

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

ZIDI YUCEF

Spécialité : Physique

Option : Matériaux et Développement durable

Intitulée

Propriétés structurale et électronique de l'alliage ternaire $Zn_xNb_{1-x}C$

Soutenue le / / 2018

Devant le jury composé de :

Président : Mr. BOUHAFS Bachir

Prof. (UDL, Sidi Bel Abbès)

Examineurs :

Mr BOUADJMI Bouabdelah

MCA (U. de Mstaganem)

Mr BENSTALI Wissam

MCA (U. de Mstaganem)

Directeur de thèse : Mr. ABBAR Boucif

Prof. (UDL, Sidi Bel Abbès)

Remerciement

On dit souvent que le trajet est aussi important que la destination, ces derniers jours de maîtrise nous ont permis de bien comprendre la signification de cette phrase.

Ce parcours, en effet, ne s'est pas fait sans Allah le tout puissant de nous avoir donné la force et la volonté pour finaliser ce travail,

Nos sincères gratitude pour mon encadreur, Mr, Abbar Boucif dont la disponibilité et les conseils, les encouragements et le soutien qu'il nous a manifesté et ne nous a jamais fait défaut. Merci profondément.

Nos vifs remerciements vont à nos chers parents, de tous les sacrifices qu'ils ont consentis pour nous permettre de suivre nos études dans les meilleures conditions possibles et n'avoir jamais cessé de nous soutenir et de nous encourager tout au long de nos années d'étude,

Enfin, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à nos amis qui nous ont toujours soutenues et à tout ce qui participe de réaliser ce mémoire. Ainsi que l'ensemble des enseignants qui ont contribué à notre formation.

*D*édicace

Je dédie ce modeste travail aux deux êtres qui

Me sont les plus chères au monde : mon père et

Ma mère, que dieu me les garde pour toujours

(inchallah).

À mes chères frères et sœurs, ma nièce

À ma famille

À mes amis

Et à tous ceux que je connais de près ou de loin.

youcef

Liste des figures

Figure I.2 : Division d'une cellule unité en une région « muffin tin » et en une région interstitielle I.....	12
Figure I.2 : Structure du code Wien2k.....	20
Figure II-1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le NbC.....	24
Figure II-2: Courbes de DOS totale et partielle pour NbC calculées par la GGA.....	26
Figure II -3: Courbes de DOS totale et partielle pour NbC calculées par la GGA+U.....	27
Figure II-4: La densité de charge du NbC calculée par la GGA.....	28
Figure II-5: Energie totale en fonction du volume pour le ZnC.....	33
Figure II-6: Courbes de DOS totale et partielle pour ZnC calculé par la GGA.....	34
Figure II-7: Courbes de DOS totale et partielle pour ZnC calculé par la GGA.....	35
Figure II-8: La densité de charge du ZnC calculé par la GGA.....	36
Figure II-9: L'énergie libre de Gibbs de l'alliage $Zn_xNb_{1-x}C$ en fonction de x calculée par la GGA.....	40
Figure II-10: Energie totale en fonction du volume pour l'alliage $Nb_{0.75}Zn_{0.25}C$	41
Figure II-11: Energie totale en fonction du volume pour l'alliage $Nb_{0.50}Zn_{0.50}C$	42
Figure II-12: Energie totale en fonction du volume pour l'alliage $Nb_{0.25}Zn_{0.75}C$	43
Figure II-13: L'évolution du paramètre de réseau en fonction de x pour l'alliage $Zn_xNb_{1-x}C$	45
Figure II -14: Densité d'�tats totale DOS et partielle PDOS de l'alliage $Nb_{0.75}Zn_{0.25}C$	49
Figure II-15: Densité d'�tats totale DOS et partielle PDOS de l'alliage $Nb_{0.50}Zn_{0.50}C$	50
Figure II-16: Densité d'�tats totale DOS et partielle PDOS de l'alliage $Nb_{0.25}Zn_{0.75}C$	51
Figure II-17: Densité d'�tats totale DOS et partielle PDOS du NbC calculé par GGA+U.....	52
Figure II-18: Densité d'�tats totale DOS et partielle PDOS de l'alliage $Nb_{0.75}Zn_{0.25}C$ calculé par GGA+U.....	53
Figure II-19: Densité d'�tats totale DOS et partielle PDOS de l'alliage $Nb_{0.5}Zn_{0.5}C$ calculé par la GGA+U.....	54

<i>Figure II-20:Densité d'états totale DOS et partielle PDOS de l'alliage $Nb_{0.25}Zn_{0.75}$ C calculé par la GGA+U.....</i>	55
<i>Figure II -21: Densité d'états totale DOS et partielle PDOS du ZnC calculé par la GGA+U.....</i>	56
<i>Figure II-22:Densité de charge électronique de l'alliage $Zn_{0.25}Nb_{0.75}C$ calculé par la GGA.....</i>	58
<i>Figure II-23:Densité de charge électronique de l'alliage $Zn_{0.5}Nb_{0.5}C$ calculé par la GGA.....</i>	59
<i>Figure II-24:Densité de charge électronique de l'alliage $Zn_{0.75}Nb_{0.25}C$ calculé par la GGA.....</i>	60
<i>Figure II-25:Les constantes élastiques C_{11}, C_{12}, C_{44}pour l'alliage $Zn_xNb_{1-x}C$ en fonction de la fraction atomique x obtenues par la GGA.....</i>	63
<i>Figure II-26:Schéma de la fragilité et la ductilité pour les alliages $Zn_xNb_{1-x}C$.....</i>	67
<i>Figure II-27:Les constantes élastiques C_{11}, C_{12}, C_{44}pour l'alliage $Zn_xNb_{1-x}C$ en fonction de la fraction atomique x de Zn, obtenues par GGA sous effet de pression.....</i>	69

Liste des tableaux

Tableau II-1 : Les paramètres de maille a_0 (Å), bulkmodulus B_0 (GPa) pour l'élément binaire NbC calculé par GGA et GGA+U.....	23
Tableau II-2 : les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} (en GPa, le Bulk module B, le module de Young E, Le module de cisaillement G (en GPa), le facteur d'anisotropie A et la pression de Cauchy calculés pour binaire NbC.....	29
Tableau II-3 : Les paramètres de maille a (Å), bulkmodulus B_0 (GPa) pour le binaire ZnC calculé par GGA et GGA+U.....	30
Tableau II-4 : les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} (en GPa, le Bulk module B, le module de Young E, Le module de cisaillement G (en GPa), le facteur d'anisotropie A et la pression de Cauchy calculés pour binaire ZnC.....	32
Tableau II-5 : les positions atomiques utilisés dans le calcul des propriétés de l'alliage ternaire $Zn_xNb_{1-x}C$ ($x = 0,25, 0,50$ et $0,75$).....	38
Tableau II-6: Les paramètres de maille a (Å), bulkmodulus B_0 (GPa) et enthalpie de mixage H_{mix} (meV/atom) pour l'alliage $Zn_xNb_{1-x}C$ calculés par GGA and GGA+ U($U=0.14$).....	46
Tableau II-7: les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} (en GPa, le Bulk module B, le module de Young E, Le module de cisaillement G (en GPa), le facteur d'anisotropie A et la pression de Cauchy calculés pour des alliages $Zn_xNb_{1-x}C$	62
Tableau II-8: La pression de Cauchy, les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} (en GPa), le Bulk module B, le module de cisaillement G (en GPa), le module de Young E et le facteur d'anisotropie A, calculée pour des alliages $Zn_5Nb_{0.5}C$ sous effet de pression.....	68

Table des matières	
Introduction Générale	1

Chapitre I :Methode de calcul

Théorie de la fonctionnelle de la densité

<i>I.1 Introduction</i>	4
<i>I.2 L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin</i>	4
<i>I.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer</i>	6
<i>I.2.2 Méthodes Hartree-Fock (HF)</i>	6
<i>I.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</i>	7
<i>I.3.1 Introduction</i>	7
<i>I.3.3 Le théorème de Hohenberg-Kohn</i>	7
<i>I.4 les équations de Kohn-Sham</i>	8
<i>I.4.1 Description de l'approche KohnSham</i>	9
<i>I.4.2 Approximation de la densité locale (LDA)</i>	9
<i>I.4.3 Approximations de gradient généralisé (GGA)</i>	10

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode des ondes planes augmenté(APW)

<i>II.2.La méthode APW</i>	12
<i>II.3.La méthode lAPW+LO</i>	15
<i>II.4.la méthode lAPW/ APW+LO</i>	17
<i>II.5. La méthode FP-LAPW</i>	18
<i>II.6.1 Wien2k</i>	18
<i>II.6.1 l'initialisation</i>	19
<i>II.6.2cycle self consistant SCF</i>	19
Biographie	21

Chapitre II Résultats et discussion

<i>II.1 Introduction</i>	22
<i>II.2 Le niobium du carbide NbC</i>	22
<i>II.2.1 Propriétés structurales</i>	23
<i>II.2.2 Propriétés électroniques</i>	25
<i>II.2.2.1 Densité d'états</i>	25
<i>II.2.3.2 Densité de charge électronique</i>	25
<i>II.2.2.2 Propriétés élastiques</i>	29
<i>II.3 Le Zinc de carbure ZnC</i>	30
<i>II.3.1 Propriétés structurales</i>	30
<i>II.3.1 Propriétés électroniques</i>	31
<i>II.3.1.1 Densité d'états électronique</i>	31
<i>II.3.1.2 Densité De charge électronique</i>	31
<i>II.3.2 Propriétés élastiques</i>	31
II.4 $Zn_xNb_{1-x}C$	
<i>II.4.1. INTRODUCTION</i>	37
<i>II.4.2 Stabilité de phase et analyse des propriétés structurales</i>	37
<i>II.4.2 Propriétés électroniques</i>	47
<i>II.4.2.1 Densité d'états électronique</i>	47
<i>II.4.2.2 Densité de charge électronique</i>	48
<i>II.4.3 Propriétés élastiques</i>	57
<i>II.5. Effet de pression sur la propriété élastique</i>	65
<i>II.6. conclusion</i>	70
Bibliographie	71
Conclusion générale	73

Introduction générale

Introduction générale :

Aujourd'hui, la physique de la matière condensée et la science des matériaux sont considérées comme le nerf de la vie moderne, et ont des liens étroits avec les industries avancées et la technologie, la physique dans ses diverses applications conduit au développement des sociétés et mènent à la progression social et culturel de l'humanité.

Pour intégrer les matériaux dans notre vie quotidienne, il faut garantir que ces matériaux répondent aux exigences en termes de performance spécifique, de longévité, de solidité et de capacité de s'adapter à l'environnement. Cette capacité nécessite la compréhension des propriétés physiques, chimiques, magnétiques, mécaniques et thermiques d'un matériau. Cette compréhension repose sur l'idée de savoir sa structure et sa stabilité de phases.

Les carbures des métaux de transition XN (où $X=Ti, Zr, Hf, Nb, Ta \dots$) présentent un point de fusion élevé, une conductivité électrique élevée, de bonnes propriétés mécaniques et une bonne résistance chimique. Grâce à leurs propriétés uniques, ces matériaux ont été utilisés dans des conditions extrêmes telles que les moteurs à turbine et aéronefs spatiaux. Des études ont montré que la liaison dans ces composés implique des contributions simultanées de liaison métallique, covalente et ionique. Le carbure de niobium (NbC) est un matériau particulièrement apprécié dans les aciers microalliés en raison de sa très faible solubilité dans l'austénite (la plus faible solubilité dans tous les carbures métalliques). De plus, NbC présente une température de fusion extrêmement élevée (3700 K). Cela fait de NbC le choix de la température extrême. Il est à noter que NbC a même été utilisé comme revêtement réfractaire dans les réacteurs nucléaires. De plus, NbC montre des propriétés supraconductrices avec une température de transition de 6-8 K. Pour de nombreuses applications, le revêtement NbC en couches minces est nécessaire. Cependant, le point de fusion élevé de Nb (2751 K) rend très difficile la synthèse des matériaux NbC.

L'amélioration des matériaux est un enjeu important dans le domaine d'industrie, l'addition d'un deuxième élément de métal de transition appartenant au même groupe forme habituellement un alliage ternaire. Ces alliages ternaires ont un grand nombre de propriétés telles que la durabilité, la température de fusion et la résistance à la corrosion. Quelques exemples de solutions solides ternaires sont: TiZrC, NbTiC, TiVC, TiTaC

Introduction générale

Les carbures de métaux de transition et leur composé présentent une dureté très élevée, ainsi ils possèdent une bonne résistance à la corrosion, et ils sont utilisés comme revêtement. Pour la conception de nouveaux matériaux avec de telles propriétés mécaniques, des calculs théoriques peuvent être réalisés sur les propriétés élastiques qui peuvent nous offrir des données microscopiques nécessaires pour concevoir et améliorer des matériaux avec des propriétés désirées.

Dans la physique, les méthodes de simulation ont connu un essor impressionnant dans la mise en œuvre d'expériences complexes et différentes pour l'obtention des informations et des conclusions pour des situations critiques, et prédire le comportement des matériaux dans des rares circonstances. Parmi ces méthodes les méthodes ab-initio qui constituent aujourd'hui un outil essentiel pour le calcul des différentes propriétés des systèmes les plus complexes, elles peuvent parfois remplacer des expériences coûteuses voire inaccessibles aux laboratoires. Ces méthodes de calcul alternatives, qui exploitent l'outil informatique, sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) qui a réalisé des succès remarquables dans les dernières années pour décrire les propriétés des matériaux, tel que les propriétés structurales, électroniques, élastiques,

Le présent mémoire a pour but d'investir théoriquement les propriétés structurales, électroniques et élastiques des carbure de métaux de transition ZnC, NbC et leurs alliages en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*).

La première partie est consacrée aux méthodes théoriques utilisées dans ce travail. Elle présente les difficultés retrouvées pour résoudre l'équation de Schrödinger pour un système à plusieurs particules puis on décrit les méthodes qui ont été développées pour résoudre cette équation où se distinguent les équations de Kohn-Sham qui ont ouvert la porte à la théorie de fonctionnelle de densité électronique (*DFT*). On donne un aperçu sur les approximations employées pour traiter les potentiels d'échange et de corrélation telle que la densité locale (*LDA*) et le gradient généralisé (*GGA*). Ensuite on expose la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*FP-LAPW*) avec laquelle notre travail a été réalisé. Enfin, on termine par les définitions théoriques des constantes élastiques.

Dans la deuxième partie, on interprète les résultats obtenus pour les métaux de transition binaire NbC, ZnC et leurs alliages en faisant le lien entre les propriétés mécaniques et la

Introduction générale

structure électronique. Ainsi on fait une comparaison avec d'autres résultats réalisés théoriquement ou expérimentalement disponibles dans la littérature.

Finalement, ce mémoire se termine par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

METHODE DE CALCUL

I.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité :

I.1.1 Introduction :

En physique classique, une particule est décrite par sa position $r(t)$. L'évolution de sa position (la trajectoire de la particule) est donnée par l'équation de Newton. En physique quantique, l'équation de Schrödinger est le point de départ de toutes les études quantitatives du système quantique des cristaux, elle qualifie le système à plusieurs noyaux et électrons pour décrire des propriétés assez variées que ce soit dans la physique, la chimie, la biologie, etc... Cette équation conçue par Erwin Schrödinger en 1925 s'écrit ainsi:

$$H\Psi = E\Psi \quad (I-1)$$

Où:

E: l'énergie totale du système

Ψ : Sa fonction d'onde (fonction propre)

H : est l'opérateur d'Hamilton total qui décrit les forces électrostatiques d'interaction, répulsion ou attraction pour un système composé des N électrons et des A noyaux atomiques, et qui s'écrit :

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{ne} \quad (I-2)$$

Où:

1. $T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2$: est l'opérateur énergie cinétique des électrons
2. $T_n = -\frac{\hbar^2}{2m_n} \sum_{i=1}^{N_n} \nabla_i^2$: est l'opérateur énergie cinétique des noyaux.
3. $V_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}}$: est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.
4. $V_{nn} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^{N_n} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}}$: est l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

5. $V_{ne} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_j^N \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}, R_j}$: est l'énergie potentielle d'attraction noyaux- électrons.

L'expression de l'opérateur total peut s'exprimer d'une façon simple :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2m_n} \sum_{i=1}^{N_n} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \langle j} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \langle j} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_j^N \frac{Z_j}{r_{ij}, R_j} \quad (\text{I-3})$$

Avec e la charge élémentaire en Coulomb et Z_i et Z_j sont les numéros atomiques des noyaux i et j et r_{i,R_j} est la distance entre un électron i et un noyau j , r_{ij} la distance entre deux électrons i et j et R_{ij} la distance entre deux noyaux i et j et ϵ_0 est la permittivité du vide en F/m.

Pour simplifier l'Hamiltonien, il est plus pratique de travailler avec des unités atomiques qu'avec des unités du système international (SI).

$$1 \text{ Rydberg} = 13.605814 \text{ eV} = 1/2 \text{ Hartree}$$

$$E_0 = 4,359.10^{-18} \text{ J} = 1 \text{ ua} = 1 \text{ Hartree}$$

$$1 \text{ Bohr} = 0.529177 \text{ \AA} = 1 \text{ ua}$$

L'Hamiltonien s'écrit sous la forme suivante:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_n} \nabla_i^2 + \sum_{i \langle j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i \langle j} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} - \sum_i^N \sum_j^N \frac{Z_j}{r_{ij}, R_j} \quad (\text{I-4})$$

La résolution de l'équation de Schrödinger nous permet d'accéder aux propriétés physiques, chimiques et l'énergie interne d'un système qui contient un grand nombre de particules se trouvant en interaction. Mais cette équation de Schrödinger reste une tâche impossible à résoudre analytiquement vu le nombre d'interactions impliquées dans ce type de problèmes. De nombreuses solutions ont été présentées et qui ont pour but de résoudre cette équation.

En premier lieu, on trouve des approximations fondamentales. L'une de la première approximation c'est l'approximation, dite *adiabatique*, de Born-Oppenheimer [1].

I.1.2. APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER:

L'approximation de Born–Oppenheimer [1], est basée sur le fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 1836 fois). Par conséquent, le déplacement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons. Donc, on peut, théoriquement, négliger le mouvement des noyaux par rapport aux électrons. Cela permet de découpler le mouvement des noyaux et des électrons, c'est-à-dire lors de la résolution de l'équation de Schrödinger, les noyaux sont figés, ce qui permet de la simplifier. L'équation (I-1) devient :

$$(T_e + V_{n-e} + V_{e-e})\Psi_n(R)\Psi_e(r) = E\Psi_n(R)\Psi_e(r) \quad (I-5)$$

Où

Ψ_n est la fonction d'onde nucléaire et Ψ_e est la fonction d'onde électronique. Cette dernière équation ne peut pas être résolue par des méthodes mathématiques bien connues, car elle représente toujours un problème à N_e particules (électrons), donc, il faut faire recours aux méthodes supplémentaires dites méthode de Hartree-Fock.

I.1.3 Méthodes Hartree-Fock (HF):

La méthode de Hartree est l'introduction à la solution du système qui contient un très grand nombre de particules qui a été établi en 1928, en décrivant la fonction d'onde électronique comme le produit des fonctions d'ondes mono-électroniques. Ce qui permet de considérer que chaque particule se meut sous l'influence d'un champ moyen produit par toutes les autres particules. Mais, la méthode Hartree par construction est fautive, car la fonction d'onde totale n'est pas antisymétrique. En 1930 Fock [2] a amélioré la méthode de Hartree en prenant en compte le principe de l'exclusion de Pauli, ce qui conduit à écrire la fonction d'onde électronique sous la forme d'un déterminant de Slater.

En chimie quantique, cette méthode conduit à de bons résultats, mais elle reste toujours moins adaptée à résoudre le problème d'un système complexe tel que les solides. Cependant, il existe l'une des méthodes alternatives, les plus utilisées dans les calculs quantiques à divers systèmes et moins coûteuses qui est la *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité* (DFT).

I.1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

I.1.4.1 INTRODUCTION:

La théorie fonctionnelle de la densité est une méthode de calcul utilisée en chimie quantique et aussi bien en physique de la matière. Elle permet de déterminer des propriétés électroniques d'un solide cristallin. Elle est basée sur l'idée que toutes les propriétés d'état du système de particules interagissent les unes avec les autres en termes de densité électronique. Historiquement, elle tire ses origines du modèle de Thomas [3] et Fermi [4]. Cependant, la théorie de la densité fonctionnelle a été établie réellement avec l'avènement des théories de Hohenberg et Kohn en 1964 [5] et Kohn et Sham en 1965 [6].

