$$

$$G_R = \left(\frac{5}{2}\right) \frac{((c_{11}+c_{12})c_{33}-2c_{13}^2)c_{44}}{3\beta_V c_{44} + ((c_{11}+c_{12})c_{33}-2c_{13}^2)c_{44}} \quad (\text{III.8})$$

$$G_V = \frac{1}{30} [7c_{11} - 5c_{12} - 4c_{13} + 2c_{33} + 12c_{44}] \quad (\text{III.9})$$

Avec :

$$B = \frac{1}{2} (B_V + B_R) \quad (\text{III.10})$$

$$G = \frac{1}{2} (G_V + G_R) \quad (\text{III.11})$$

Le module de Young E et le coefficient de Poisson ν dépendent des valeurs précédemment calculées de B et G , et sont définis par les relations suivantes :

$$\nu = \frac{3\beta - 2G}{2(3\beta + G)} \quad (\text{III.12})$$

$$E = \frac{9\beta G}{3\beta + G} \quad (\text{III.13})$$

La dureté est également une propriété mécanique cruciale des matériaux, qui est associée aux propriétés élasto-plastiques. La dureté Vickers (H_V) peut être déterminée en utilisant l'expression suivante [28] :

$$H_V = 0.92 \left(\frac{G}{B}\right)^{1.137} G^{0.708} \quad (\text{III.14})$$

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau (III.3) :

	B (GPa)	E (GPa)	G (GPa)	ν	G/B	H_V (GPa)
Notre travail	361.23	602.71	246.63	0.22	0.68	29.44
Autres calculs	354 ^a	636 ^a	265 ^a	0.24 ^a	0.75 ^a	34.39 ^a
	359.7 ^b	593.5 ^b	242.2 ^b	0.22 ^b		

a Ref. [29], b Ref. [30]

Tableau III.3 : Le module de compression, module de cisaillement G , module de Young E , coefficient de Poisson ν , rapport β/G et la dureté Vickers pour le composé de MoC dans la phase WC.

Les résultats obtenus sont en bon accord avec les calculs antérieurs et la valeur de module de compression obtenue à partir des constants élastiques sont très proches de celles obtenues à partir de l'ajustement de l'équation d'état EOS (tableau (III.1)). Cela pourrait démontrer la précision et la fiabilité de nos constants élastiques calculés. Nous remarquons l'absence de toutes les données expérimentales du MoC dans la phase WC. La grande valeur du module de compression pour MoC indique une dureté élevée de ce composé. Cette valeur est en accord avec celles obtenues par M. Kavithaa et al. [21] et Yan Wang et al. [29]. Le module de cisaillement G représente la résistance à la déformation plastique qui lié à la flexion des liaisons, dépend de la nature de ces liaisons et diminue en fonction de l'ionité.

Le module de Young (E), qui est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation, habituellement utilisé pour fournir une mesure de la rigidité du solide.

Tous les modules élastiques de compression et de cisaillement sont également élevés, ce qui confirme que ce composé est rigide. Cette information est renforcée par la structure compacte des atomes dans ces structures. Le module de compressibilité B est plus élevé en valeur comparé au module de cisaillement G , par conséquent les matériaux étudiés sont plus résistifs au changement de volume (compression) qu'au changement de forme (cisaillement). De plus, la grande valeur du module de Young E implique une forte rigidité du matériau, qui représente sa capacité à résister à la déformation.

D'après le tableau III.3, il ressort clairement que le coefficient de Poisson est compris entre -1 et 0,5, indiquant que MoC est un solide élastique linéaire stable (stable sous déformation de compression et de traction). Les valeurs de rapport sont d'environ 0,1 pour covalent, 0,25 pour les ioniques, et entre 0,28 et 0,42 pour les matériaux métalliques [30]. Le coefficient de Poisson, en phase WC, est de 0,22. Par conséquent, on peut dire que le matériau est dit covalent à caractère ionique.

La règle empirique de dureté et de fragilité du matériau, calculée à partir du module de compression β , et du module de cisaillement G , si la valeur de G/B est inférieure à 0.57, le matériau est classé comme ductile, et si cette valeur est supérieure à 0.57, il est fragile (cassant) [31], les résultats sont consignés dans le tableau (III.3) présentent un rapport supérieure à 0.57, ceci explique leur fragilité.

