

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par :

KORICHI BELGACEM

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique

Spécialité: Physique des matériaux

Thème:

*Etude ab-initio des Propriétés
Structurales , Electroniques et Magnétiques des
carbures des métaux de transition Fe_4C et Co_2C*

Soutenu le : 30/09/2020

Devant le jury :

Mr BELARBI El Habib	Professeur	Président	U. Tiaret
Mr LARABI Abdelkrim	Docteur	Examineur	U. Tiaret
Mr RIANE Rabah	Professeur	Directeur de mémoire	U. Tiaret

ANNEE UNIVERSITAIRE 2019/2020

Remerciements

Mes remerciements vont en premier lieu à ALLAH le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données durant toutes ces longues années.

*Le grand merci à mon professeur **RIANE Rabah** pour avoir d'abord proposé ce thème, pour le suivi continué tout le long de la réalisation de ce mémoire, je lui adresse tous mes sincères respects pour son professionnalisme, sa disponibilité, sa patience et sa grande gentillesse.*

*Mes plus vifs remerciements s'adressent aussi à monsieur **BELARBI El Habib** qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*

*Mes remerciements vont également au **LARABI Abdelkrim** qui a accepté d'examiner mon travail.*

Sans oublié de remercier vivement tous les enseignants du département de physique et les camarades de la promotion.

Dédicaces

*Je dédie le présent mémoire :
A ma mère et mon père
A ma soeur et mon frère pour leurs
encouragements et leurs soutiens.
A Toute ma famille, A tous mes amis.*

Karichi Belgacem

Liste des Abréviations

Co : cobalt

Fe : fer

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory)

FP-LAPW : Fonction d'onde augmentées linéarisées à potentiel total (full potentiel linearized plane wave)

LSDA : Approximation de la densité de spin local (Local spin density approximation)

GGA : Generalized gradient approximation

APW : Augmented Plane Wave

MT : Muffin-Tin

LAPW : Linearized Augmented Plane Wave

B0 : Module de compressibilité (Bulkmodulus)

B' : Dérivée du module de compressibilité

Liste des Figures

Figure I-1: Tableau périodique des éléments. Les métaux de transition en couleur mauve.	4
Figure I-2: Structure cristalline des métaux de transition.	5
Figure I-3: les différents types de structure du fer.	9
Figure I-4: Structures hexagonale compacte (a), et cubique a face centrees (b) du cobalt.	10
Figure I-5: Trois genres de structures des carbures des métaux de transition.	11
Figure I-6: maille cristalline Fe(0) bcc ; B : pseudo-hexagonale Fe _{2.2} C ; C : hexagonale Fe ₃ C ; D : monoclinique Fe ₅ C ₂ ; E : orthorombique Fe ₇ C ₃ . Structure représentées à l'aide du logiciel Vesta et à partir de données cristallographiques issues de [19].	13
Figure I-7: Structures cristallines unitaires du FeC dans les phases martensitique (a) et austénitique (b).	14
Figure I-8: Structure cristalline de la cémentite Fe ₃ C.	15
Figure I-9: Figure I-9 Diagramme d'équilibre Fe-Fe ₃ C [24].	16
Figure I-10: Nouvelles structures de carbures de fer trouvées dans ce travail ;(a) Structure Fe ₄ C (P21 / m) ; (b) coordonnées 8 l'environnement du carbone et (c) l'environnement à 12 coordonnées (cube octaédrique hexagonal) du des atomes de fer en elle; (d) structure Fe ₄ C (I4 / m) et (e) environnement à 8 coordonnées de l'atome de carbone en elle; (f) structure Fe ₃ C (C2 / m) et (g, h) environnements à 9 et 8 coordonnées d'atomes de carbone en son sein; (i-k) représentations en boule et en bâton et polyédriques de la structure Fe ₃ C (I-4) et (l) coordonnées 9 environnement des atomes de carbone, (m) structure Fe ₂ C (Pnma) et (n) environnement à 8 coordonnées d'un atome de carbone en elle.	19
Figure I-11: Enthalpies des polymorphes Fe ₃ C - C2 / m, I-4 et P6322 en fonction de la pression. Les enthalpies sont représentées par unité de formule et par rapport à la cémentite (Pnma).	21
Figure I-12: Représentation structurale de fcc Co (gauche), hcp Co (centre) et Co ₂ C (à droite)[31].	22
Figure I-13: Structures cristallines de Co ₂ C (a) et Co ₃ C (b).	23
Figure I-14: Variation du point de Curie des cémentites substituées au cobalt en fonction du pourcentage de cobalt.	24
Figure I-15: Analyse thermomagnétique d'une cémentite pure.	25
Figure I-16: Outils à pointe en carbure montés sur un tambour rotatif d'une raboteuse.[33].	27
Figure I-17: Tarière verticale avec outils à pointe en carbure utilisée dans les constructions lourdes.[33]	27
Figure I-18: Exemples de quelques morceaux de carbure utilisés dans les mines de charbon. a) Foret conique en carbure (b) Trépan de forage plat avec insert WC-Co brasé.[33]	30
Figure I-19: Deux exemples de trépan rotatifs de forage au gaz: a) Trépan à deux pointes en carbure utilisé perçage rotatif de petits trous (b) Trépan rotatif tricône avec carbure cimenté incorporé têtes de bouton[33].	28
Figure II-1: Schéma de la représentation de la maille élémentaire en Sphère atomique (α) et en région interstitielle (I).....	39
Figure II-2 : wien2k	43
Figure III-1-a : Structure de Carbure de fer (Fe ₄ C).....	47
Figure III-1-b : Structure FCC de di cobalt de carbure Co ₂ C	47