I.1.4.2 THEOREMES DE HOHENBERG-KOHN:

À la fin des années 1930, Thomas et Fermi ont proposé la *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité* (DFT) pour résoudre ce problème de N Corp. Plus tard En 1964, les recherches de Hohenberg et Kohn [5] ont mené à reformuler la *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité* (DFT) en développant une approche précise qui a permis de l'optimiser et l'améliorer. Cette approche s'applique à tout système de particules en interaction se déplaçant dans un potentiel externe basée sur deux des théories de base.

Premier Théorème : « Pour tout dispositif de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$, le potentiel $V_{ext}(r)$ est seulement déterminé, à une constante additive près, par la densité $n(r)$ de la particule dans son état essentiel. »

Donc l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la densité :

$$\begin{aligned} E &= \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | T_e + V_{ee} + V_{ne} | \psi \rangle \\ E &= \langle \psi | T_e + V_{ee} | \psi \rangle + \int n(r) V_{ne} dr \\ E &= \int V_{ext}(r)n(r)dr + F[n] \end{aligned} \quad (I-6)$$

Où :

$$V_{\text{ext}}=V_{\text{ne}}$$

$F[n]$: l'énergie des opérateurs

Second Théorème: « Il existe une fonctionnelle universelle $E[n]$ exprimant l'énergie selon la densité électronique $n(r)$, valide pour tout potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$. Pour chaque $V_{\text{ext}}(r)$ spécifique, l'énergie de l'état essentiel du dispositif est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité $n(r)$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $n_0(r)$ de l'état essentiel. »

$$E[n] = \min (\int V_{\text{ext}}(r)n'(r)dr + F[n']) \quad (\text{I-7})$$

I.1.4.3 Les équations de Kohn et Sham :

En 1965, Kohn et Sham [6] ont mis au point une méthode pratique pour effectuer ce calcul de manière approximative. L'idée c'est de créer un système fictif non-interactif, de telle sorte que sa densité soit la même que celle des électrons en interaction. Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $F[\rho(r)]$ pour le système interactif est exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + V_{\text{ext}}[\rho(r)] + E_{\text{H}}[\rho(r)] + E_{\text{xc}}[\rho(r)] \quad (\text{I-8})$$

Où :

$T_0[\rho(r)]$: l'énergie cinétique.

$V_{\text{ext}}[\rho(r)]$: l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

$E_{\text{H}}[\rho(r)]$: l'énergie de Hartree .

$E_{xc}[\rho(r)]$: l'énergie d'échange-corrélation .

Pour obtenir les fonctions d'ondes φ il faut résoudre l'équation de Schrödinger avec un potentiel effectif.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i + V_{ext}(r) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (I.9)$$

Avec ; $V_{eff} = V_H + V_{ext} + V_{xc}$

Et : $V_{ext} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$ (I.10)

La méthode de Kohn-Sham est parfaitement précise mais la fonction $E_{xc}[\rho]$ est inconnue. Pour que la DFT soit applicable, nous avons besoin d'une approximation pour approximer le terme d'échange et de corrélation. La recherche de la meilleure approximation possible de $E_{xc}[\rho]$ est un champ de recherche important. Historiquement, les premiers résultats concluants pour augmenter la description du potentiel ont été fournis par l'approximation de densité locale (LDA). De nouvelles fonctionnalités ont émergé. Ce sont les fonctionnalités GGA qui prennent en compte la non-homogénéité de la densité électronique en injectant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité.

1.1.5.1 L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de densité locale (LDA) est l'une des premières de toute fonctionnelle proposée pour approximer le terme de l'énergie d'échange et corrélation. Ce modèle est fondé sur l'idée d'un gaz d'électrons uniforme. C'est un système dans lequel les électrons se déplacent sur une distribution de charge de fond positive de sorte que l'ensemble total soit neutre [7].

L'idée principale de LDA est l'hypothèse qui consiste à prendre la fonctionnelle énergie d'échange et corrélation E_{XC} sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (I.11)$$

Où :

ϵ_{xc} Est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz électronique uniforme de densité $\rho(r)$. Cette énergie par électron est pondérée par la probabilité $\rho(r)$ qu'il y ait un électron à cette position. Cette énergie ϵ_{xc} comporte deux composantes :

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x(\rho(r)) + \epsilon_c(\rho(r)) \quad (\text{I.12})$$

ϵ_x Représente l'énergie d'échange d'un gaz homogène d'un électron d'une densité particulière qui a été formulée par Slater et Dirac [8], à la fin des années 1920.

$$\epsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{I.13})$$

Pour la partie de l'énergie de corrélation, aucune expression n'a été délivrée. Cependant Ceperly et Adler [9], dans les années 1980, sont arrivés à déterminer le terme d'énergie de corrélation, grâce à des simulations numériques de Monte-Carlo quantiques.

En général, il s'est avéré que l'exactitude de LDA pour l'énergie de corrélation est surestimée. Tandis que, l'énergie d'échange est sous-estimée. L'expérience a montré que LDA est limitée pour décrire avec précision les données énergétiques telles que l'énergie de dissociation, l'énergie d'ionisation des atomes, des molécules et l'énergie cohésive. Pour toutes ces raisons, le gradient de la densité électronique a été intégré pour pallier les lacunes de l'approximation de densité locale (LDA) conduisant à l'émergence d'une autre approximation qui est l'approximation du gradient généralisé (GGA).

1.1.5.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation de gradient généralisée (GGA) a été proposée pour contourner le défaut de LDA, c'était la première étape pour aller au-delà de LDA. Afin de se rendre compte de la non-homogénéité de la densité électronique, elle prend en considération non seulement la densité $\rho(r)$ à un point particulier (r), mais pour compléter la densité avec des informations sur le gradient de densité de charge, $\Delta \rho(r)$. Nous écrivons l'énergie d'échange-corrélation sous la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[n(r)] = \varepsilon_{xc}^{LDA}[n(r)] + \Delta\varepsilon_{xc}[n(r), \nabla n(r)] \quad (\text{I.14})$$

Au milieu des années 1990, plusieurs paramétrisations utilisées pour la GGA ont été proposées. Parmi lesquelles ressortent celles de Perdew et Wang [10] et Perdew [11].

Les approximations GGA ont rendu la DFT un élément important de la chimie quantique. Elles ont minimisé les erreurs de LDA des données énergétiques telles que l'énergie d'atomisation.

Dans le cas des matériaux, tels que les composés des terres rares et les oxydes de métaux de transition, les approximations LDA et GGA atteignent leurs limites lorsqu'il s'agit de traiter des systèmes dont les interactions sont fortes et les électrons sont plutôt localisés. Elles ne parviennent pas à représenter parfaitement l'approche fonctionnelle. Des approches alternatives ont été élaborées pour résoudre le problème de ces effets considérés comme physiquement importants [8], elles consistent à ajouter un terme localisé de type Hubbard [12], à la fonction de densité LDA ou GGA. Ces approches sont LDA+U [13] et GGA+U [14], d'où le terme U sépare les électrons d ou f localisés.

I.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

I.2.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Afin de résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron pour décrire la structure électronique, Slater [15] proposa en 1937 une méthode très utile basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité, c'était les fonctions d'ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave). L'idée de la méthode APW est de découpler la cellule unitaire en deux régions différentes, représentée sur la figure I.1 :

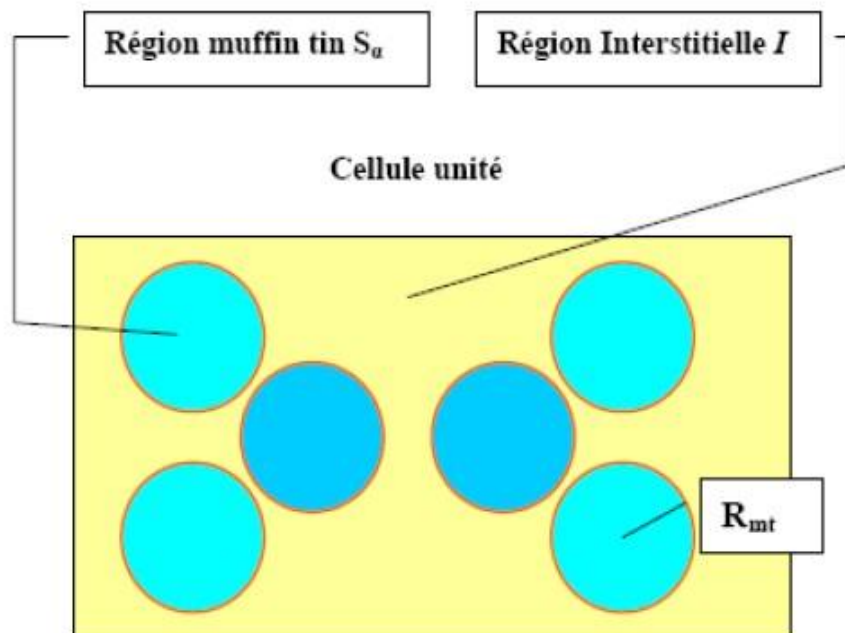


Figure I.1 : Division d'une cellule unitaire en une région « muffin tin » et en une région interstitielle.

La première région comprend des sphères centrées non chevauchées appelées «Muffintin».

La deuxième comprend la région interstitielle restante.

Pour résoudre l'équation de Schrödinger, différentes fonctions de base sont utilisées dans les deux régions : des fonctions radiales dans la sphère « Muffin-tin », et pour la région interstitielle des ondes planes sont employées.

Soit :

$$\begin{cases} \varphi(\vec{r}) = \sum_{lm} a_{lm}^{\alpha} U_{lm}^{\alpha}(r, E) Y_{lm}(\vec{r}) \dots r < R_{\alpha} \\ \varphi(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot \vec{r}} \dots r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{I.15})$$

Où :

Ω Le volume de la cellule unitaire

$\varphi(\vec{r})$ La fonction d'onde.

$Y_{lm}(\vec{r})$ L'harmonique sphérique.

U_{lm} La fonction radiale.

$C_{\vec{G}}$ a_{lm} , Les coefficients d'expansion.

\vec{k} Le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (ZIB).

\vec{G} Le vecteur de l'espace réciproque.

R_{α} , R_{β} : Les rayons des sphères Muffintin α et β .

\vec{r} La position à l'intérieur des sphères α et β .

Où U_l est la solution régulière de l'équation radiale de Schrödinger pour l'énergie linéaire E_l et qui s'écrit sous la forme suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^{\alpha}(r) - E_l \right\} r u_l^{\alpha}(r, E) = 0 \quad (\text{I.16})$$

Où V : représente le potentiel sphérique dans la sphère « Muffin-tin. Les fonctions radiales définies dans l'équation précédente sont orthogonale pour tous les états propres, les conditions d'orthogonalité disparaissent à la frontière des sphères.

L'équation de Schrödinger pour les fonctions radiales U_1 et U_2 aux différentes énergies s'écrit sous la forme suivante :

$$a_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 u_l^\alpha(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l \left(\left| \vec{K} + \vec{G} \right| R_\alpha \right) Y_{lm}(\vec{K} + \vec{G}) \quad (\text{I.17})$$

Des coefficients a_{lm} en termes des C_G des ondes planes et les paramètres de l'énergie E_l doivent être déterminés pour garantir la continuité de la fonction d'onde aux limites des sphères.

La méthode APW présentait une simplicité conceptuelle avec une grande précision pour un système général, mais elle a montré un certain nombre de difficultés, en particulier dans les fonctions $U_l(R_\alpha)$, car suivant la valeur du paramètre El , les valeurs $U_l(R_\alpha)$ deviennent nulle à la limite du sphère Muffintin. Par conséquent, les fonctions radiales peuvent être séparées des fonctions d'onde planes dans la région interstitielle, c'est pour cette raison Andersen [15] a introduit un ensemble d'outils d'amélioration à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées APW afin de résoudre ce problème.

Cette amélioration est de représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une Combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie entraînant à une méthode alternative qui est la Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW).

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linearized augmented plane wave), est une amélioration de la méthode des ondes plane augmentées. Andersen [16] a apporté une solution en introduisant des bases pour surmonter le problème rencontré dans la méthode APW. Cette solution est achevée en s'appuyant sur l'approximation « Muffin-tin » en décomposant la cellule unitaire en deux régions, des sphères atomiques non chevauchées (région I) où le potentiel a une symétrie sphérique et les fonctions de base à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin » constituent une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_{lm}(r, E_l)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie.

$$\begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} \dots\dots r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [a_{lm}^\alpha u_{lm}^\alpha(r) + b_{lm}^\alpha \dot{u}_{lm}^\alpha(r)] y_{lm}(r) \dots\dots r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.18})$$

Où :

(r, E_l) : la solution régulière de l'équation radiale de Schroedinger pour l'énergie E_l

a_{lm}, b_{lm} : sont les coefficients correspondant à la fonction U_l

Et une région(II) interstitielle où le potentiel est constant et la fonction d'onde employée sont des ondes planes.

En 1994 Sing[17] a proposé une nouvelle méthode, en mettant en plus de fonctions de LAPW, une base supplémentaire appelée orbital local (LO), ce qui a rendu le traitement plus cohérent. L'addition des orbitales locales a offert une meilleur précision ce qui explique l'augmentation légère du temps de calcul.

I.2.2 La méthode LAPW+LO :

Les états électroniques se divisent en trois classes :

Des états qui ne participent pas directement à la liaison chimique avec d'autres atomes, on les appelle des états de cœur, ils sont considérés comme des atomes libres. Mais soumis à un potentiel extérieur dû aux États de valence.

Les états qui s'échappent de la sphère muffin sont des états de valence. Ils participent à la liaison chimique.

Mais Parfois, il peut arriver que deux états ayant le même L mais des N différents (nombres quantiques principaux) soient tous les deux des états de valence. A titre d'exemple, bbc Fe a un état de valence 4p à 0,2 Ry en dessous du niveau de Fermi EF et un état de valence 3p à 4,3 Ry en dessous de EF, qui ne se limite pas au noyau. De tels états bas sont

appelés états semi-cœur [18], ils participent à la liaison mais pour une faible part. Cependant, la question qui se pose est comment peut-on gérer ces différents états ? Le problème sera résolu en introduisant des orbitales locales LO définies sous la forme suivante :

$$\psi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} \left(A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(\vec{r}', E_{1,l}^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(\vec{r}', E_{1,l}^{\alpha'}) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(\vec{r}', E_{2,l}^{\alpha'}) \right) Y_m^l(\vec{r}') & r \in S_{\alpha'} \\ 0 & r \notin S_{\alpha'} \end{cases} \quad (\text{I.19})$$

- L'énergie de linéarisation pour le plus haut état d'énergie.
- L'énergie de linéarisation pour le plus bas état d'énergie.

Puisque les LO ne sont pas connectés à des ondes planes dans l'interstitiel, ils sont dépendants de \vec{k} et \vec{G} . Les coefficients A_{lm}, B_{lm} et C_{lm} sont déterminés en exigeant que les LO soient normalisés et prennent la valeur de zéro à la limite de la sphère Muffintin.

Ces orbitales locales ajoutées augmentent la taille de la base LAPW. Si l'on ajoute des orbitales locales pour les états P et D de chaque atome, l'ensemble de base augmentera de $3 + 5 = 8$ fonctions par atome, ce qui est insuffisant. L'addition des orbitales locales a offert une meilleure précision ce qui explique l'augmentation légère du temps de calcul.

I.2.3. La méthode APW+LO :

La méthode LAPW+LO a pu éliminer quelques difficultés rencontrées dans la méthode APW notamment dans la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base, en élargissant la taille de l'ensemble de base par introduction des orbitales locales. *Sjösted, Nordström et Singh* [19] ont apporté une modification en créant une base qui associe les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée la méthode APW+LO dont l'ensemble de bases employés sont indépendants de l'énergie et ont la même taille que dans la méthode APW. Dans ce cas l'ensemble de base APW + LO contient deux types de fonctions : Le premier type est APW, avec un ensemble d'énergies fixes E_{α}

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^{\alpha}(\vec{r}', E) Y_m^l(\hat{r}') & r < S_{\alpha} \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (\text{I.20})$$

Du moment qu'on observe que Les APW ne présentent pas une bonne description des fonctions propres, donc Les APW sont insuffisants pour constituer un bon ensemble de base c'est pour cela elles doivent être augmentées d'un second type de fonctions, appelées "Orbitales locales" qui n'ont aucun lien avec les orbitales locales "LO" introduites dans la méthode LAPW+LO. Elles sont données par :

$$\psi_{\alpha, l_0}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} \left(A_{l, m}^{\alpha', l_0} u_l^{\alpha'}(\vec{r}', E_{l, l}^{\alpha'}) + B_{l, m}^{\alpha', l_0} u_l^{\alpha'}(\vec{r}', E_{1, l}^{\alpha'}) \right) Y_m^l(\hat{r}') & r \in S_{\alpha'} \\ 0 & r \notin S_{\alpha'} \end{cases} \quad (\text{I.21})$$

Les coefficients A_{lm}, B_{lm} sont déterminées par normalisation et en exigeant que les lo aient une valeur nulle à la limite de la sphère muffintin. Les deux APW et Lo sont continues à la limite de la sphère, mais leurs premières dérivées sont discontinues

I.2.4.1a méthode LAPW/APW+LO :

la présence des états valences d, f, et la présence d'atomes dans la cellule unitaire dont les sphères MT sont beaucoup plus petites que la autres sphères MT sont difficiles a représenter par la base LAPW. Pour pallier cette difficulté la base LAPW a besoin d'une G_{\max} plus grande que la base APW + lo.

Dans les deux cas, on utilise APW + Lo pour les états problématiques et LAPW pour tous les autres États. En utilisant un APW + lo pour un état signifie qu'on ajoute $2l + 1$ local orbite par atome. Cela fait un ensemble de base APW + Lo pour le même $R_{\alpha}^{\min} K_{\max}$

considérablement plus grand qu'un ensemble de base LAPW. Ceci est, cependant, compensé par le fait que l'on a besoin d'un $R_{\alpha}^{\min} K_{\max}$ inférieur pour des résultats précis. Un ensemble de base mixte LAPW / APW + Lo s'avère efficace et être la meilleure approche.

I.2.5. La méthode FP-LAPW :

L'approximation muffintin a été souvent utilisée en 1970 dans les techniques APW et LAPW [20], mais il y avait quelques difficultés rencontrées. Pour surmonter ces difficultés, Koelling et Andersen ont proposé des modifications ce qui a donné naissance à la méthode FP LAPW qui est basée sur les équations de Kohn-Sham de la théorie fonctionnelle de la densité et qui sont résolues interactivement à l'auto-cohérence. Dans l'approche FP-LAPW, le potentiel est étendu dans deux régions, la région I étant formée de sphères atomiques de rayon arbitraire R_{mt} ($mt = \text{muffin tin}$), où la modification exige à la décrire (région I) par une série de combinaison linéaire de fonctions radiales et angulaires. Et la région II de l'espace interstitiel entre les sphères et qu'elle soit décrite par une expansion d'ondes planes.

En outre, dans la méthode FP LAPW les électrons de cœur sont introduits dans le calcul ce qui n'est pas le cas avec les méthodes de pseudo potentiel.

I.2.6. Wien2k :

Les calculs dans ce travail ont été réalisés en se servant du code WIEN2k, qui est un programme informatique écrit en Fortran qui contient plusieurs sous-programmes qui exécutent des calculs de mécanique quantique sur des solides périodiques. Il a été développé à l'origine par Peter Blaha et Karl Heinz Schwarz [21] de l'Institut de chimie des matériaux de l'Université de technologie de Vienne. La première version publique du code a été faite en 1990. Ensuite, les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97 et WIEN2k. La résolution des équations de Kohn-Sham de la théorie fonctionnelle de la densité sont basées sur la méthode FP-LAPW. L'initialisation et le cycle de champ auto-cohérent [(SCF)] sont les deux parties principales. L'organigramme du code est donné dans FIG I.2.

I.2.6.1 l'initialisation :

Pour faire le calcul auto-cohérent, une série de petits programmes est exécutée pour générer les données de départ tels que : le rayon muffin-tin, les opérations de symétrie du groupe, etc.

NN Un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et, détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère une maille K dans la zone de Brouillin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF, par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

II.6.2 cycle self consistant SCF :

Un cycle self consistant est initialisé et, répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1 Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 Calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER Mélange les densités de valence et du cœur pour produire une nouvelle densité.

Le cycle s'arrête lorsque le critère de convergence sur la nouvelle densité de charge est atteint.