D'après le tableau (III.3), la valeur de dureté Vickers de MoC est de 29.44 GPa. On peut en déduire que ce composé a une dureté élevée, mais inférieure à 40 GPa (les matériaux super-durs ont une dureté supérieure à 40 GPa [32]). Ainsi, on peut conclure que MoC n'est pas considéré comme un matériau super-dur.

III.7.3. Effet de la Pression :

Dans cette partie, nous précisons l'évolution des modules d'élasticité sous l'effet d'une forte pression. L'importance de ces modules tient au fait qu'ils décrivent complètement les propriétés élastiques des solides et qu'ils contrôlent les forces qui sont à l'origine des déformations.

III.7.3.1. Effet de la pression sur les C_{ij} :

La variation des constants élastiques en fonction de la pression est représentée dans la figure III.11 pour la structure WC. À partir de cette figure, on constate que les valeurs des constantes C_{ij} augmentent linéairement avec la pression.

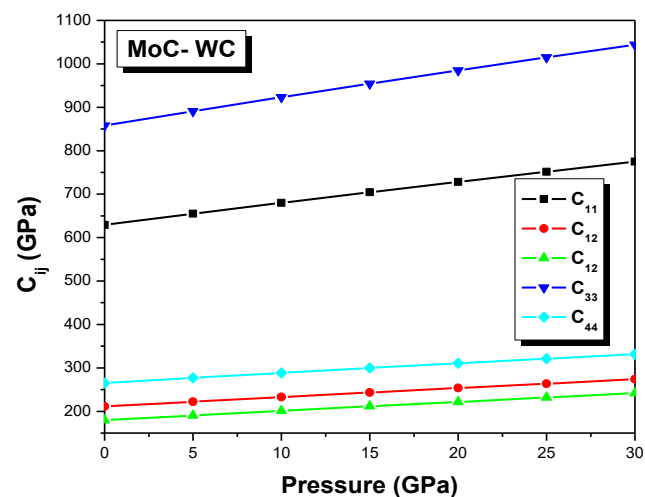


Figure III.11 : La variation des constants élastiques en fonction de la pression.

III.7.3.2. Effet de la pression sur les modules d'élasticité isotropes :

Nous calculons la variation des modules d'élasticité isotrope β_0, G, E et H_v en fonction de la pression hydrostatique. La variation est schématisée sur la figure III.12. On constate une augmentation quasi-linéaire de ces modules avec la pression. Le module de compression β_0 est plus élevé en valeur comparé au module de cisaillement G , Par conséquent

le matériau étudiés est plus résistifs au changement de volume (compression) qu'au changement de forme (cisaillement). Et pour le module de Young nous notons une augmentation en fonction de la pression, ainsi l'augmentation de la rigidité de ce système.

De plus, la dureté Vickers calculée (H_v) augmente avec l'augmentation de pression pour MoC. Cela indique que ce composé devient de plus en plus dur à mesure que la pression augmente, mais il ne peut pas être considéré comme un matériau super-dur.

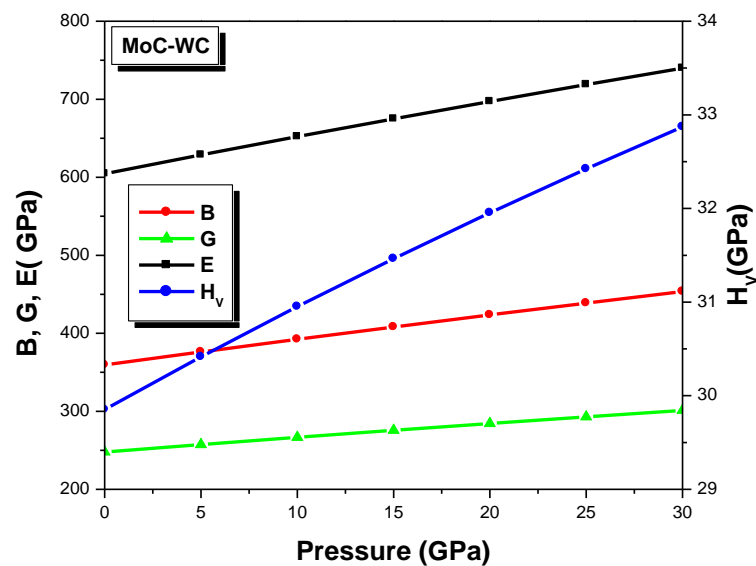


Figure III.12 : variation des modules d'élasticité en fonction de la pression.

Pour mesurer le degré de fragilité et de ductilité et leur dépendance à la pression, les variations de G/B et du coefficient de Poisson (ν) avec la pression hydrostatique sont schématisées sur la Fig.13 pour MoC. On note que lorsque la pression augmente, le coefficient de Poisson augmente également. Il prend une valeur comprise entre 0,21 et 0,23 qui sont compatibles avec le rapport G/B . Leur rapport G/B diminue avec la pression. Il apparaît que la décroissance du rapport G/B avec la pression est quasi-linéaire. Mais en général, on constate que la variation des valeurs du rapport G/B avec la pression pour MoC reste toujours supérieure à 0.57. De plus, nous constatons que MoC pour la phase WC est de nature fragile dans leur plage de pression considérée.

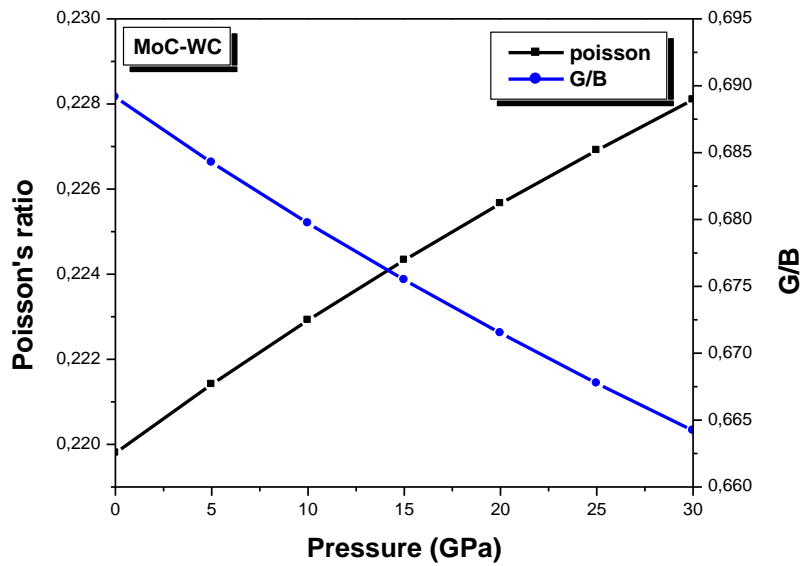


Figure III.13 : Les variations du rapport G/β et le coefficient de poisson en fonction de la pression.

III.7.3.3 Cretères de stabilité mécanique sous pression :

L'étude de la dépendance des constantes élastiques à la pression peut nous donner des informations sur la stabilité mécanique associée à une transition de phase. À partir d'une certaine valeur de pression, un nouvel arrangement atomique devient impératif et une nouvelle structure est plus appropriée que la structure initiale. Pour un système hexagonal, la stabilité mécanique sous pression uniforme est jugée par les conditions suivantes [34] :

$$G = \check{C}_{44} > 0 \quad (\text{III.15})$$

$$G' = \check{C}_{11} - \check{C}_{12} > 0 \quad (\text{III.16})$$

$$K = (\check{C}_{11} + \check{C}_{12})\check{C}_{33} - 2\check{C}_{13}^2 > 0 \quad (\text{III.17})$$

Dans lequel $\check{C}_{\alpha\alpha} = C_{\alpha\alpha} - P$ ($\alpha = 1, 4$), $\check{C}_{12} = C_{12} + P$, $\check{C}_{13} = C_{13} + P$

La figure III.14 représente les trois critères de stabilité en fonction de la pression du matériau MoC dans sa structure WC. Tous les critères de stabilité sont vérifiés pour des pressions comprises entre 0 et 30 GPa, ce qui suggère que le MoC dans cette phase est mécaniquement stable dans la gamme de pression étudiée.