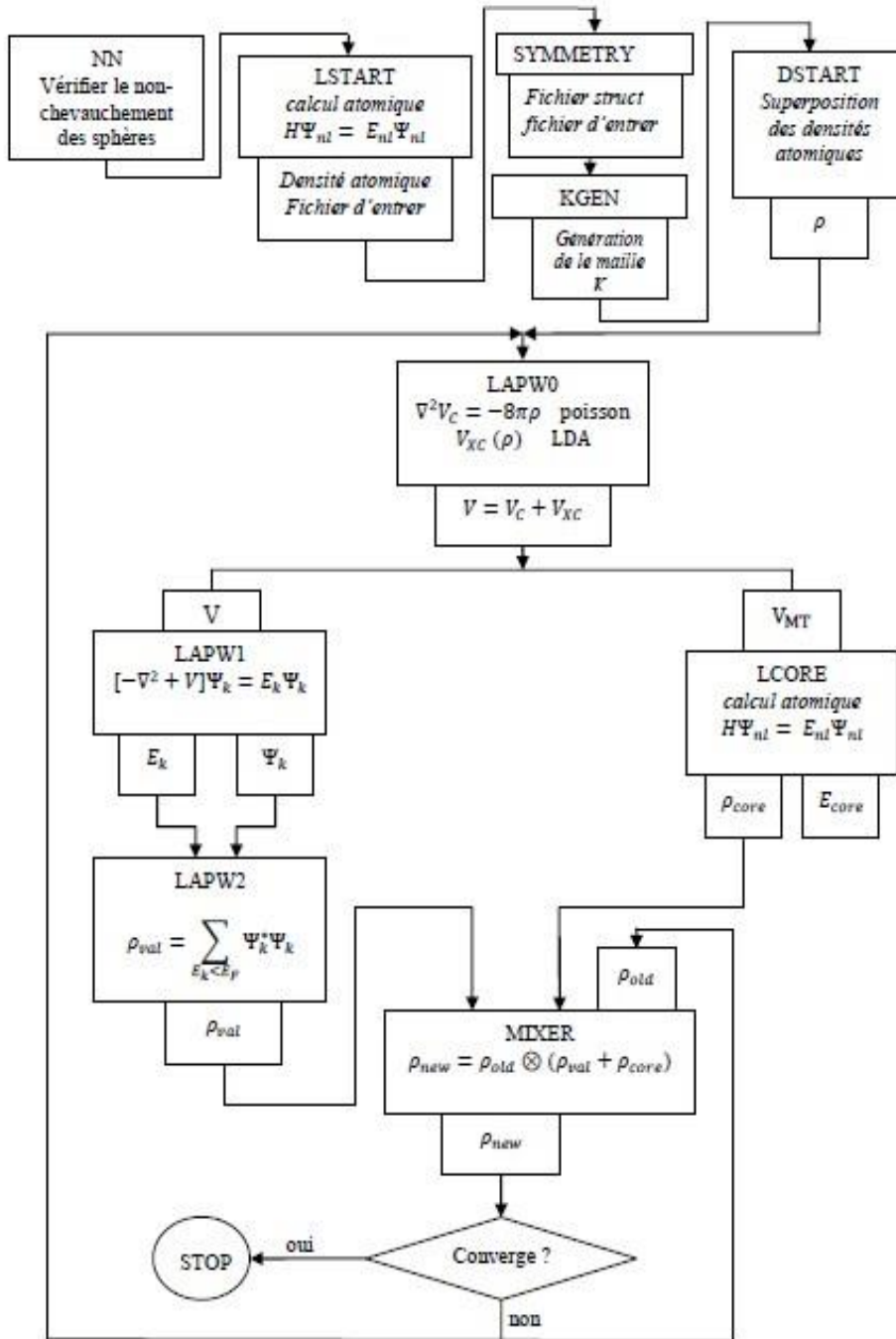


Figure I.2 : Structure du code Wien2k.

Références

- [1] D. Born and Oppenheimer, J.R. *Ann. Phys. Rev.* **84**, 457 (1927).
- [2] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [3] L.H. Thomas, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, **26**, 376 (1930)
- [4] E. Fermi, *Z. Phys.*, **48**, 73 (1928)
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [6] W. Kohn L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, B1133 (1965).
- [7] www-tfp.physik.uni-karlsruhe.de/~cuevas
- [8] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [9] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [10] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [11] J. P. Perdew in ‘*Electronic Structure of Solids*’, Akademie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [12] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. Lond.* A285, 542 (1965).
- [13] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [14] K. Knížek, P. Novák, and Z. Jiráček, *Phys. Rev. B* **71**, 054420 (2005)
- [15] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**: 151, (1937).
- [16] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [17] D.J. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method* (Kluwer Academic, Boston, 1994).
- [18] <https://itp.uni-frankfurt.de/~valenti/CHAP6.pdf>
- [19] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000).
- [20] K. Schwarz, "DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k," *Journal of Solid State Chemistry* **176**, 319-328 (2003).
- [21] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, *Comp. Phys. Commun.* **59**, 399 (1990).

RESULTATS ET DISCUSSION

II.1 Introduction

Ces dernières années, l'évolution des technologies a conduit à un développement majeur des matériaux utilisés dans tous les domaines de l'ingénierie, parmi ces matériaux les carbides des métaux de transition. Ces composés présentent un point de fusion élevé, une bonne conductivité électrique, des propriétés mécaniques intéressantes et une bonne résistance chimique[1,2]. En raison de leurs propriétés uniques, ces matériaux ont été utilisés dans des conditions extrêmes telles que le Niobium du carbide (NbC) qui est un matériau particulièrement apprécié dans les aciers (micro-alliage), en raison de sa très faible solubilité (la plus faible solubilité de tous les métaux de transition) [3] et à température de fusion élevée de 3700 K. Cela fait du NbC un choix pour la température extrême. Il convient de noter que le NbC a également été utilisé comme revêtement réfractaire dans les réacteurs nucléaires [4, 5].

Des recherches ont été effectuées pour améliorer les propriétés des métaux de revêtement, tel que la résistance à l'usure, la résistance à l'oxydation et la durée de vie. Ces recherches ont conduit à modifier la composition du revêtement par l'ajout d'autres éléments au binaire NbC.

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'effet du dopage de NbC par le métal de transition (Zn). Le dopage conduit aux modifications des propriétés électroniques, structurales et mécaniques des alliages $Zn_xNb_{1-x}C$. On exposera initialement les propriétés du NbC dans la phase pure.

II.2 Le niobium du carbure NbC :

Le NbC se cristallise dans le système cubique à faces centrées (*fcc*), de type *NaCl* avec un paramètre de réseau expérimental de 4.470Å [6].

II.2.1 Propriétés structurales

La variation de l'énergie totale en fonction de a_0 a été interpolée par la formule de *BurchMurnaghan* qui permet d'obtenir le paramètre du réseau optimal pour le *NbC*. En plus des paramètres de réseau, la formule de *BurchMurnaghan* nous donne le *BulkModulus* qui est la courbure de E versus a_0 (Voire la Figure II-1).

Notre paramètre de réseau (a_0) est de 4.4861Å (GGA) et 4.4886Å (GGA+U) (Voire le tableau II-1) qui représente une surestimation légère comparée avec l'expérimental.

Pour le bulkmodulus B , on a trouvé les valeurs 300.142 GPa (GGA) et 297.80 GPa (GGA+U) qui sont en bon accord avec les résultats obtenu par d'autres calculs [7, 8]. Le BulkModulus obtenu par E en fonction de a_0 peut être relié aux constantes élastiques C_{11} , C_{12} par la relation I-19 (le cas cubique) et puisque'on s'intéresse aux propriétés mécaniques, les constantes C_{11} , C_{12} et C_{44} sont aussi calculées comme c'est expliqué dans la section I.2.3. On a obtenu $C_{11}=670\text{GPa}$, $C_{12}= 118\text{ GPa}$ et $C_{44}=184\text{ GPa}$ en bon accord aussi avec les autres études théoriques.

Tableau II-1 : Les paramètres de maille a_0 (Å), bulkmodulus B_0 (GPa) pour l'élément binaire *NbC* calculé par GGA et GGA+U. (U=2ev).

NbC		a_0	B	B
Théorie	GGA	4.4861	300.142	3.8377
		4.440 ^[11]	328 ^[13]	
	GGA+U	4.4886	297.80	4.31
Expérimentale		4.470 ^[9]	302[12].	
		4.469 ^[10]		

Résultats expérimentaux: Refs. [9,10,12]. Théorie: Refs. [11,13].

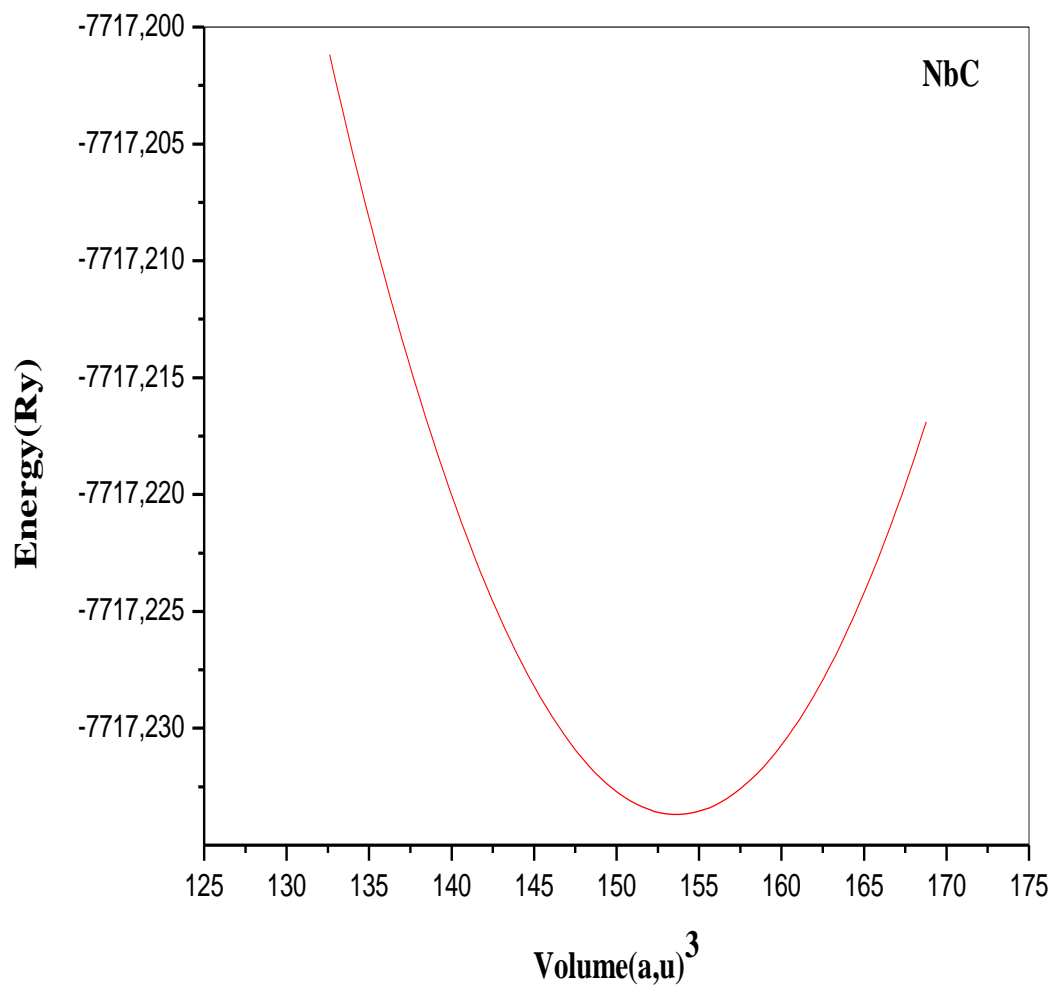


Figure II-1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour leNbC.

II.2.2 Propriétés électroniques :

Les paramètres de structure trouvés dans la première partie de calcul ont été utilisés dans le calcul des propriétés électroniques théorique, telles que la structure de bande, les densités d'états (DOS) et les densités de charge pour le NbC.

II.2.2.1 Densité d'états :

La figure II.2 présente les densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS) calculées par GGA pour le NbC. Les régions d'énergie de -7 à -2 eV dans la densité d'état sont principalement dues à la contribution des états d (métal) et p (non-métal), ce qui conduit à une hybridation élevée entre état métal-d et C-p. Cette hybridation élevée est l'origine du module de compressibilité élevé pour NbC.

I.2.3.2 Densité de charge électronique :

L'étude de la densité de charge donne plus d'informations sur le type de liaison chimique dans le composé. Si les contours de charges électroniques sont isolés les uns des autres, la liaison sera purement ionique et lorsqu'il y aura des chevauchements de densité de charge électronique entre le cation et l'anion, la liaison sera covalente. La densité de charge du NbC projetée sur le plan (001) calculée par GGA et présentée dans la figure II-4 montre une nature ionique.

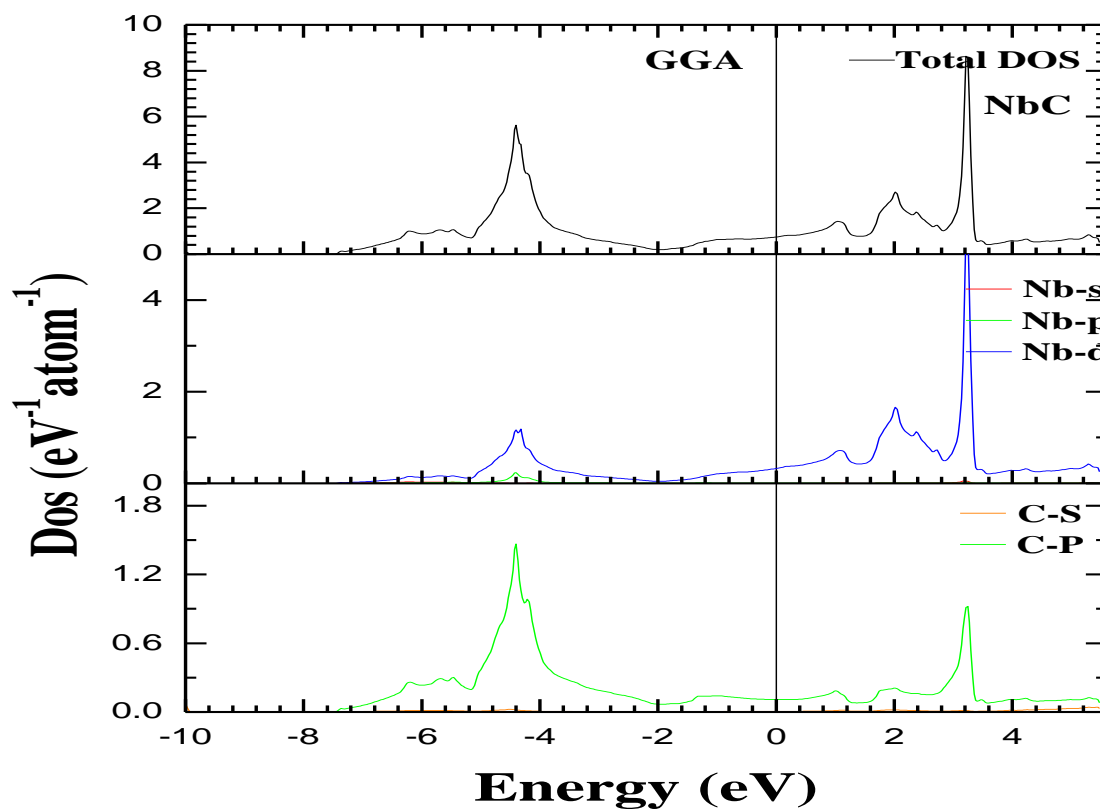


Figure II-2: Courbes de DOS totale et partielle pour NbC calculées par la GGA.

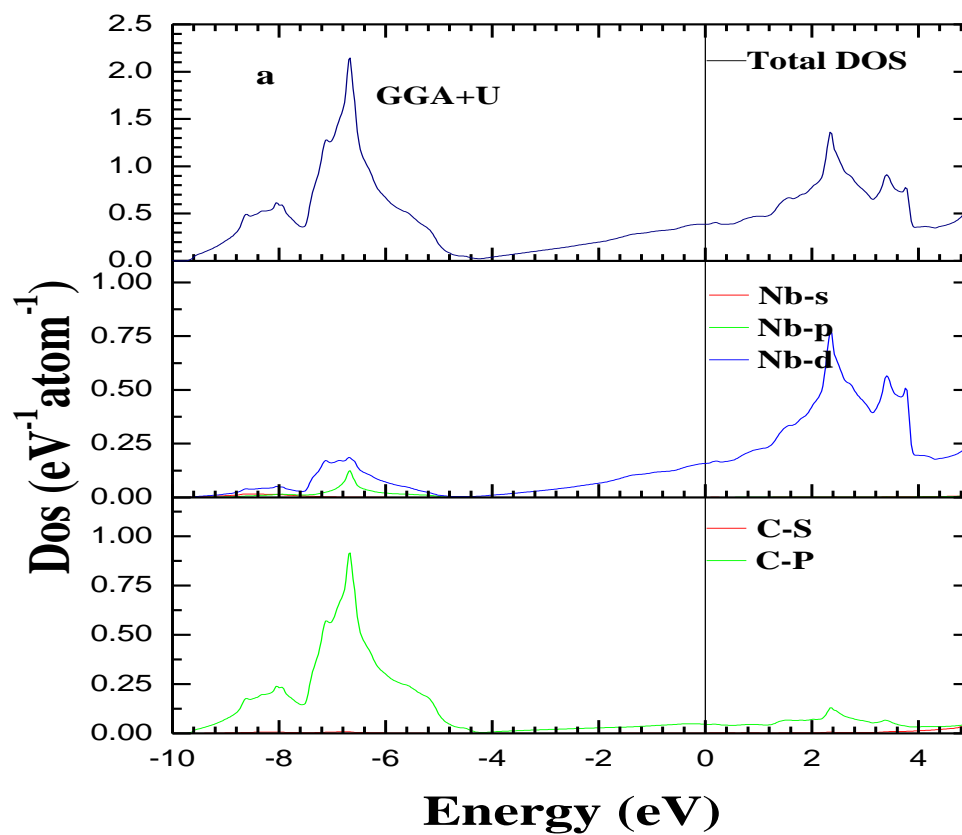


Figure II -3: Courbes de DOS totale et partielle pour NbC calculées par la GGA+U.

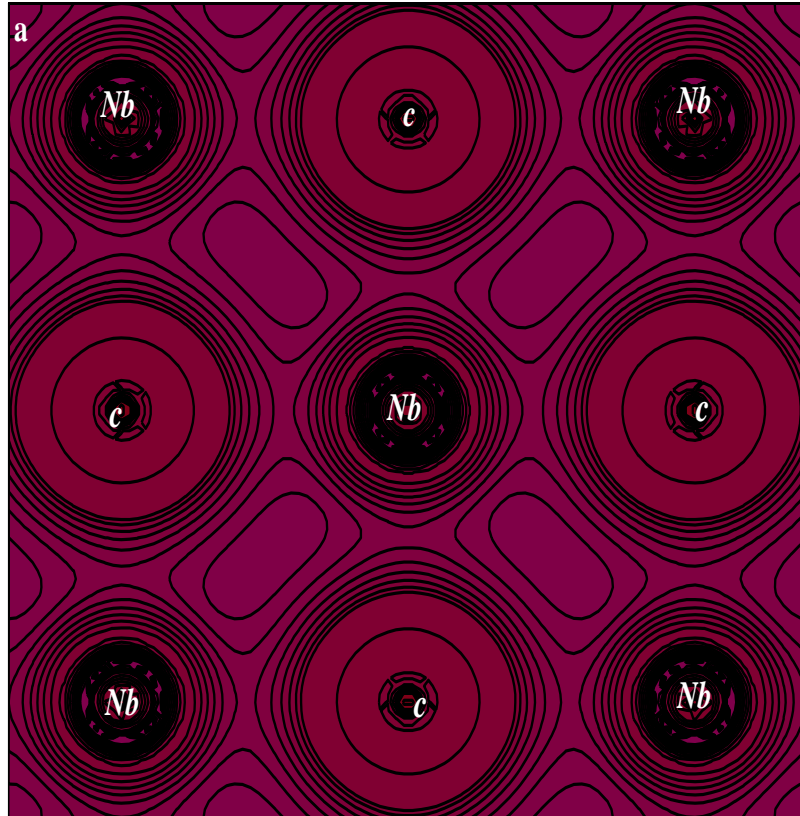


Figure II-4: La densité de charge du NbC calculée par la GGA.