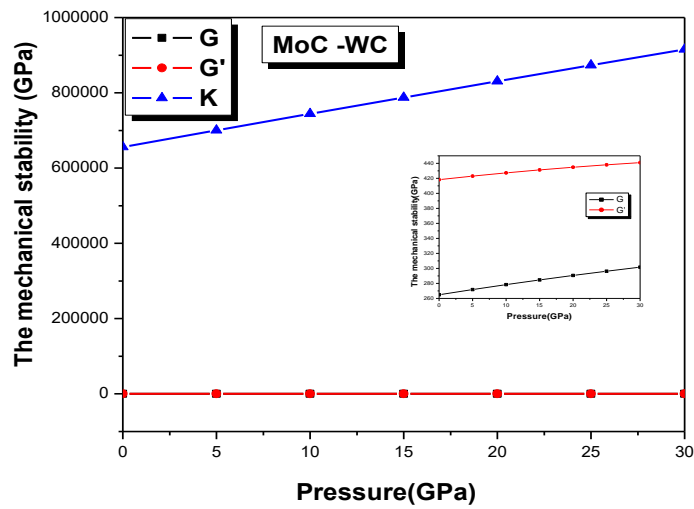


Figure III.14 : Variation des critères de stabilité structurale généralisés en fonction de la pression hydrostatique pour le composé MoC dans la phase WC.

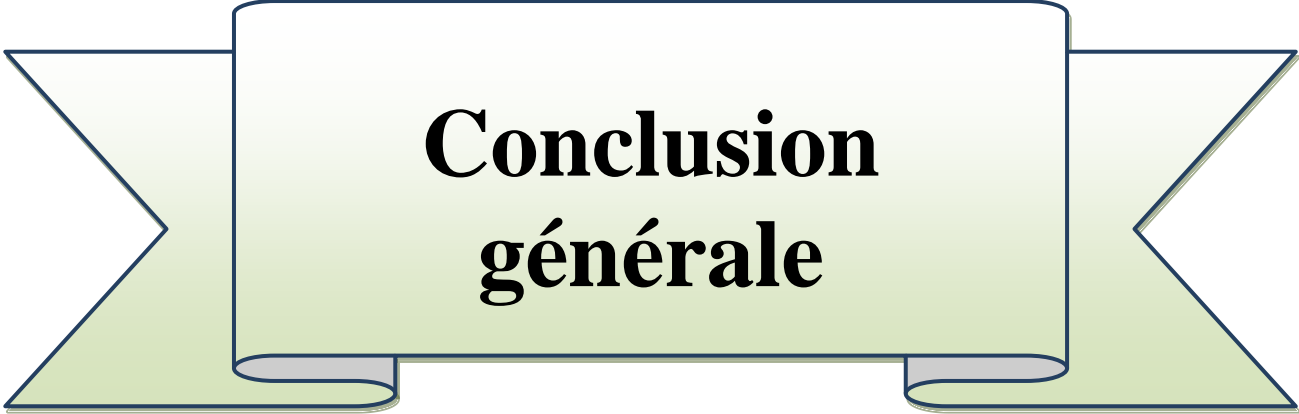
Référence :

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev 136 (1964) 864
- [2] ABINIT: First Principe approach to material and nanosystem properties, Computer Physics communications 180 (2009) 2582.
- [3] M.A. Blanco, E. Francisco, and V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57
- [4] A. A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss, I. P. Ipatova, Academic Press, New York (1971).
- [5] Wentorf R. H, J. Chem. Phys. 26, (1957) 956.
- [6] S. Baroni, S. De Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi, Rev. Mod. Phys. 73 (2001), 515.
- [7] F. D. Monaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, (1944) 5390.
- [8] K. Kuo, G. Hägg, Nature. 170, (1952), 245.
- [9] M. Kavithaa, G. Sudha Priyanga, R. Rajeswarapalanichamy, and K. Iyakutti, Materials Chemistry and Physics. 169 (2016) 71.
- [10] Y.Z. Liu, Y.H. Jiang, J. Feng, and R. Zhou, Physica B .419 (2013) 45
- [11] Frédéric Doumenc. Université Paris VI. Licence de mécanique, Module LA200. 2008/2009.
- [12] C. Baruteau, Introduction à la thermodynamique et à la physique statistique, Livre. Ecole Normale Supérieure de Cachan, (2002).
- [13] Abdessamad. Sekkal, Etude abinitio des propriétés. Physiques et les effets de défaut dans les composés intermétallique a base de terre rare, Thèse de doctorat université Abou Bekr Belkaid- Tlemcen, Physique de la matière condensée et Semi-conducteurs, (2014) 128.
- [14] Bahnes Aicha, Étude de deux méthodes de premier principe appliquées aux Heuslers, Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, (2014) 102.

- [15] Debye, P. Ann. Phys 39 (1912) 789.
- [16] Petit, A. T., Dulong, P. L. Ann. Chim.Phys 10 (1819) 395.
- [17] S.M. Alay-E-Abbas, A. Shaukat, FP-LAPW calculations of structural, electronic and optical properties of alkali metal tellurides: M₂Te [M: li, Na, K and Rb], J. Met. Sci. 46 (2011) 1027.
- [18] J.F. Nye, Oxford University Press, Oxford, 1985.
- [19] S. Saib, N. Bouarissa, P. Rodriguez-Hernandez, A. Munoz, Europ.phys.J. J B73(2011)185.
- [20] S. Saib, N. Bouarissa, P. Rodriguez-Hernandez, A. Munoz, opt. Mater 35(2013)2303.
- [21] M. Kavithaa, G. Sudha Priyanga, R. Rajeswarapalanichamy, and K. Iyakutti, Materials Chemistry and Physics. 169 (2016) 71.
- [22] Y.Z. Liu, Y.H. Jiang, J. Feng, and R. Zhou, Physica B .419 (2013) 45.
- [23] Yan Wang, Yu Zhou, Xiao-Ping Liu, Zhao-Yi Zeng, Cui-E. Hu, and Xiang-Rong Chen, AIP Advances. 10 (2020) 125220.
- [24] M. Born, Proc.Cambridge Philos.Soc 36 (1940) 160.
- [25] M. Born et K. Hunge, Dynamical Theory of CrystalLattices, édité par Clarendon, Oxford (1956)
- [26] Y.J. Tian, B. Xu, and Z.S. Zhao, Int. J. Refract. Met. H. 33 (2012) 93.
- [27] V.L. Solozhenko, E. Gregoryanz, Today. 8 (2005) 44.
- [28] W. Köster, H. Franz, Metall. Rev. 6 (1961) 1.
- [29] Yan Wang, Yu Zhou, Xiao-Ping Liu, Zhao-Yi Zeng, Cui-E. Hu, and Xiang-Rong Chen, AIP Advances. 10 (2020) 125220.
- [30] P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, and O. Eriksson, J. Appl. Phys. 84 (1998) 4891.
- [31] S.F. Pugh, Philos Mag 45 (1954) 823.

[32] M.H. Ledbetter, *American society for metals*, OH, 1963.

[33] W. Voigt, *Handbook of Crystal Physics*, Taubner, Leipzig, 1928.



**Conclusion
générale**

Conclusion générale :

Notre travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, thermodynamiques, élastiques et mécaniques du composé MoC dans la structure WC. Nous avons utilisé un calcul ab initio basé sur la méthode des pseudos potentiels et des ondes planes (PP-PW) en utilisant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les propriétés thermodynamiques ont été explorées à l'aide du programme GIBBS, qui se base sur le modèle quasi-harmonique de Debye.

Dans la première partie consacrée aux propriétés structurales, nous avons calculé le paramètre de maille, le module de compression, sa dérivée première et l'énergie totale de la maille élémentaire du composé MoC à pression nulle. Nous avons constaté un excellent accord entre nos résultats et les résultats théoriques. Ensuite, nous avons étudié l'effet de la pression sur le paramètre de maille. La comparaison des variations relatives du paramètre de maille confirme que la direction a est plus résistante à la déformation que la direction c.

Nous avons également étudié la variation des grandeurs thermodynamiques en fonction de la température (0 – 1000K) à différentes pressions (0 – 30 GPa), telles que le volume, le module de compressibilité, la capacité calorifique à volume constant (C_V), l'entropie (S), la température de Debye et le coefficient d'expansion thermique (α).