II.2.2.2 Propriétés élastiques :

Le calcul des constantes élastiques C_{ij} permet de déduire les modules élastiques de rigidité, le module de Young et de cisaillement ainsi que le coefficient de poisson moyennant l'approche de contrainte-tension basé sur la loi de Hooke [15] pour des petites déformations ε . Le tableau II-2 affiche les résultats obtenus en utilisant l'approximation GGA avec une structure cubique de type NaCl pour le binaire NbC. D'après les valeurs des C_{ij} citées dans le tableau II-2, on voit bien que ces structures sont mécaniquement stables puisque les conditions de stabilité mécanique sont bien vérifiées [22] ($B > 0$, $C' > 0$, $C_{44} > 0$ et $C_{11} > 0$). D'après ces résultats, les valeurs obtenues pour le binaire NbC sont très proches aux résultats théoriques [16] et expérimentaux [17].

Tableau II-2 : les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} (en GPa, le Bulk module B , le module de Young E , Le module de cisaillement G (en GPa), le facteur d'anisotropie A et la pression de Cauchy calculés pour binaire NbC.

NbC	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	E	ν	A
Notre travail	670	118	184	302	116	525	0.21	0.66
Exp. ^[17]	620	200	150					
Theorie. ^[16]	627	159	151					

II.3 Le Zinc de carbure ZnC

Le carbure de zinc est un composé de carbone pur disponible dans de nombreuses formes et formes personnalisées, y compris lingot, feuille, tige, plaque et cible de pulvérisation. Il a tendance à être extrêmement dur, réfractaires et résistants à l'usure, à la corrosion et à la chaleur, ce qui en fait d'excellents candidats pour les revêtements pour perceuses et autres outils. Il a souvent d'autres propriétés intéressantes en combinaison avec la ténacité, telles que la conductivité électrique, la faible dilatation thermique et l'abrasivité [22].

Nous avons effectué le calcul pour le binaire ZnC en supposant une structure de type roche-sel (B1) (groupe d'espace numéro 225, groupe spatial Fm3m), positions atomiques: M 4a (0; 0; 0), C 4b (1/2; 1/2; 1/2).

II.3.1 Propriétés structurales :

Tableau II-3 : Les paramètres de maille a (Å), bulkmodulus B_0 (GPa) pour le binaire ZnC calculé par GGA et GGA+U. (U=2ev).

ZnC	a0	B	B
Notre travail	GGA 4.3849	145.51	3.5896
	GGA+U 4.40	137.67	3.79
Théorie	4.407 ^[18]	124.52 ^[18]	

La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille a_0 (voir la figure II-5 calculé par la GGA) pour le binaire ZnC a été interpolée par la formule de *BurchMurnaghan* qui permet d'obtenir le paramètre du réseau optimal pour le ZnC. En plus des paramètres de réseau, la formule de *BurchMurnaghan* nous donne le *BulkModulus*. Le paramètre de réseau (a_0) est de 4.3849Å (GGA) et 4.40Å (GGA+U) (Voire le tableau II-3). Pour le bulkmodulus B, on a trouvé une valeur égale à 145.51 GPa (GGA) et 137.67 GPa (GGA+U). On note qu'il existe peu de résultats théoriques et expérimentaux pour le composé binaire ZnC.

II.3.1 Propriétés électroniques :

II.3.1.1 Densité d'états électronique :

La figure II- 6 présente les densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS) calculées pour le ZnC. On remarque une large domination des états d(métal) dans les régions d'énergie de -5 a -10 eV. Au niveau de Fermi, le comportement métallique du binaire ZnC est principalement du à la contribution des états C-p.

II.3.1.2 Densité De charge électronique :

La densité de charge électronique calculé par la GGA est projetée sur le plan (001) pour le composé binaire ZnC dans la structure de type NaCl, nous montre une forme circulaire, cela reflète un type de liaison covalente. (voir *Figure II -8*)

II.3.2 Propriétés élastiques :

Le tableau II-4 affiche les résultats des propriétés élastiques du ZnC dans la structure cubique de type NaCl obtenus en utilisant l'approximation GGA. D'après les valeurs des C_{ij} citées dans le tableau II-4, on voit bien que ces structures sont mécaniquement stables puisque les conditions de stabilité

mécanique sont bien vérifiées [22] ($B > 0$, $C' > 0$, $C_{44} > 0$ et $C_{11} > 0$). D'après ces résultats, les valeurs obtenues pour le binaire ZnC sont très loins par rapport aux résultats théoriques. [18].

Tableau II-4 : les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} (en GPa, le Bulk module B , le module de Young E , Le module de cisaillement G (en GPa), le facteur d'anisotropie A et la pression de Cauchy calculés pour binaire ZnC.

ZnC	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$C_{12}-C_{44}$	B	G	E	ν	A
Nos résultats	214	110	10	100	145	43	117	0.36	0.19
theorie.	166.9	103.3	23.7		124.52		87.92	0.38	

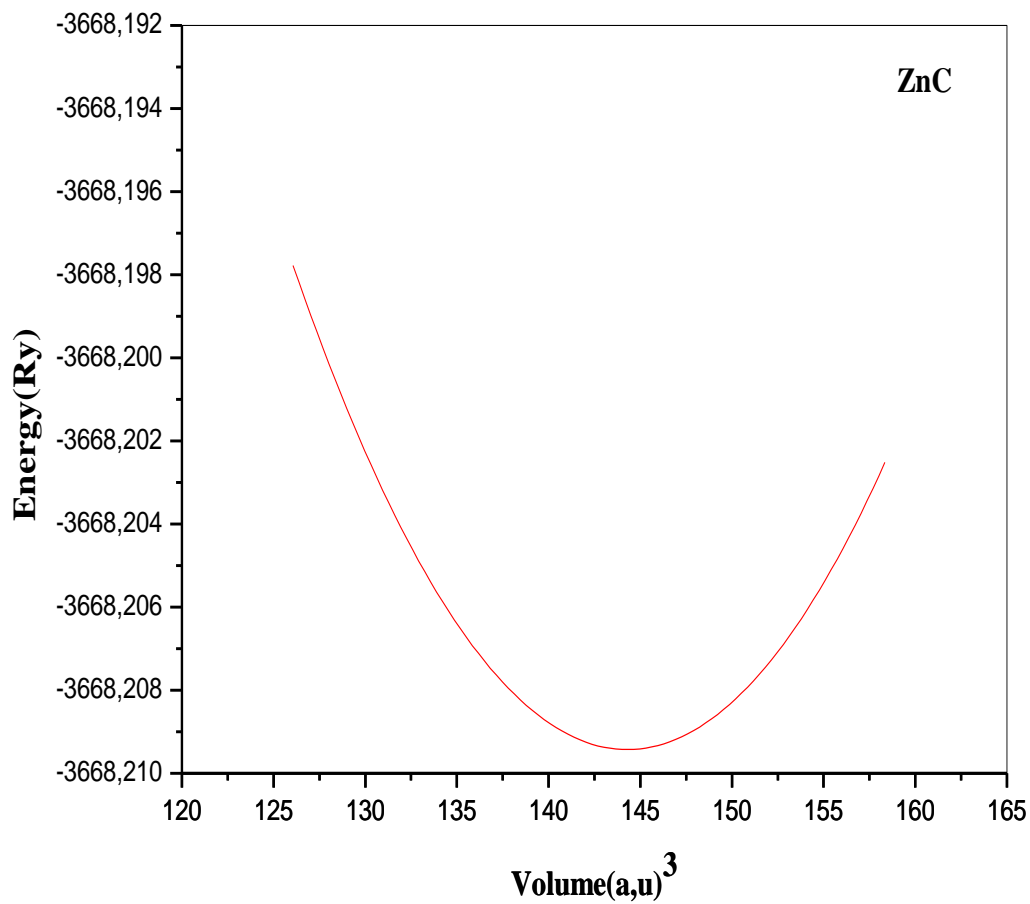
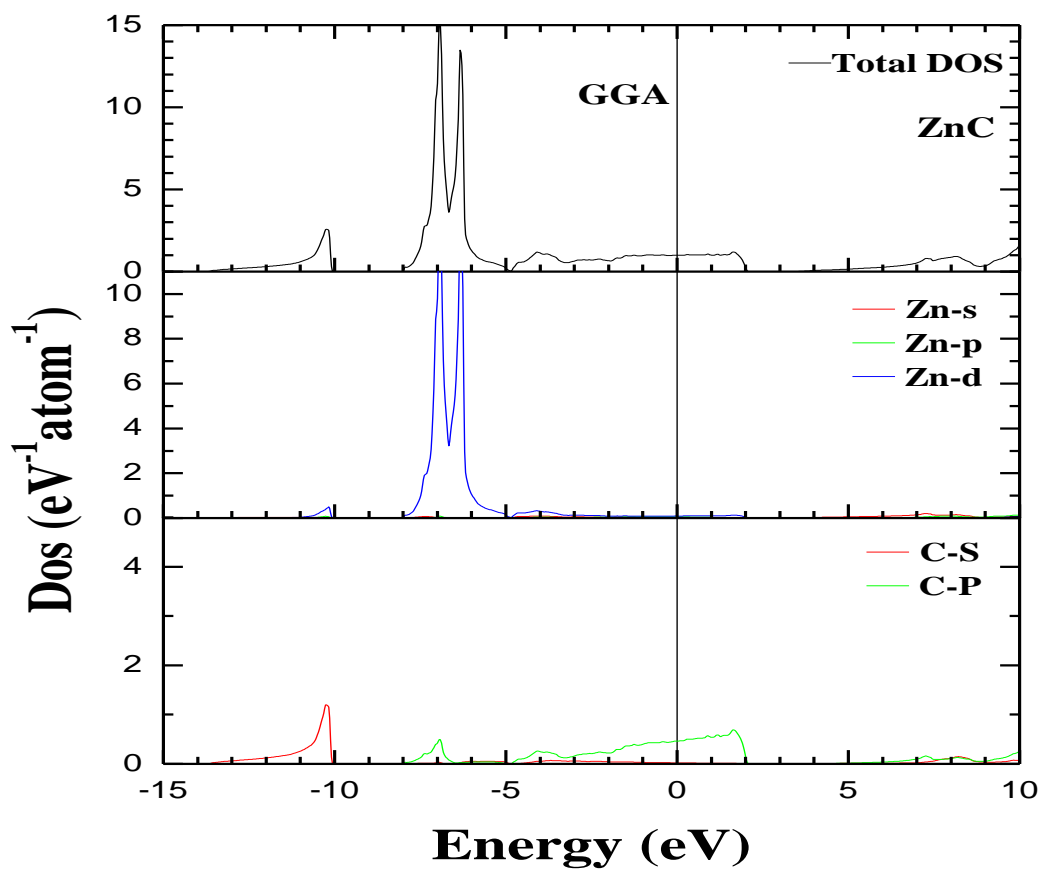


Figure II-5: Energie totale en fonction du volume pour le ZnC calculé par la GGA



FigureII-6: Courbes de DOS totale et partielle pour ZnC calculé par la GGA.

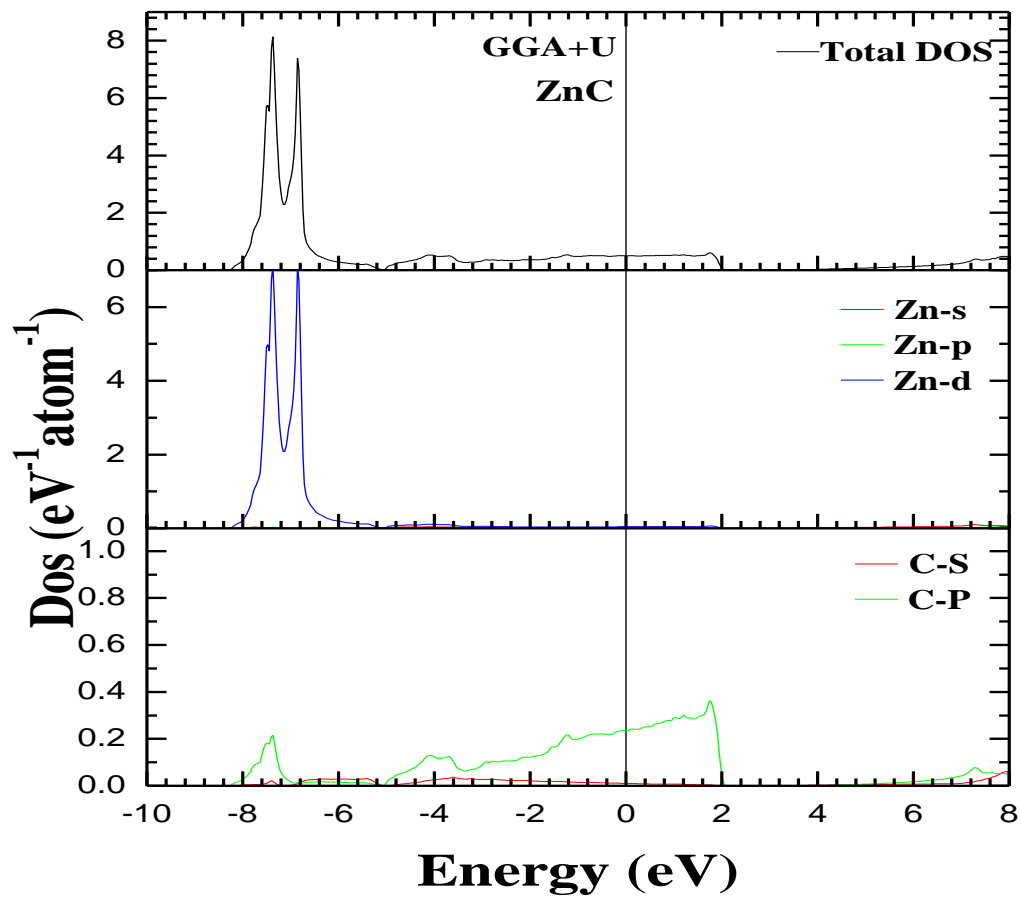


Figure II-7: Courbes de DOS totale et partielle pour ZnC calculé par la GGA.

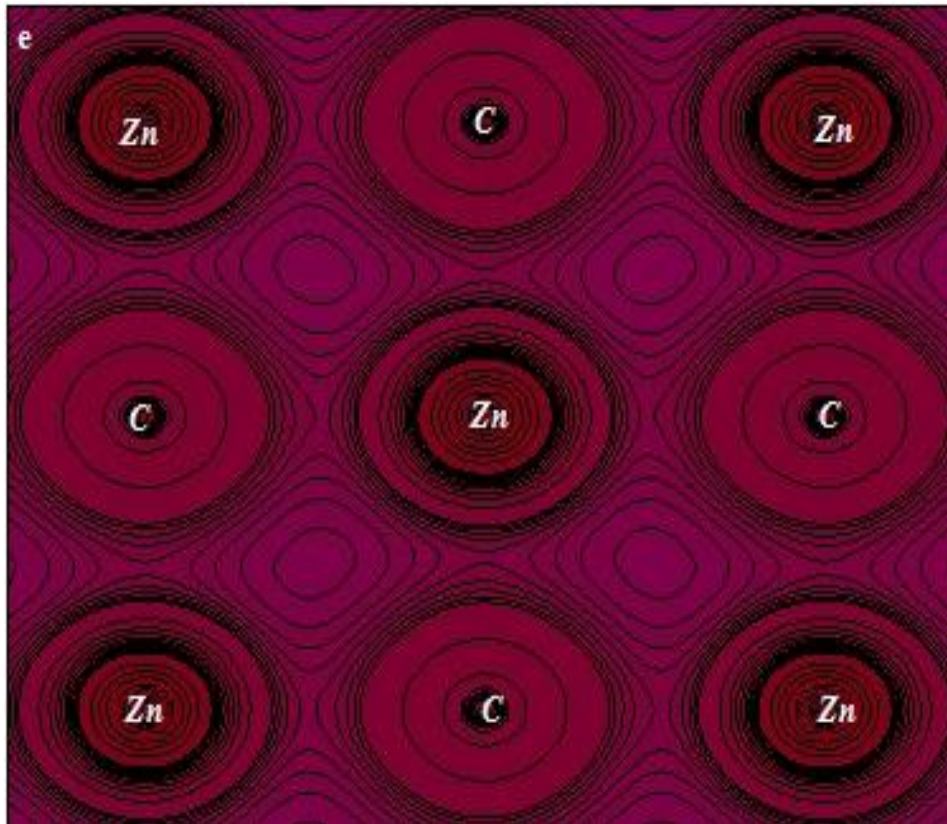


Figure II-8: La densité de charge du ZnC calculé par la GGA.

II.4 $Zn_xNb_{1-x}C$

II.4.1. INTRODUCTION

Ces dernières années l'amélioration des technologies a mené à la progression des matériaux dans le domaine de l'ingénierie. L'exploitation des revêtements dans le domaine mécanique s'est répandue, particulièrement pour optimiser la durée de vie des outils de coupe. Dans ce domaine de revêtements le niobium de carbure NbC était l'un des matériaux le plus utilisé au début. Des travaux ont été lancés pour perfectionner les propriétés, des métaux de revêtement, tel que la résistance à l'usure, la résistance à l'oxydation et la durée de vie. Ces travaux ont mené à transformer la composition du revêtement par l'ajout d'autres éléments au binaire NbC, ce qui conduit aux modifications des propriétés électroniques, structurales et mécaniques.

Dans cette partie du chapitre, nous allons étudier l'effet du dopage de NbC par le métal de transition Zn. Ces propriétés sont étudiées par la méthode ab-initio décrite dans le chapitre précédent.

II.4.2 Stabilité de phase et analyse des propriétés structurales :

Dans les composés de type $TM(x)Me(1-x)C$, on observe dans la littérature une structuration de type NaCl pour les composés ternaires. Généralement, il a été observé une évolution linéaire du paramètre de maille en fonction de la concentration x .

Afin d'atteindre la convergence énergétique, nous avons élargi la fonction de base jusqu'à $RMT * KMAX = 7$ (RMT est le rayon moyen des sphères muffintin

et K_{MAX} est la valeur maximale du vecteur d'onde $K=k+G$) et k échantillonnage avec $11 \times 11 \times 11$ k points pour les composés binaires et $4 \times 4 \times 4$ k points pour leurs alliages correspondants, dans la zone de Brillouin. Les rayons muffintin RMT ont été choisis pour être 2,0 bohr pour Zn et Nb et 1,70 bohr pour C. Les calculs auto-cohérents sont considérés comme convergés lorsque l'énergie totale est stable à 0,1 mRy.

Afin de simuler la structure rocksalt des alliages $Zn_xNb_{1-x}C$, nous avons considéré un modèle de super-cellule $2 \times 2 \times 2$ avec une symétrie fcc composée de 16 atomes (8 atomes de carbone et 8 atomes répartis entre Zn et Nb). Nous avons listé les positions des atomes dans le tableau **II-5**. Les positions atomiques des alliages $Zn_xNb_{1-x}C$ (pour $x=0,25, 0,50$ et $0,75$) sont obtenus en substituant respectivement deux, quatre et six atomes de Zn, pour un nombre égal d'atomes de Nb dans la super-cellule.

Tableau II-5 :les positions atomiques utilisés dans le calcul des propriétés de l'alliage ternaire $Zn_xNb_{1-x}C$ ($x = 0,25, 0,50$ et $0,75$).

Atom	X	Y	Z
Nb/Zn	0	0	0
	0	0	0.5
	0.5	0.5	0
	0.5	0.5	0.5
	0.5	0	0.25
	0.5	0	0.75
	0	0.5	0.25
	0	0.5	0.75
C	0.5	0.5	0.25
	0.5	0.5	0.75
	0	0	0.25
	0	0	0.75
	0	0.5	0
	0	0.5	0.5
	0.5	0	0
	0.5	0	0.5

L'énergie libre de Gibbs à $T = 0\text{ K}$ avec une structure $NaCl$ (B1) (c'est à dire, l'énergie de formation E_{Form}) est calculée en utilisant l'équation :

$$E_{Form}(x) = ET_{(ZnCxNb_{1-x}C)} - xET_{(ZnC)} - (1-x)ET_{(NbC)} \quad (\text{II-1})$$

Où $E_{tot}(ZnC)$ et $E_{tot}(NbC)$ sont les énergies totales des composés binaires ZnC et NbC et $E_{tot}(Zn_xNb_{1-x}C)$ est l'énergie de l'alliage ternaire. L'enthalpie indique que l'alliage est stable ($\Delta H_{mix} < 0$) ou instable ($\Delta H_{mix} > 0$) par rapport au carbide binaire. Lorsque l'énergie de formation est négative, le composé se forme plus facilement et il sera plus stable. La figure II-9 calculée par GGA montre les énergies de formation d'alliages calculées à partir de l'équation (II-1).

On peut voir que les énergies de formation de $Zn_xNb_{1-x}C$ ($0 < x < 1$) sont négatives, ce qui signifie que tous les alliages peuvent exister à l'état stable.

De plus, le $Zn_{0.25}Nb_{0.75}C$ a l'énergie de formation la plus basse, ce qui indique qu'il est le plus stable comparé aux autres alliages. De plus, les énergies de formation, pour toutes les concentrations, sont négatives dans les conditions ambiantes, ce qui implique qu'il est favorable de mélanger ZnC et NbC pour former un alliage.

On constate d'après les courbes de la variation de l'énergie totale en fonction de x de l'alliage $Zn_xNb_{1-x}C$ que le $Zn_{0.25}Nb_{0.75}C$ a l'énergie la plus basse. Ce qui indique que $Zn_{0.25}Nb_{0.75}C$ est le plus stable confirmant les résultats calculés par l'équation (II-1) (voir les figures Figure II-10, II-11, II-12).

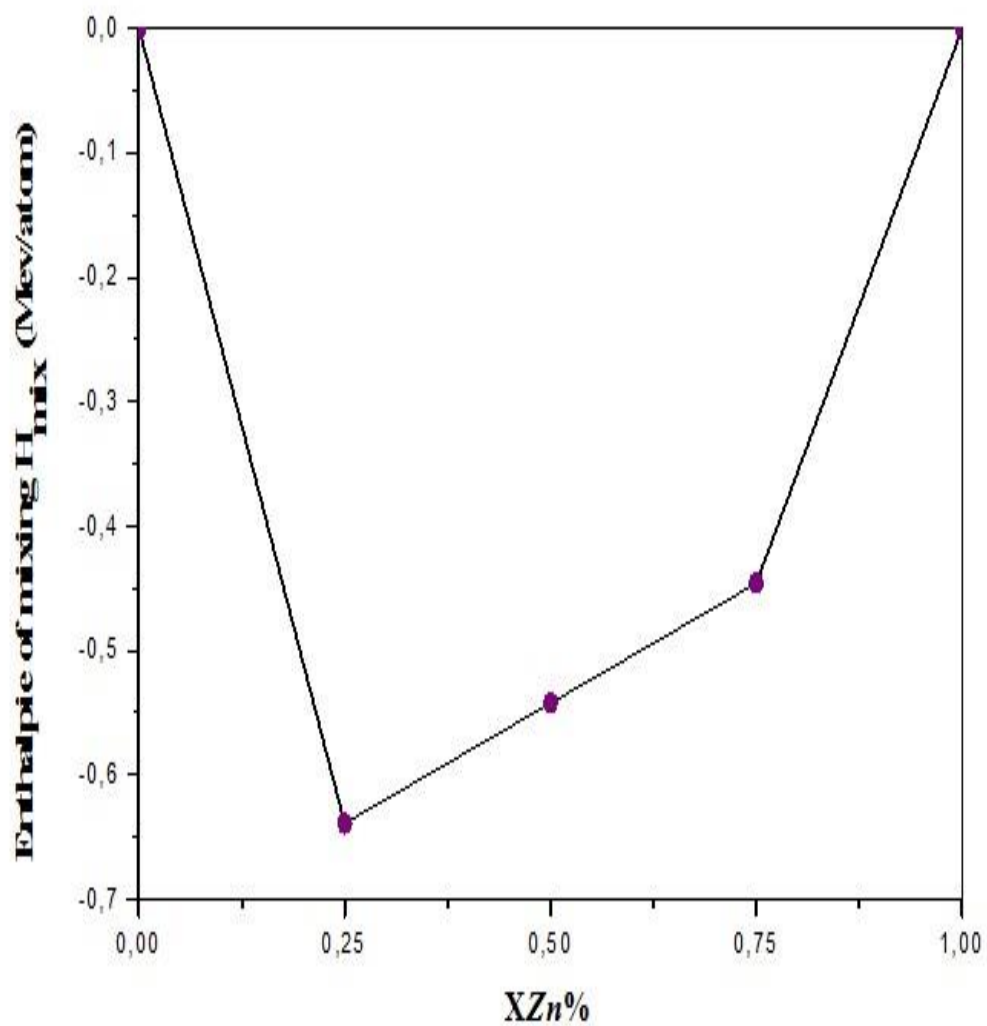


Figure II-9: L'énergie libre de Gibbs de l'alliage Zn_xNb_{1-x} en fonction de x calculée par la GGA.

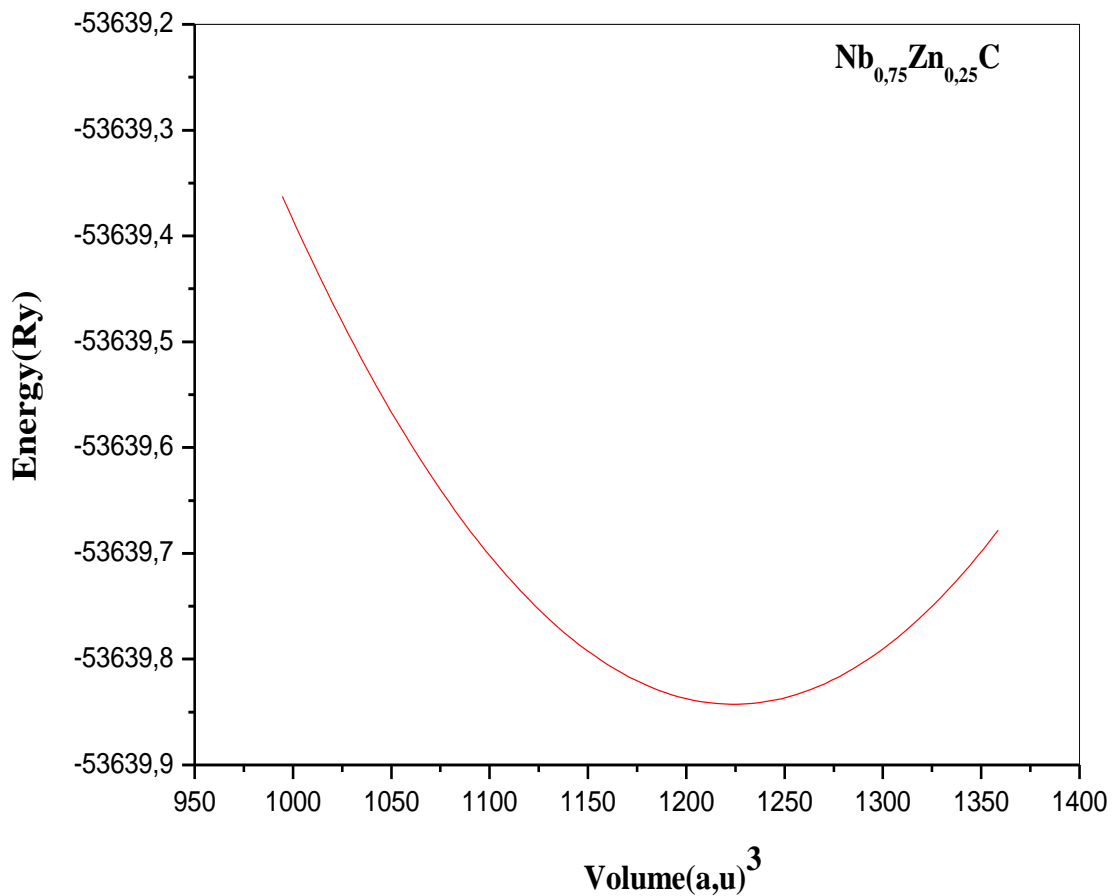


Figure II-10: Energie totale en fonction du volume pour l'alliage Nb_{0.75}Zn_{0.25}C.

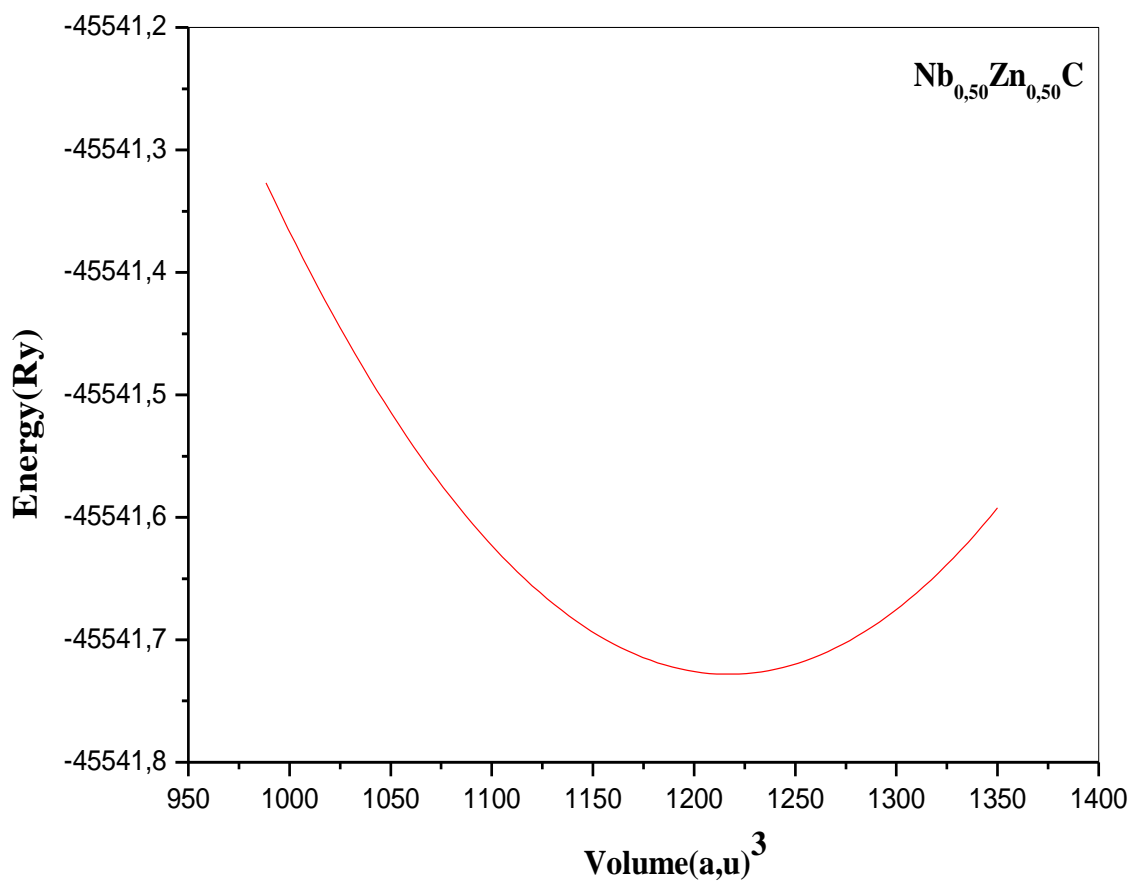


Figure II-11: Energie totale en fonction du volume pour l'alliage Nb_{0.50}Zn_{0.50}C.

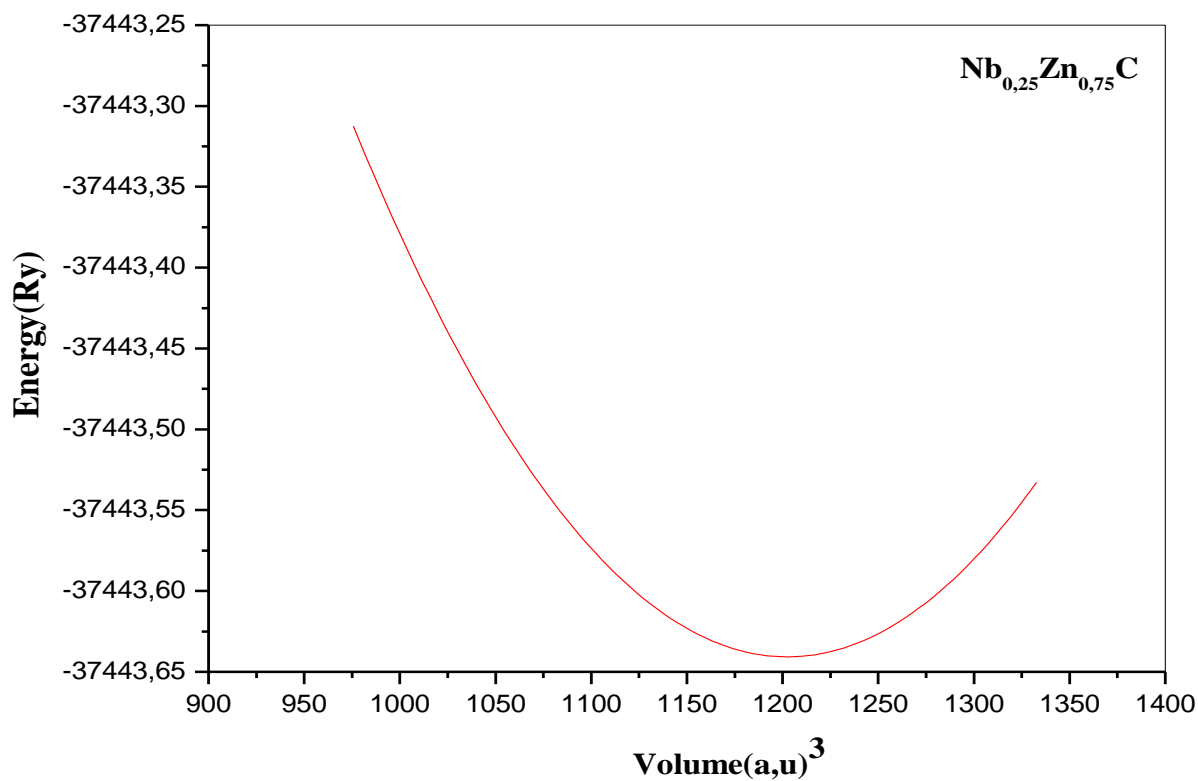


Figure II-12: Energie totale en fonction du volume pour l'alliage Nb_{0.25}Zn_{0.75}C.

Les paramètres de maille calculés, a_0 , par l'approximation GGA, sont présentés sur le tableau II-6 en fonction de la composition x . On remarque que le paramètre de maille pour les alliages $Zn_xNb_{1-x}C$ diminue avec la composition, lorsque les atomes de Zn se substituent aux atomes de Nb. La figure II-13 montre la variation du paramètre de maille par rapport à la composition de l'alliage. Les résultats montrent une petite déviation négative observée aussi en utilisant la règle de Vegard. Ce qui nous amène à conclure que la loi de Vegard est valable pour les alliages TMC analysés dans ce travail.

$$a_{Veg} = (1-x)a_{NbC} + xa_{ZnC} \quad (II-2)$$

La présence du Carbone dans nos composés de métaux de transition conduit à l'hybridation des états p-d. Un paramètre de maille plus petit et un bulkmodulus plus grand indiquent une liaison très forte. Cette tendance est en raison du remplissage des états d du métal, ce qui renforce les états C-p et Nb-d. Des données expérimentales disponibles soutiennent ces conclusions théoriques. Cependant, notre alliage $Zn_xNb_{1-x}C$ montre une anomalie.

Le bulk modulus B diminue lorsque le paramètre de réseau décroît. Le bulk modulus de nos alliages $Zn_xNb_{1-x}C$ ($x = 0,25, 0,50, 0,75$) est plus petit que celui du NbC pur, ce qui nous amène à dire que l'addition de Zn a le potentiel de diminuer la dureté du NbC. La raison en est que le Zn a moins d'électrons de valence que Nb. Le bulkmodulus B diminue considérablement lorsque le nombre d'électrons de valence diminue.

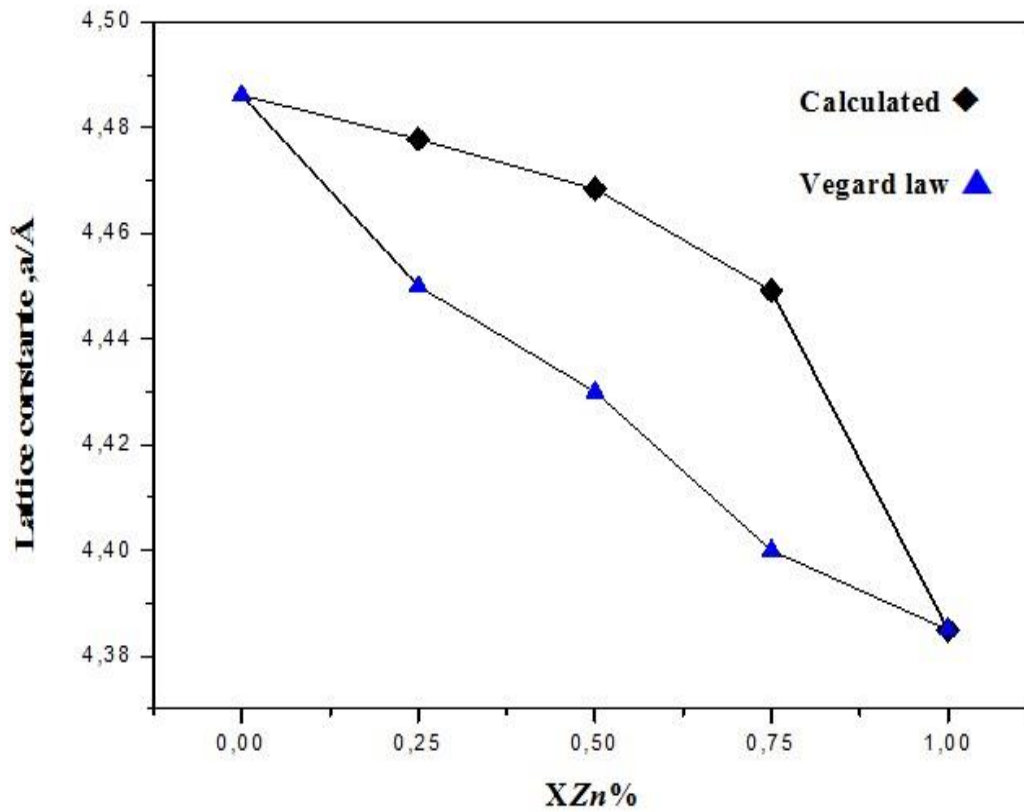


Figure II-13: L'évolution du paramètre de réseau en fonction de x pour l'alliage $Zn_xNb_{1-x}C$.

Tableau II-6: Les paramètres de maille a (Å), bulkmodulus B_0 (GPa) et enthalpie de mixage H_{mix} (meV/atom) pour l'alliage $Zn_xNb_{1-x}C$ calculés par GGA and GGA+U(U=2ev).

X		A	B	B'	H_{mix}
0	GGA	4.4861	300.142	3.8377	0
	GGA+U	4.4886	297.80	4.31	0
		4.470^[9]	302^[12], 328^[13]		
		4.469^[10]			
		4.440^[11]			
0.25	GGA	4.4778	261.87	4.0753	-0.6385
	GGA+U	4.4761	262.15	4.25	-0.6385
0.50	GGA	4.4684	219.47	4.0686	-0.5421
	GGA+U	4.4665	218.07	4.21	-0.5421
0.75	GGA	4.4491	177.88	4.2100	-0.4457
	GGA+U	4.4471	175.39	4.56	-0.4457
1	GGA	4.3894	145.551	3.5896	0
	GGA+U	4.40^[14]	137.67	3.79	0

Résultats expérimentaux: Refs. [9,10,12]. Théorie: Refs. [11,13,14].

Les paramètres de réseau, bulkmodulus et l'énergie de formation calculée par l'approximation GGA+U pour l'alliage $Zn_xNb_{1-x}C$ sont proches de ceux calculés avec l'approximation GGA. Donc ces résultats obtenus par les deux approximations sont proches et sont en bon accord avec les résultats expérimentaux (voir tableau II-6).

II.4.2 Propriétés électroniques :

II.4.2.1 Densité d'états électronique :

La densité des états électroniques est en bon accord avec la liaison chimique entre les atomes de carbone et de métal et peut fournir un aperçu de la gamme de solubilité entre les binaires parents NbC et ZnC. Toutes les compositions étudiées avec l'approximation GGA permettent de souligner plusieurs caractéristiques :

La région d'énergie de -7 à -2 eV dans la densité d'état du NbC est principalement due à la contribution des états d (métal) et p (non-métal), ce qui conduit à une hybridation élevée entre les états métal-d et C-p. Cette forte hybridation est à l'origine de la valeur élevée du bulkmodulus pour NbC.