En outre, nous avons également calculé les constantes élastiques C_{ij} ainsi que les modules d'élasticité tels que le module de Young et le module de cisaillement G à l'état d'équilibre et sous l'effet de fortes pressions. Afin de mieux comprendre la stabilité de phase, nous avons calculé les critères de stabilité généralisés pour ce composé. Nous avons constaté que le MoC est mécaniquement stable à 0 GPa dans la phase WC. De plus, nous avons également évalué les critères de stabilité généralisés pour ce composé sous différentes pressions. Nous avons découvert que le MoC dans cette phase reste mécaniquement stable dans la plage de pressions étudiée.

En utilisant le rapport G/B et en se basant sur la proposition de Pugh, nous avons démontré que le MoC dans la phase WC présente une nature fragile dans la plage de pression considérée (0 – 30 GPa).

Notre contribution à l'étude de ce composé marque le début d'une exploration approfondie de ses caractéristiques. Nos perspectives futures incluent l'étude des propriétés

électroniques et optiques, ainsi que l'investigation d'autres matériaux appartenant à la famille des carbures de métaux de transition, qui se révèlent très prometteurs.

Abstract:

In this work, we have studied the structural, thermodynamic, elastic and mechanical properties of the MoC compound in the WC phase. have been investigated by employing first principles methods, using the plane wave pseudo potential calculations (PP-PW) implemented in the Abinit package within density functional theory DFT and the generalized gradient approximation (GGA). The thermodynamic properties have been explored using the GIBBS program, which is based on the quasi-harmonic model of Debye.

We calculated the structural properties such as the lattice constant, bulk modulus and its derivative, thermodynamic properties such as the entropy and the thermal capacity, as well as the properties elastic such as elastic constants, module of cisaillement, Poisson coefficient and Young module for the MoC compound under the normal pressure and under hydrostatic one. The results of our simulations have been interpreted and compared to the theoretical and experimental results available.

Keywords: DFT, DFPT, Elastic Constant, Thermodynamic, transition metals.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, thermodynamiques, élastiques et mécaniques du composé MoC dans la phase WC. Les calculs ont été effectués par la méthode de calcul des ondes planes (PP-PW) implémentée dans le code Abinit qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé également l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). Ainsi, nous avons utilisé la Théorie de Perturbation de la Fonctionnelle de la Densité (DFPT) pour le calcul des constantes élastiques. Les propriétés thermodynamiques ont été explorées à l'aide du programme GIBBS, qui se base sur le modèle quasi-harmonique de Debye.

Nous avons calculé les propriétés structurales telles que le paramètre de maille, le module de rigidité et sa dérivée, les propriétés thermodynamiques telles que le paramètre de maille, le module de rigidité, l'entropie et la capacité thermique, ainsi que les propriétés élastiques et mécaniques telles que les constantes élastiques, le module de cisaillement, le coefficient de Poisson et le module de Young pour le composé MoC à la pression normale et sous pression hydrostatique. Les résultats de nos simulations ont été interprétés et comparés aux résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

Mots clés : DFT, DFPT, constantes élastiques, thermodynamiques, les métaux de transition.

ملخص:

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والترموديناميكية والمرونية والميكانيكية لمركب MoC في البنية WC، هذه الحسابات تمت باستخدام برنامج Abinit. إن جميع هذه الحسابات تستند على تقريب التدرج المعمم (GGA) المرتبط بنظرية الكثافة الإلكترونية DFT، أيضا استعملنا نظرية تابع الكثافة المثار (DFPT) لحساب ثوابت المرونة كما تم حساب الخصائص الترموديناميكية باستخدام برنامج GIBBS الذي يعتمد على نموذج ديبياي شبه التوافقي.

لقد قمنا بحساب الخصائص البنيوية مثل ثوابت الشبكة ومعامل الصلابة ومشتقه، بالنسبة للخصائص الترموديناميكية تم حساب ثابت الشبكة وثابت المرونة بدلالة درجة الحرارة وكذلك الاونتروبي والسعة الحرارية. ومن ثم قمنا بحساب الخصائص المرونية والميكانيكية مثل ثوابت المرونة ومعامل القص ومعامل بواسون ومعامل يونغ لمركب MoC وذلك تحت الضغط العادي وتحت الضغط. ولقد تم تفسير النتائج المتحصل عليها ومقارنتها بالنتائج التجريبية والنظرية المتوفرة.

الكلمات المفتاحية: DFT، DFPT، معاملات المرونة، الترموديناميك، المعادن الانتقالية.