Pour les composés ternaires $Zn_xNb_{1-x}C$ ($x = 0,25, 0,50, 0,75$), cette hybridation disparaît de manière significative en ajoutant l'atome de Zn qui conduit à un faible module de compressibilité. Au niveau de Fermi, le comportement métallique des alliages binaires et ternaires est principalement dû à la contribution des états C-p et également à une contribution des états métal-d (Nb, Zn). La région d'énergie de -2 à 15 eV du DOS des alliages ternaires restée largement inchangée, montre les états d'énergie remplis principalement par les

électrons Nb-d, C-p et une petite contribution des électrons Zn_xNb_{1-x} -p (voir les figures II-14.15.16).

Les figures II-17, II-18, II-19, II-20 et II-21 représentent les densités d'états totales DOS et partielles PDOS calculées en utilisant l'approximation GGA+U. La valeur du paramètre U qui est égale à 2eV. Nous pouvons déduire que le terme U-Hubbard influence les positions d'états électroniques. Lorsque nous avons utilisé GGA + U, nous avons trouvé que le terme U-Hubbard influence largement les états d. La corrélation électron-électron dans le calcul GGA + U décale les pics du niveau de Fermi.

On note que le paramètre d'Hubbard choisie pour les calculs des propriétés électronique et structurale dans ce travail est égale à 2eV.

II.4.2.2 Densité de charge électronique:

L'étude de la densité de charge donne plus d'informations sur les liaisons chimiques. Les contours de densité de charge peuvent expliquer l'effet de la substitution de Nb par Zn dans le caractère de liaison. La distribution de densité de charge donne des informations détaillées sur l'interaction entre le cation et l'anion dans les composés. Si les contours de charges électroniques sont isolés les uns des autres, la liaison sera purement ionique et lorsqu'il y aura des chevauchements de densité de charge électronique entre le cation et l'anion, la liaison sera covalente. La densité de charge projetée sur le plan (001) de la structure cubique de $Zn_xNb_{1-x}C$ calculée par GGA est présentée sur la figure II-6.

On remarque une variation dans les contours d'une forme elliptique pour le NbC à une forme circulaire pour l'alliage $Zn_xNb_{1-x}C$. Ceci reflète le changement de la liaison d'une nature ionique pour le NbC à une nature covalente pour $Zn_xNb_{1-x}C$ (voir les figures II-22, II-23, II-24).

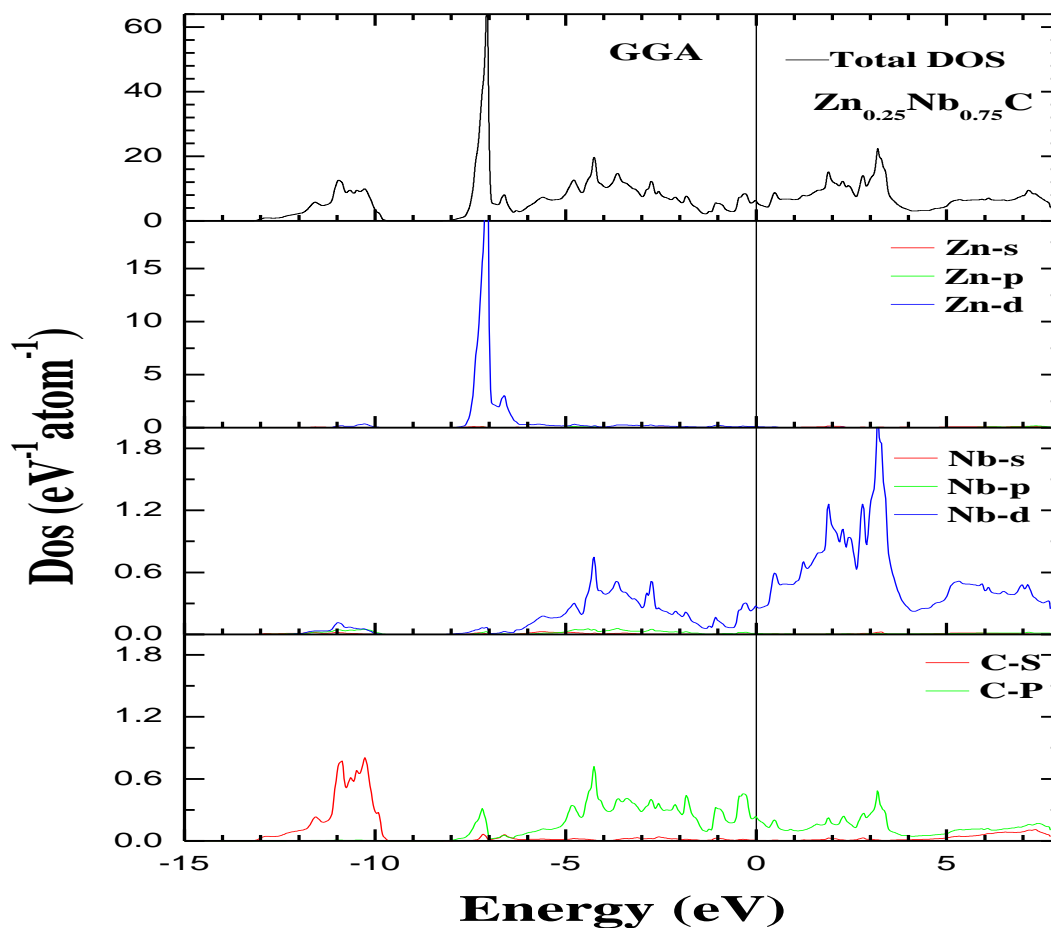


Figure II -14: Densité d'états totale DOS et partielle PDOS de l'alliage $\text{Nb}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{C}$.

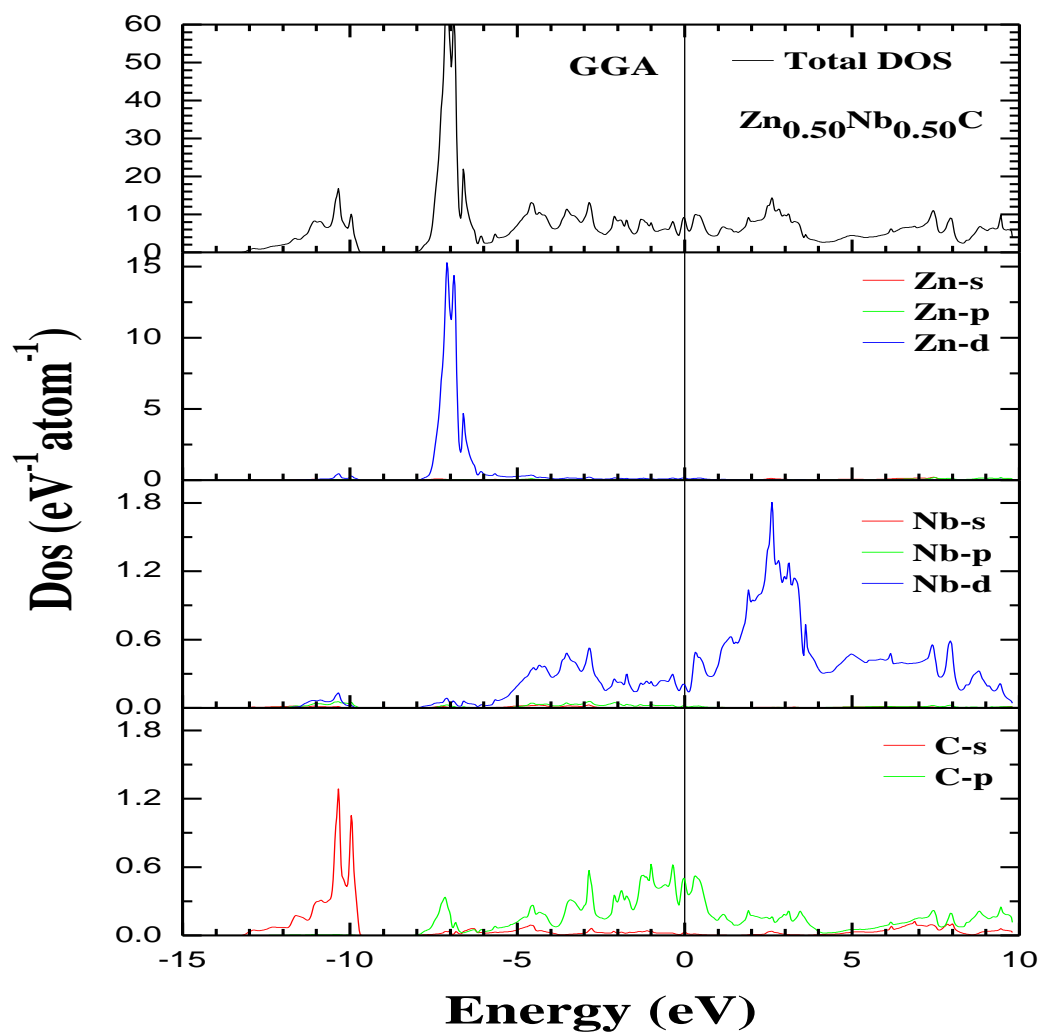


Figure II-15: Densité d'états totale DOS et partielle PDOS de l'alliage $\text{Nb}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{C}$.

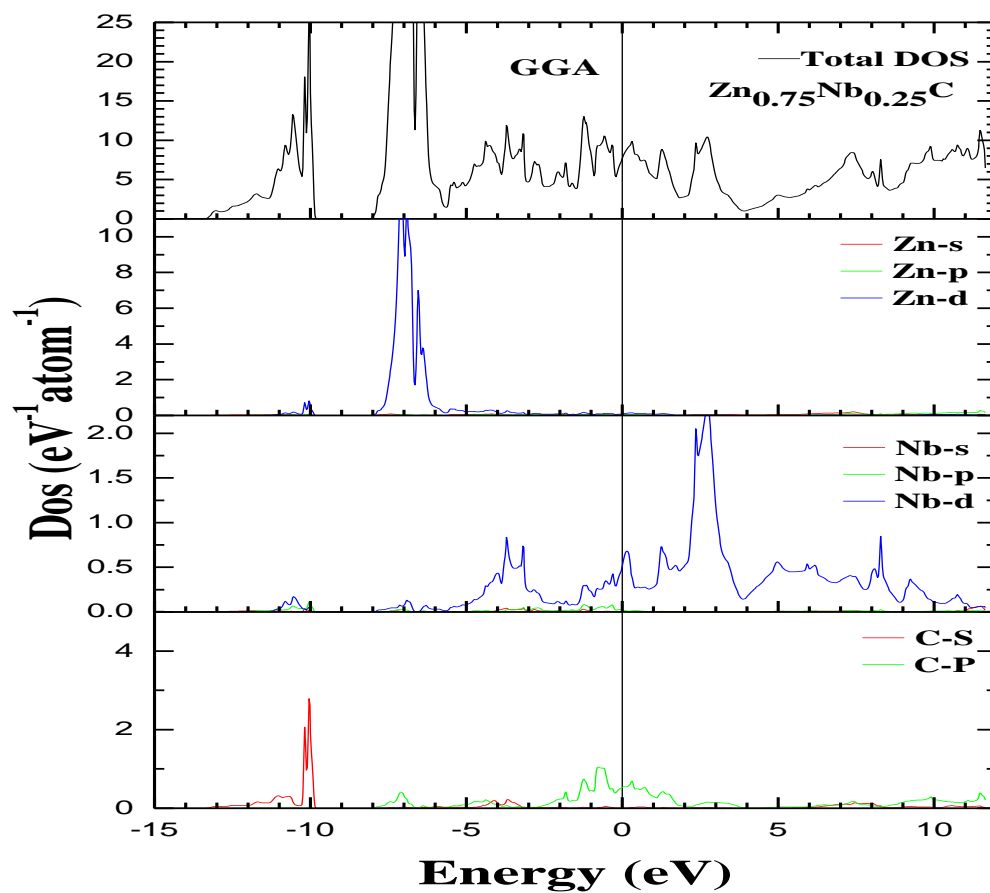
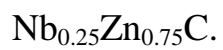


Figure II-16: Densité d'états totale DOS et partielle PDOS de l'alliage



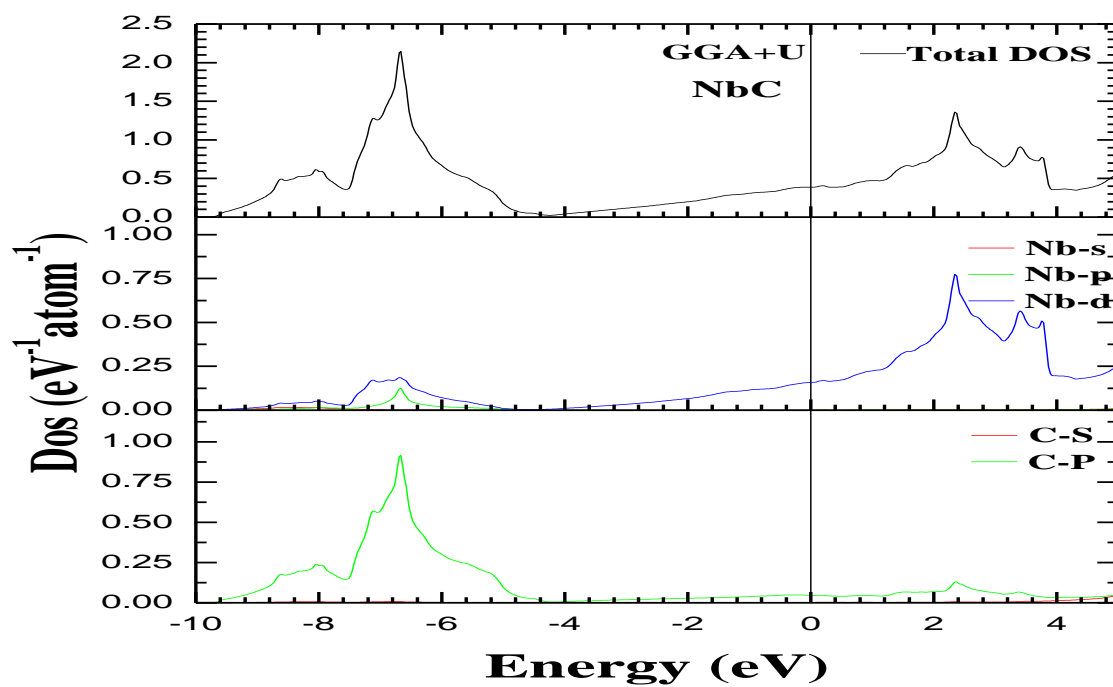


Figure II-17: Densité d'états totale DOS et partielle PDOS du NbC calculé par GGA+U.

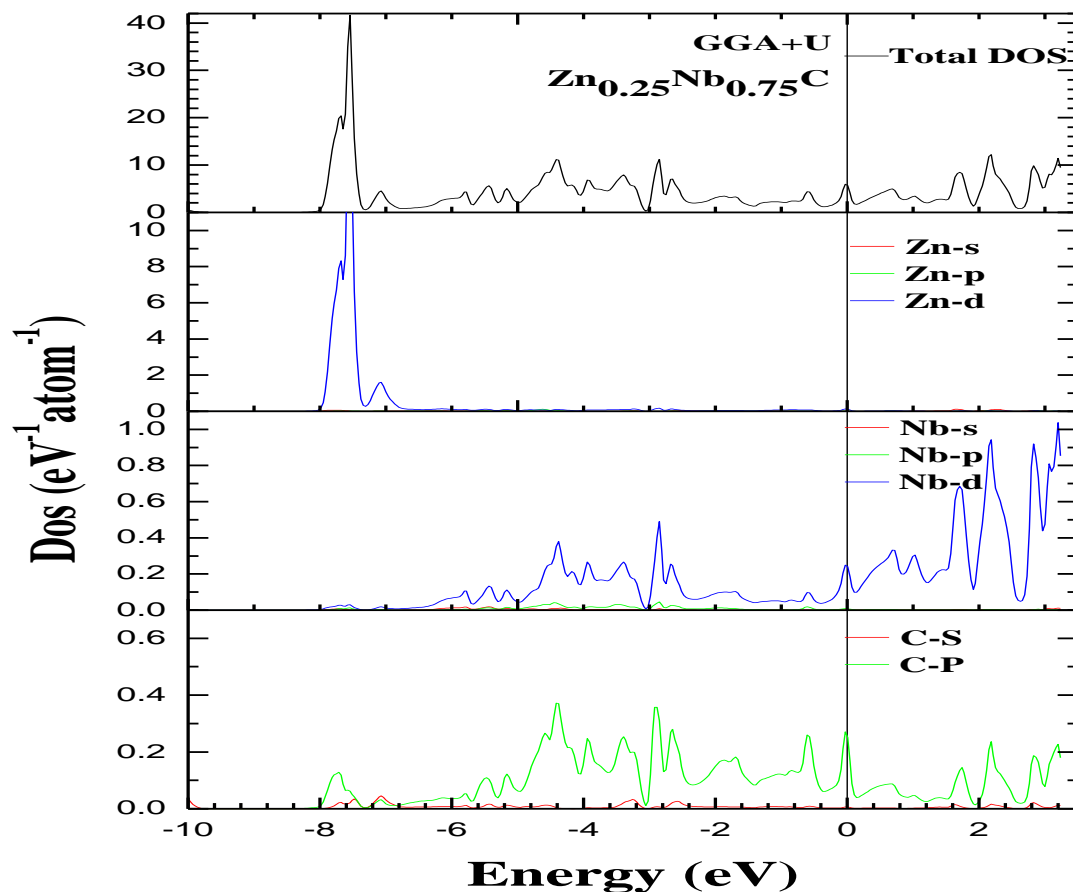


Figure II-18: Densité d'états totale DOS et partielle PDOS de l'alliage $\text{Nb}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{C}$ calculé par la GGA+U.

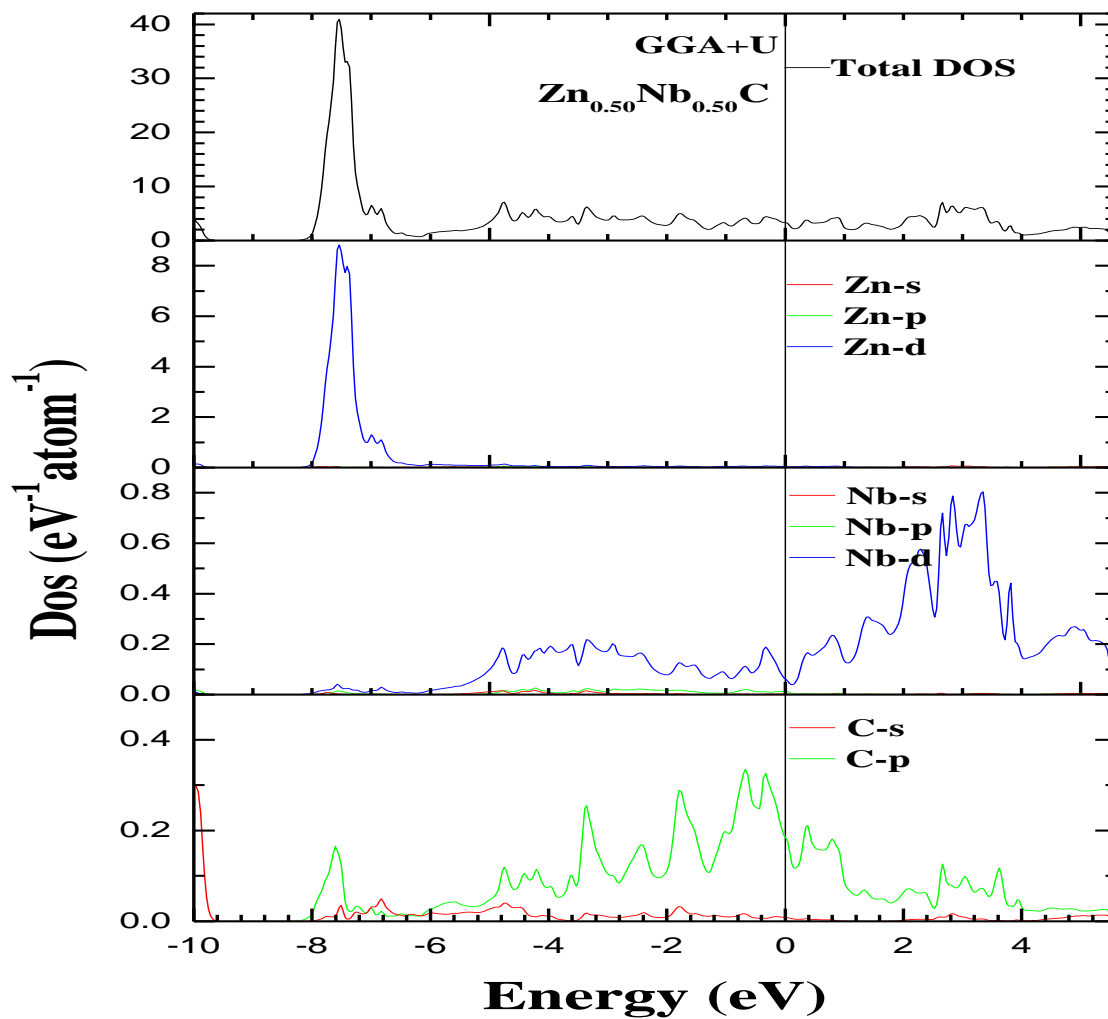


Figure II-19: Densité d'états totale DOS et partielle PDOS de l'alliage $\text{Nb}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{C}$ calculé par la GGA+U.

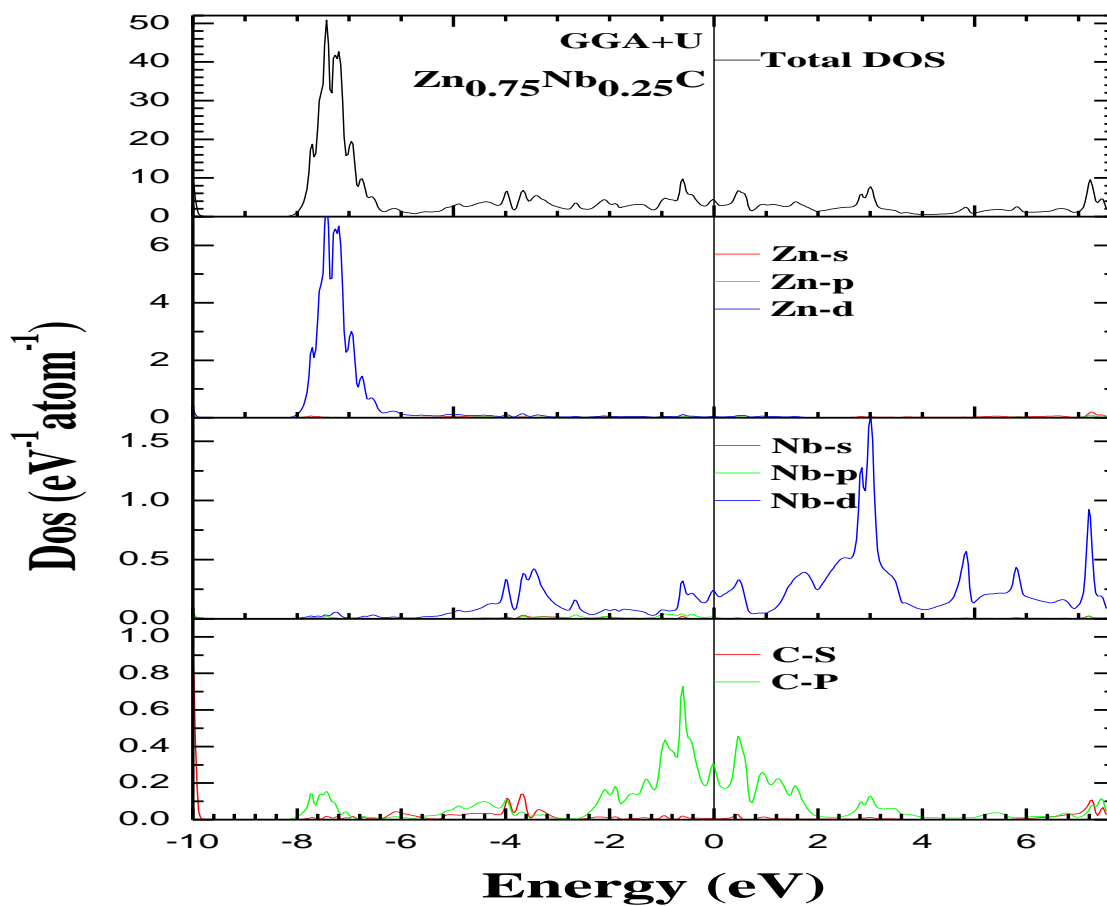


Figure II-20: Densité d'états totale DOS et partielle PDOS de l'alliage $\text{Nb}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{C}$ calculé par la GGA+U.

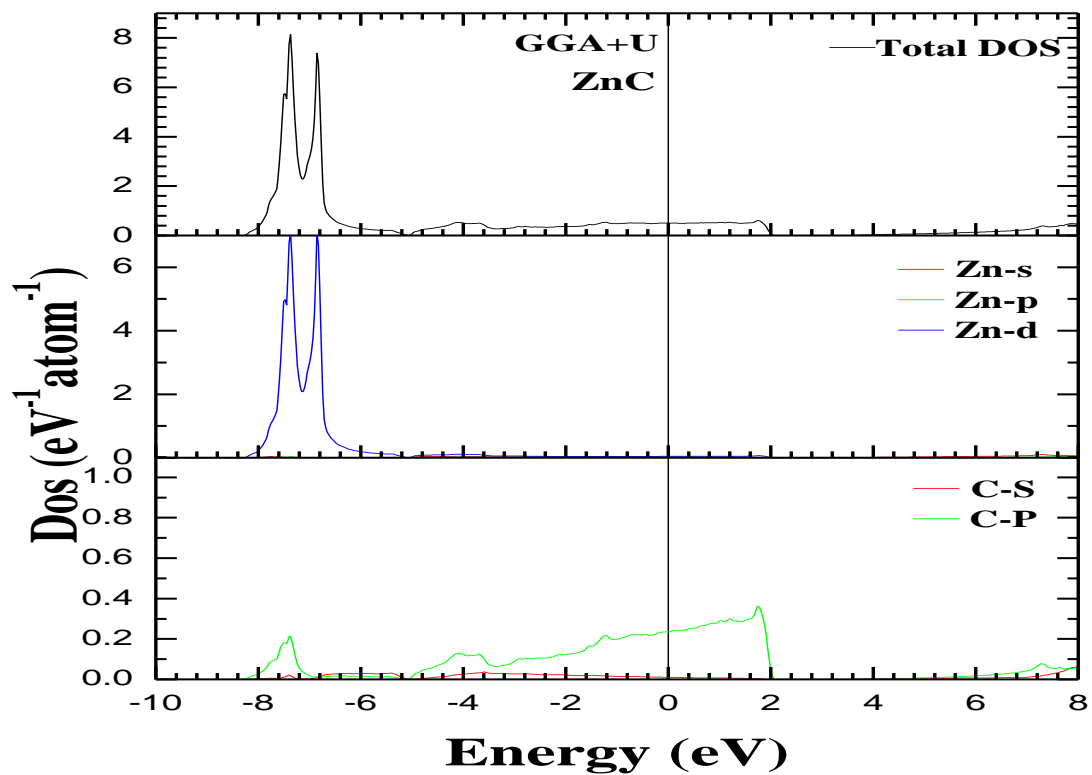


Figure II -21: Densité d'états totale DOS et partielle PDOS du ZnC calculé par la GGA+U.

II.4.3 Propriétés élastiques :

Le calcul des constantes élastiques C_{ij} permet de déduire les modules élastiques de rigidité Young et de cisaillement ainsi que le coefficient de poisson moyennant l'approche de contrainte-tension basé sur la loi du Hooke [15] pour des petites déformations ε . Le tableau II-7 résume les résultats obtenus en utilisant l'approximation GGA avec une structure cubique de type NaCl pour toute concentration. D'après les valeurs des C_{ij} des composés binaires et de l'alliage citées dans le tableau II-7, on voit bien que ces structures sont mécaniquement stables puisque les conditions de stabilité mécanique sont bien vérifiées [22] ($B > 0$, $C' > 0$, $C_{44} > 0$ et $C_{11} > 0$).

D'après ces résultats, les valeurs obtenues pour le binaire NbC sont très proches des résultats théoriques [16] et expérimentaux [17]. Pour l'autre binaire ZnC, on constate que les valeurs obtenues pour les constantes élastiques sont en bon accord avec d'autres valeurs théoriques [18]. On note que les valeurs expérimentales des C_{ij} pour le ZnC sont très rares. Pour l'alliage ternaire $Zn_xNb_{1-x}C$, on a ploté les résultats calculés des C_{ij} dans la figure II-25: $C_{11} - C_{12}$, C_{44} , $C_{11} + 2C_{12}$ supérieurs à zéro, et $C_{12} < B < C_{11}$, ce qui nous amène à dire que nos valeurs satisfont tous les critères de stabilité. Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} diminuent avec l'augmentation de la fraction atomique Zn. (Les valeurs expérimentales ou théoriques des C_{ij} pour l'alliage ternaire ne sont pas disponibles).

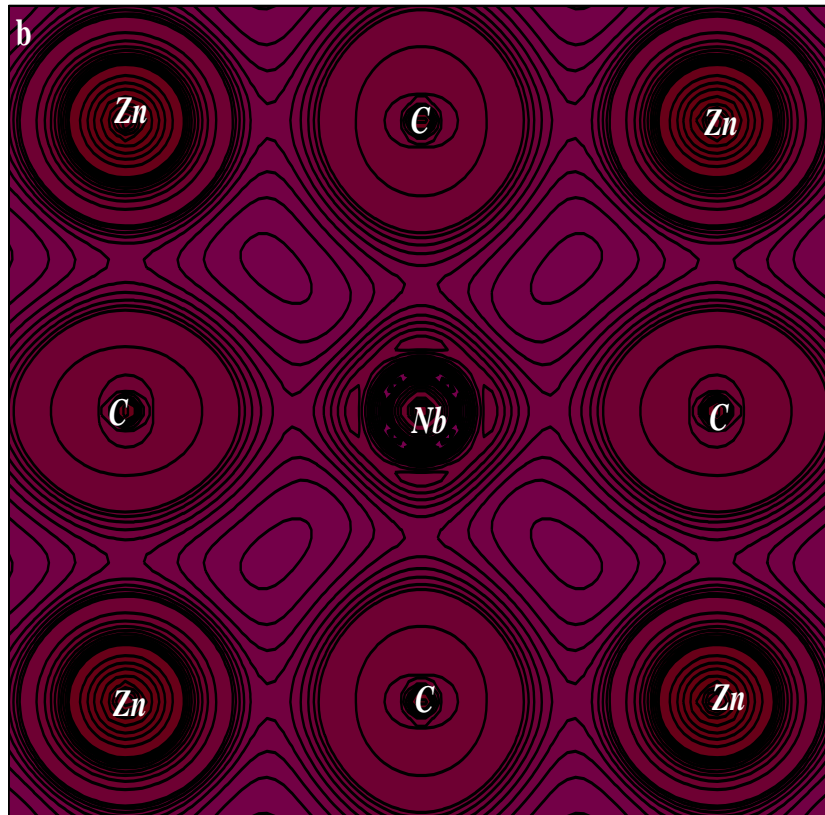


Figure II-22: Densité de charge électronique de l'alliage $Zn_{0.25}Nb_{0.75}C$ calculé par la GGA.

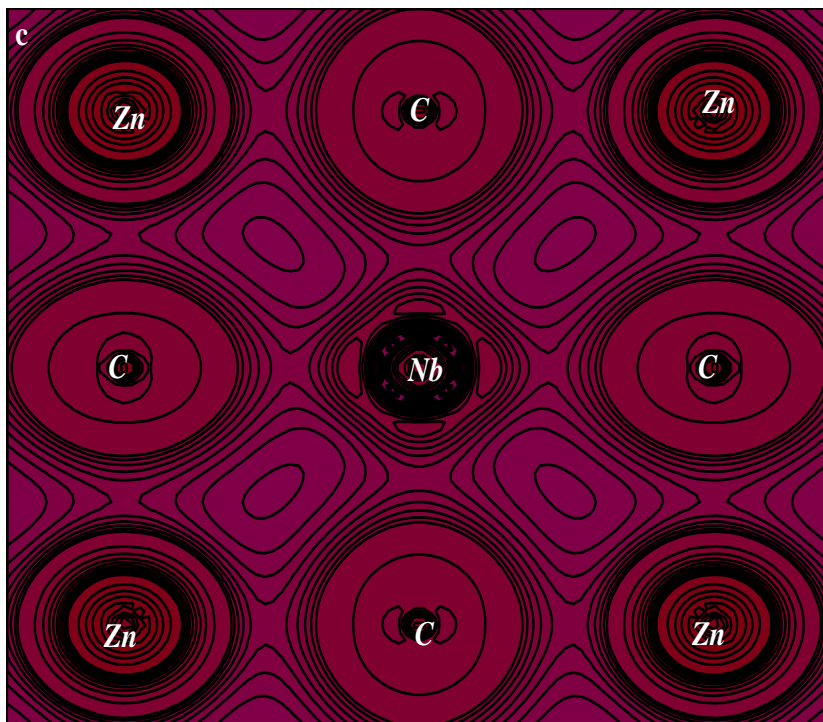


Figure II-23: Densité de charge électronique de l'alliage $Zn_{0.5}Nb_{0.5}C$ calculé par la GGA.

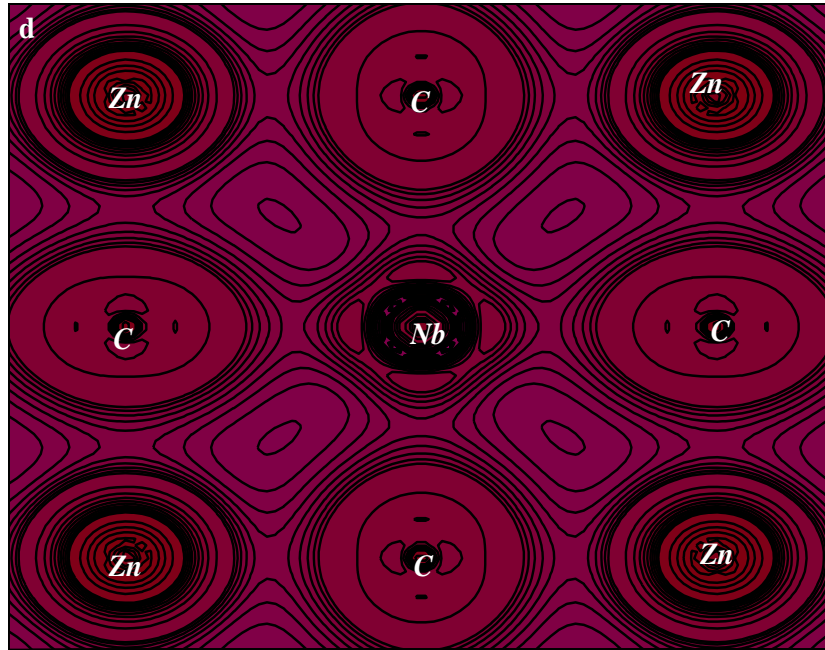


Figure II-24:Densité de charge électronique de l'alliage $Zn_{0.75}Nb_{0.25}C$ calculé par la GGA.

En se basant sur les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , on peut déterminer l'ensemble des grandeurs suivantes : le bulkmodulus B, le module de Young E, le module de cisaillement G, le coefficient de poisson ν et le facteur d'anisotropie Zener qui nous permettent d'obtenir des informations sur les caractéristiques des liaisons entre les plans atomiques adjacents et la stabilité structurale en utilisant les équations suivantes:

$$B = B_V = B_R = \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3} \text{(II-3)}$$

$$G_V = \frac{(C_{11} + C_{12} + C_{44})}{5} \text{(II-4)}$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \text{(II-5)}$$

$$G = \frac{(G_V + G_R)}{2} \text{(II-6)}$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \text{(II-7)}$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \text{(II-8)}$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \text{(II-9)}$$

Tableau II-7: les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} (en GPa), le Bulk module B , le module de Young E , Le module de cisaillement G (en GPa), le facteur d'anisotropie A et la pression de Cauchy calculés pour des alliages $Zn_xNb_{1-x}C$.

n	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$C_{12} - C_{44}$	B	G	E	ν	A	B/G
0	670	118	184	-66	302	216	525	0.21	0.66	1.39
0.25	519	133	140	-7	262	159	395	0.24	0.73	1.64
0.50	403	128	73	55	210	94	247	0.31	0.53	2.32
0.75	309	113	39	73	179	80	209	0.50	0.40	2.22
1	214	110	10	100	145	43	117	0.36	0.19	3.37

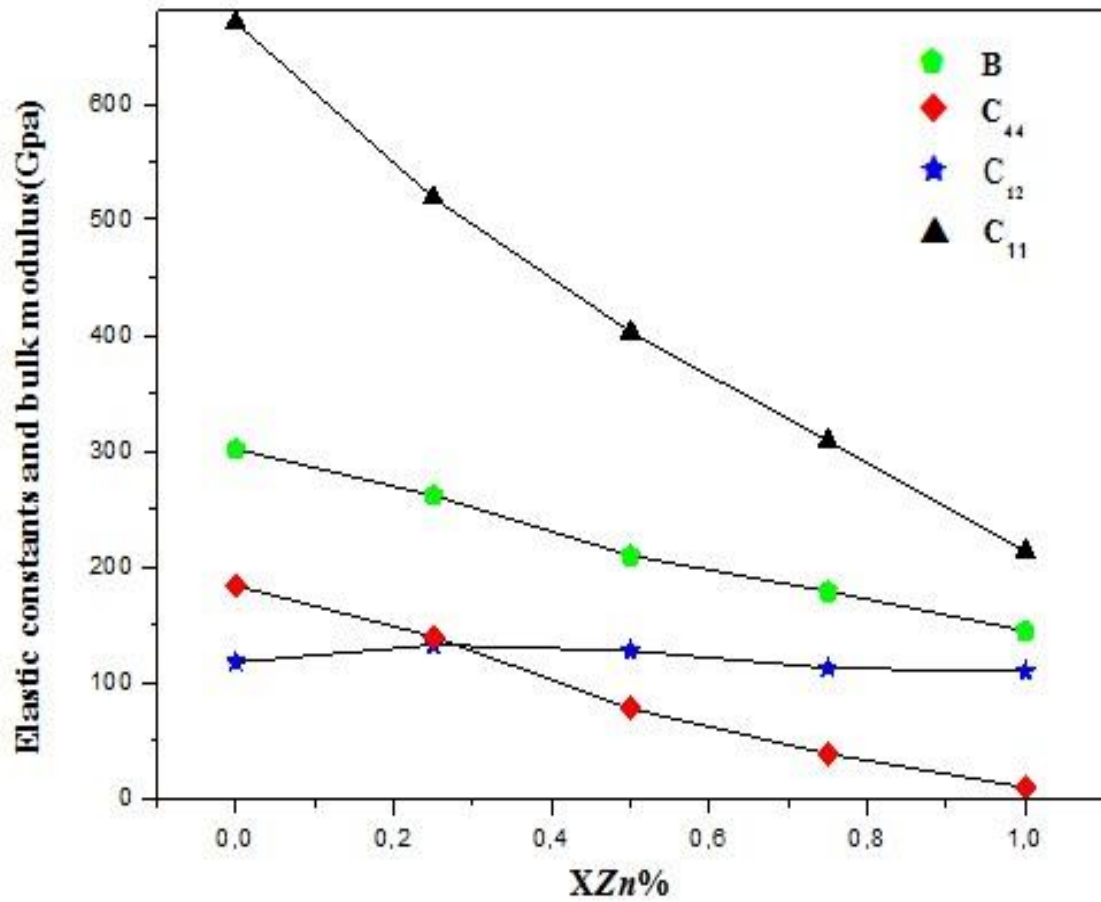


Figure II-25: Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} pour l'alliage $Zn_xNb_{1-x}C$ en fonction de la fraction atomique x obtenues par la GGA.

Le module de Young E diminue progressivement avec une augmentation de la fraction atomique Zn de 525 GPa pour $x=0$ (NbC) à 117 GPa pour $x=1$ (ZnC). Pour un cristal isotrope (A) est égal à 1, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope.

Les valeurs A calculées pour l'alliage $Zn_xNb_{1-x}C$, pour toutes les concentrations $0 \leq x \leq 1$, sont inférieures à 1 ce qui indique que ces composés présentent un caractère élastiquement anisotrope.

La ductilité / fragilité est liée aux critères Pettifor[19] sur la pression de Cauchy et le critère Pugh [20] sur le rapport B/G . Les matériaux sont généralement ductiles lorsque leur rapport B/G est supérieur à 1,75 et lorsque $(C_{12}-C_{44})$ est positif; sinon ils sont dans le régime fragile.

A partir des résultats affichés dans le tableau II-7 et selon les critères Pettifor[19] et Pugh[20], le NbC est considéré comme matériau fragile, pour l'alliage ternaire $Zn_xNb_{1-x}C$. On peut voir que B/G devient supérieur à 1,75 lorsque la fraction atomique Zn augmente à 0,5% (fraction molaire) dans le NbC indiquant que $Zn_xNb_{1-x}C$ montre un comportement ductile lorsque Zn est de 0,5% ou plus.

Ces résultats peuvent également être confirmés par le critère de pression de Cauchy $(C_{12}-C_{44})$. D'après nos calculs la pression de Cauchy $(C_{12}-C_{44})$ du NbC et $Zn_{0,5}Nb_{0,5}C$ sont - 66 et -55, respectivement. Le coefficient de Poisson ν est également largement utilisé pour refléter la stabilité d'un cristal contre le cisaillement, qui varie généralement de -1 à 0.5.

Plus le coefficient de poisson ν est grand, plus le matériau montre une meilleure plasticité, ce qui indique que le $Zn_{0.75}Nb_{0.25}C$ montre la meilleure plasticité dans notre alliage ($\nu = 0,50$). Le comportement de ductilité /fragilité peut également être caractérisé en utilisant le coefficient de Poisson ν . Selon Frantsevich et al. [21], le coefficient de Poisson est $\nu < 0,26$ pour les matériaux fragiles et $\nu > 0,26$ pour les matériaux ductiles. On peut remarquer dans le tableau II-7 que le rapport B/G et la pression de Cauchy sont en bon accord avec le coefficient de Poisson ν ce qui confirme la classification de la nature de la fragilité et de la ductilité pour l'alliage $Zn_xNb_{1-x}C$ (voir Figure II-26). Ceci indique que la dureté de $Zn_xNb_{1-x}C$ diminue avec l'augmentation de la fraction atomique Zn mais la ductilité augmente.

II.5. Effet de la pression sur les propriétés élastiques :

Pour confirmer la stabilité de la structure sous pression, nous calculons les constantes élastiques de $Zn_xNb_{1-x}C$ pour $x = 0.5$, dans le tableau II-8. Nous listons les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44} et B), le module de cisaillement G, le module de Young E, le coefficient de Poisson ν , l'anisotropie de Zener A et l'indice de Pugh de ductilité B/G sous une large gamme de pression (0-4 Gpa).

Nous remarquons que $C_{11} - C_{12}$, C_{44} , $C_{11} + 2C_{12}$ sont supérieurs à zéro et $C_{12} < B < C_{11}$. Ceci indique que nos résultats satisfont tous les critères de stabilité pour un cristal cubique.

On voit que, le bulk modulus B augmente de façon monotone avec une valeur de 240 Gpa à une pression de 4 Gpa, ce qui signifie que l'existence de la

pression externe augmente la capacité de résister aux déformations. Tandis que les C_{11} , C_{12} et C_{44} obtenus augmentent irrégulièrement.

On remarque que C_{11} , C_{12} et C_{44} augmentent avec la pression appliquée. En général, une déformation longitudinale produit un changement de C_{11} , puisque C_{11} représente l'élasticité en longueur, alors que C_{12} et C_{44} représentent l'élasticité en forme.

Une déformation transversale peut provoquer un changement de forme, mais aucun changement de volume. Dans ce travail, nous remarquons que C_{11} est plus sensible à la pression que C_{12} et C_{44} . Pour le montrer clairement, nous avons tracé les constantes élastiques de $Zn_{0.5}Nb_{0.5}C$ sous pression sur la Figure II.27.

Le module de cisaillement G est important pour mesurer la dureté sous la pression, nos résultats montrent que le module de cisaillement G augmente irrégulièrement et atteint une valeur maximale de 181 Gpa à une pression de 1,5 Gpa. Une valeur B/G élevée (faible) est associée à la ductilité (fragilité). Le Tableau II-8 montre que les valeurs calculées de B/G sous pression sont inférieures à 1,75. Selon Frantsevich et al. [21], nos résultats dans le tableau II-8 montrent que les rapports B/G sont en bon accord avec les coefficients de Poisson ν , ce qui nous amène à dire que notre alliage (pour $x = 0,50$) passe d'un régime ductile à un régime fragile ($P > 0$).

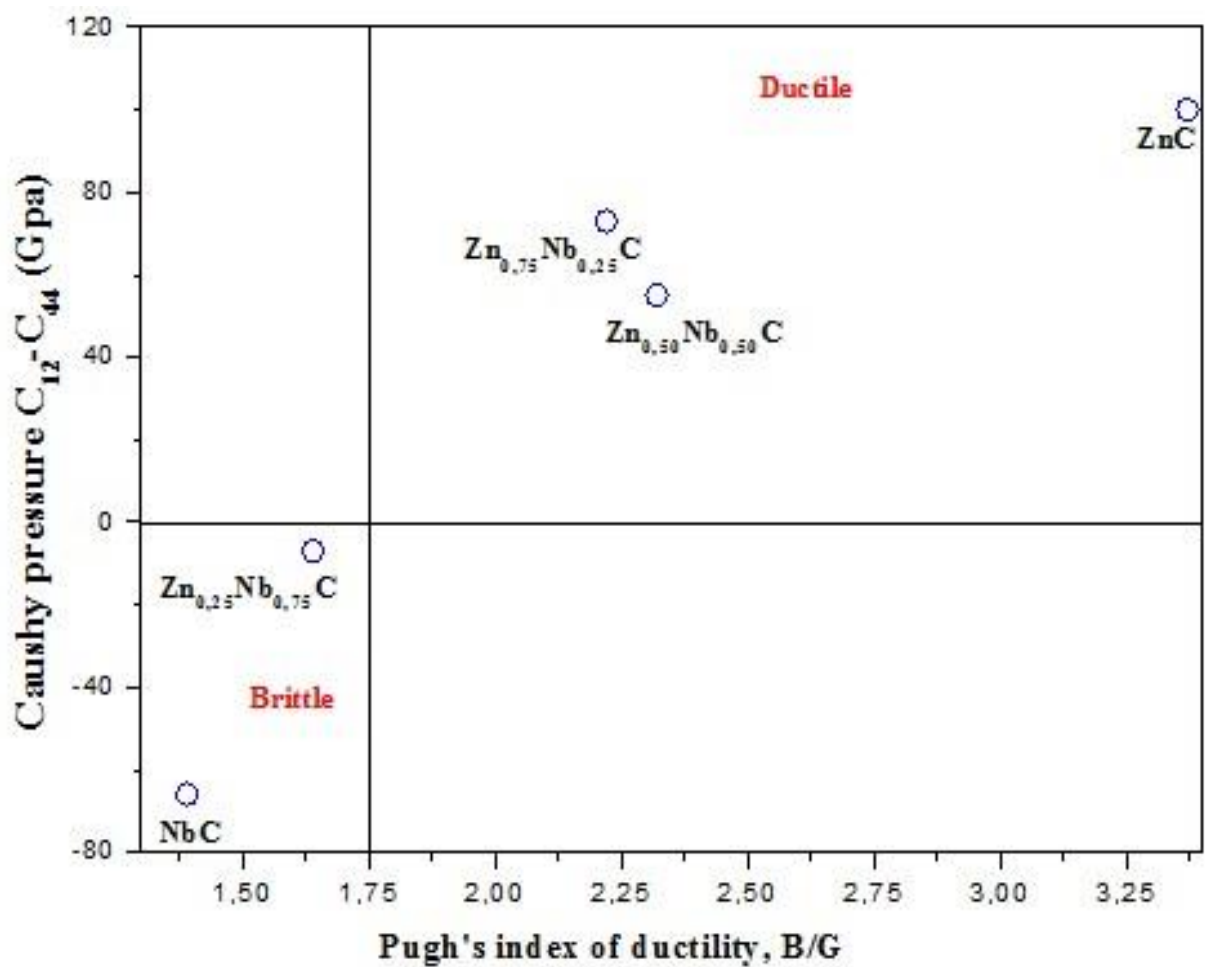


Figure II-26: Schéma de la fragilité et la ductilité pour les alliages $Zn_xNb_{1-x}C$.

Tableau II-8: La pression de Cauchy, les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} (en GPa), le Bulkmodulus B , le module de cisaillement G (en GPa), le module de Young E et le facteur d'anisotropie A , calculée pour des alliages $Zn_{50}Nb_{50}$ sous effet de pression.

p	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$C_{12}-C_{44}$	B	G	E	ν	A	B/G
0	403	128	73	55	210	94	247	0.31	0.53	2.32
0.5	424	122	89	32	223	135	337	0.15	0.59	1.65
1	434	120	90	30	225	136	341	0.24	0.57	1.64
1.5	431	124	83	40	227	181	429	0.18	0.54	1.25
2	430	128	83	45	230	131	331	0.25	0.55	1.74
2.5	454	123	90	33	234	140	350	0.25	0.54	1.67
3	461	122	89	32	236	141	351	0.25	0.52	1.67
3.5	468	123	96	26	239	146	364	0.25	0.56	1.63
4	455	131	88	43	240	139	350	0.25	0.54	1.73

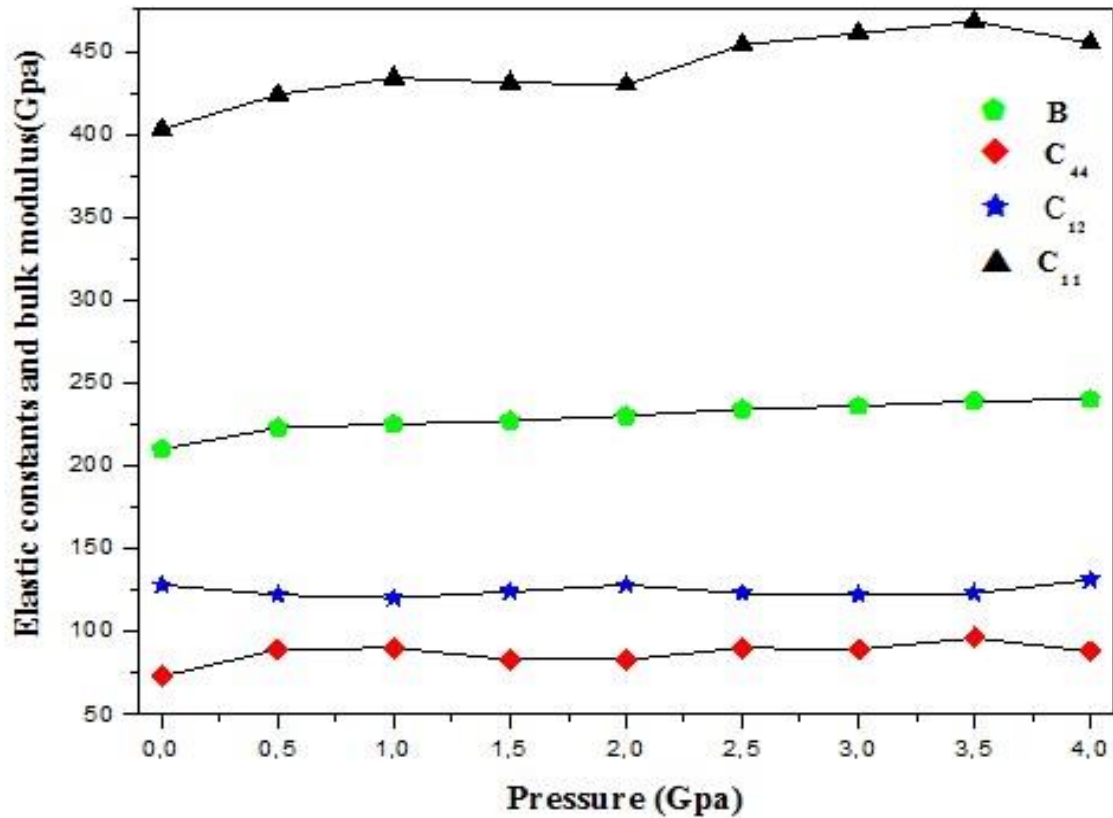


Figure II-27: Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} pour l'alliage $Zn_xNb_{1-x}C$ en fonction de la fraction atomique x de Zn, obtenues par GGA sous effet de pression.

II.6. conclusion

Dans ce chapitre on a étudié les propriétés structurales, électroniques et mécaniques de binaire NbC ,ZnC et leur alliage $Zn_xNb_{1-x}C$ en employant la théorie de la fonctionnelle de densité et comparé aux résultats expérimentaux disponible. De ce fait, On remarque que la *DFT* et notamment la GGA est adéquate pour cette étude.

Concernant les propriétés électroniques on s'est intéressé à la nature de la liaison chimique en se basant sur la densité de charge électronique en utilisant l'approximation GGA .puis on a calculé la densité d'états électronique par les deux approximations GGA et GGA+U pour la valeur d'Hubbard qui égale à 2ev

À propos des propriété structurale telles que le paramètre de maille a et le bulk modulus B en utilisant les deux approximations GGA et GGA+U à nous mener de dire que la valeur du paramètre de maille et le bulk modulus sont proche. Et la valeur les plus proche par rapport aux expérimentale sont celles trouveés par l'approximation GGA.

Au sujet des propriétés mécaniques, on a calculé les modules d'élasticité dans les deux cas sans préssion et sous effet des pressions en se basant sur les constantes élastique.

Références

- [1] L. E. Toth, Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic Press, New York, 1971.
- [2] W. S. Williams, Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 1999, 17, 21.
- [3] N. Fujita and H. Bhadeshia, Mater. Sci. Technol., 2001, 17, 403.
- [4] R. P. Santandrea, J. F. Henderson, H. H. Moeller, A. H. Bremser, K. E. Carr, J. T. Keeley and J. A. Heaney, Am. Ins. Aero. Astro., 1994, 1–4, 1173.
- [5] E. Gyarmati and H. Nickel, Method of making fuel and fertile elements for nuclear-reactor cores, US Pat. 3907948.
- [6] C.P. Kempter, R.J. Fries, Anal. Chem. 33 (1960) 570.
- [7] L.E. Toth, Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic Press, New York, 1971. E. K. Storms, The Refractory Carbides, Academic Press, New York, 1967.
- [8] T. Amriou, B. Bouhafs, H. Aourag, B. Khelifa, S. Bresson, C. Mathieu, Phys. B 325(2003) 46.
- [9] C.P. Kempter, R.J. Fries, Anal. Chem. 33 (1960) 570.
- [10] L. Ramqvist, Jernkontorets Ann. 152 (1968) 465.
- [11] H.W. Hugosson, O. Eriksson, U. Jansson, B. Johansson, Phys. Rev. B 63 (2001) 134108.
- [12] L.E. Toth, Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic Press, New York, 1971. E. K. Storms, The Refractory Carbides, Academic Press, New York, 1967.
- [13] L.E. Toth, Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic Press, New York, 1971.E. K. Storms, The Refractory Carbides, Academic Press, New York, 1967.
- [14] M. Rasander, E. Lewin, O. Wilhelmsson, B. Sanyal, M. lintenberg, O. Eriksson, U. Jansson, J. Phys. Condens.Matter 23 (2011) 355401.

- [15] E. Dieulesaint, D. Royer. Ondes élastiques dans les solides. Application au traitement du signal. Ed. Masson, Paris 6, 1974, 407 p.
- [16] A. Zaoui, B. Bouhafsa, P. Ruterana *Materials Chemistry and Physics* 91 (2005) 108–115
- [17] W. Weber, *Phys. Rev. B* 8 (1973) 5082.
- [18] V.V. Ivanovskaya, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii *Diamond & Related Materials* 16 (2007) 243–247
- [19] D.G. Pettifor, *Mater. Sci. Technol.* 8 (1992) 345–349.
- [20] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45 (1954) 823–843.
- [21] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta, in: I.N. Frantsevich (Ed.), *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook*, Naukova Dumka, Kiev, 1983, p. 60. C.P. Kempter, R.J.
- [22] G.V. Sin'ko, N.A. Smirnov, *J. Phys. Condens. Matter* 14 (2002) 6989.

Conclusion générale

Conclusion générale

Après avoir établi tout un chapitre pour les résultats obtenus, on va souligner l'intérêt et l'originalité de notre travail par cette conclusion. Pour cela, on va citer les différents points qu'on a traités avec les déductions correspondantes montrant ainsi l'intérêt et la nouveauté.

Les calculs ont été effectués dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) et en utilisant la méthode des ondes planes augmentées avec un potentiel total (FP-LAPW). Pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation on a utilisé deux approximations ; l'approximation du gradient généralisée (GGA) et l'approximation du gradient généralisée plus le potentiel d'Hubbard (GGA+U).

Nous avons, tout d'abord, calculé les propriétés structurales des composés binaires NbC, ZnC et leur alliage. Nous avons pu ainsi déterminer les paramètres du réseau d'équilibre, le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') en utilisant l'approximation (GGA) et (GGA+U). Les paramètres de réseaux calculés sont en bon accord avec les calculs théoriques et expérimentaux qui existent. On constate que les résultats trouvés en utilisant les deux approches sont très proches.

Pour les propriétés électroniques, nous avons calculé les densités d'états électroniques pour l'alliage $Zn_xNb_{1-x}C$ à différentes concentrations par les deux approches GGA et GGA+U. Les densités d'états (DOS) du NbC montrent une forte hybridation entre l'état d du métal et l'état p du Carbone, ce type d'hybridation disparaît de manière significative en ajoutant l'atome Zn. Lorsque nous avons utilisé GGA+U, nous avons trouvé que le terme U- Hubbard influence largement les états d. La corrélation électron-électron dans le calcul GGA+U décale les pics du niveau de Fermi. Concernant la densité de charge électronique calculée par l'approche GGA, on remarque une variation dans les contours d'une forme elliptique pour le NbC et une forme circulaire pour $Zn_xNb_{1-x}C$, ceci reflète le changement de la liaison d'une nature ionique à une nature covalente.

En ce qui concerne les propriétés élastiques, nous avons calculé les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}), les valeurs trouvées sont très proches aux résultats disponibles. Ces résultats sont calculés en utilisant l'approche (GGA). Autres paramètres tels que le module de compression (B_0), le module de Young (E), le module de cisaillement (G), le coefficient de Poisson (ν) et le paramètre d'anisotropie (A) sont calculés et comparés avec d'autres résultats.

Conclusion générale

Nous avons également calculé les constantes élastiques de l'alliage $Zn_{0.5}Nb_{0.5}C$ sous pression pour confirmer la stabilité de la structure. Le module de compressibilité et les constantes élastiques de $Zn_{0.5}Nb_{0.5}C$ augmentent avec l'augmentation de pression, ce qui signifie que l'existence de la pression augmente la capacité de résister à la déformation

Résumé

Dans ce travail, Nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et élastiques des alliages $Zn_xNb_{1-x}C$ de carbures de métaux de transition en fonction de la fraction atomique x en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Les calculs ont été faits par La méthode d'onde plane augmentée linéarisée (FP-LAPW) dans un cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA) et GGA +U (où U est l'approche de Hubbard) pour effectuer les calculs présentés ici. Les paramètres de maille, le module de compressibilité et sa dérivée, les constantes élastiques ont été déterminées. Nous avons obtenu le module de Young, le module de cisaillement, le coefficient de Poisson, le facteur d'anisotropie à l'aide des constantes élastiques calculées. Nous discutons des densités d'états électroniques totales, partielles et des densités de charge.

Abstract

We have investigated the structural, electronic and elastic properties of transition-metal carbides $Zn_xNb_{1-x}C$ alloys in the range of $0 \leq x \leq 1$ using the density functional theory (DFT). The full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within a framework of the generalized gradient approximation(GGA) and GGA+U (where U is the Hubbard correlation terms) approach is used to perform the calculations presented here. The lattice parameters, the bulk modulus, its pressure derivative and the elastic constants were determined. We have obtained Young's modulus, shear modulus, Poisson's ratio, anisotropy factor by the aid of the calculated elastic constants. We discuss the total and partial densities of states and charge densities.

ملخص

في هذا البحث ، قمنا بالتحقق من الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمرتنة لسبائك $Zn_xNb_{1-x}C$ من كبريتيد المعادن الانتقالية كدالة للكسر الذري x باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). تم إجراء الحسابات باستخدام طريقة الأمواج المستوية خطيا (FP-LAPW) بتقريب التدرج المعمم (GGA) بالإضافة إلى تقريب $GGA + U$ (حيث U هو منهج هوبارد) لإجراء الحسابات. قدم هنا ثابت الشبكة ، معامل الانضغاط ومشتقاته ، تم تحديد الثوابت المرتنة. حصلنا على معامل يونغ ، معامل القص ، نسبة بواسون ، عامل التباين باستخدام الثوابت المرتنة المحسوبة. نناقش كثافات الدول الإلكترونية الكلية و الكثافة الجزئية.