Liste des Figures

Figure III-A-1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Fe_4C dans les états (antiferromagnétique, non magnétique et ferromagnétique).....	48
Figure III-A-2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume.....	51
Figure III-A-3 : les structures de bande de Fe dans la structure bcc et son carbure Fe_4C dans la même structure à partir de la constante de réseau d'équilibre calculée (U_p et d_n).....	52
Figure III-A-4 : Densité d'état totale et partielle dans la phase cubique du binaire Fe_4C	53
Figure III-B-1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Co_2C dans les états (antiferromagnétique, non magnétiques et Ferromagnétique).	55
Figure III-B-2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la phase fcc de Co et Co_2C	56
Figure III-B-3 : les structures de bande de Co dans la structure fcc et son carbure Co_2C dans la même structure à partir de la constante de réseau d'équilibre calculée.	58
Figure III-B-4 : Densité d'état totale et partielle (U_p et d_n) de Co_2C	59

Liste des Tableaux

Tableau I-1 : Paramètres structurels de certaines des phases trouvées par USPEX[28]	20
Tableaux I-2 : Les différentes classes des métaux ferreux et leur domaine d'applications. ..	26
Tableau III-A-1 : Calcul des propriétés structurale (Fe et Fe ₄ C) avec les 'approximation GGA_PBE et LSDA.....	50
Tableau III-A-3 : les valeurs des moments magnétiques du fer et carbure de fer (Fe et Fe ₄ C)	54
Tableau III-B-1 : Calcul des propriétés structurale (Co et Co ₂ C) avec les 'approximation GGA_PBE et LSDA.....	57
Tableau III-B-3 : Propriétés magnétiques du Co et Co ₂ C.....	60

Sommaire

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références	3

Chapitre I Etude bibliographique sur les carbures des métaux de transition

I-1 Les métaux de transitions	4
I-I-1 Présentation	4
I-I-2 Structure cristalline des métaux de transition	4
I-I-3 Combinaisons chimiques des métaux de transition	6
I-I-4 Configuration électronique	7
I-I-5 Propriétés des Métaux de Transition.....	7
I-I-5-1 Propriétés physiques	8
I-I-5-2 Propriétés chimiques.....	8
I-I-6 Le Carbone	8
I-I-7 Le Fer	9
I-I-8 Le Cobalt.....	10
I-2 Carbures des métaux de transitions	10
I-2-1 Introduction	10
I-2-2 Caractéristiques générales	11
I-2-3 Les structures cristallines des carbures des métaux de transition.....	11
I-2-4 propriétés	12
I-2-4-1 Propriétés mécaniques.....	12
I-2-4-2 Propriétés chimiques	12
I-3 Les carbures de fer.....	12
I-3-1 Les différents types de carbure de fer.....	12
I-3-2 Structure cristalline de Fe-C	13
I-3-3 La cémentite Fe ₃ C (carbure de Fer).....	15
I-3-3-1 Diagramme d'équilibre Fe-Fe ₃ C	16
I-3-4 Structures et compositions de carbures de fer stables à des pressions ultra élevées. ..	17
I-4 Les carbures de cobalt (Co _x C)	21
I-4-1 Influence du cobalt sur les propriétés de la cémentite.....	24

Sommaire

I-4-2 Influence du cobalt sur le point de curie de Fe ₃ C	24
I-4-3 Évolution thermique des cémentites au cobalt	25
I-5 Domaine d'utilisations	25
I-5-1 Couteaux refendeurs	25
I-5-2 Composants de manipulation des fluides	26
I-5-3 Applications de transport et de construction	27
I-5-4 Extraction et forage de pétrole et de gaz	27
I-5-5 Outils de coupe au diamant	28
Références	29

Chapitre II Méthode de calcul

II-1 Introduction	31
II-2 Equation de Schrödinger	31
II-2-1 Approximation de Born Oppenheimer	31
II-2-2 Approximation de Hartree-Fock	32
II-3 La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	32
II-4 Approximations :	34
II-4-1 Approximation de la densité locale (LDA).....	34
II-4-2 L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	36
II-5 Résolution des équations de Kohn-Sham à une particule	37
II-6 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	38
II-7 Méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation (LAPW).....	40
II-8 Le code Wien2k.....	41
Références	44

Chapitre III Résultats et discussions

III-1 Introduction	46
III-2 Détails de calcul	46
III-Partie A: calcul des Propriétés structurales,électroniques et magnétiques du Fer Fe et son carbure de fer Fe ₄ C.....	48

Sommaire

III-A-1 Stabilité magnétique du binaire Fe_4C	48
III-A-2 Propriétés Structurales du Fer (Fe) et son carbure (Fe_4C)	49
III-A-4 Propriétés Electroniques du Fer Fe et son Carbure Fe_4C	52
III-A-4-1 Structure de bande de Fe et Fe_4C	52
III-A-4-2 Densité d'état (DOS) du Fer Fe et son Carbure Fe_4C	53
III-A-5 Propriétés magnétiques du Fer Fe et son Carbure Fe_4C	54
III-Partie B : calcul des Propriétés structurales,électroniques et magnétiques du Cobalt Co et son carbure Co_2C	55
III-B-1 Stabilité magnétique du Carbure de Cobalt Co_2C	55
III-B-2 Propriétés Structurales du Cobalt et son Carbure Co_2C	56
III-B-4 Propriétés Electroniques du Cobalt Co et son Carbure Co_2C	58
III-B-4-1 Structure de bande de Co et Co_2C	58
III-B-4-2 Densité d'état (DOS) du Co et Co_2C	59
III-B-5 Propriétés magnétiques du Cobalt Co et son Carbure Co_2C	60
Références	61
Conclusion générale	63

Introduction générale

Introduction Générale

Introduction générale

Les carbures des métaux de transition constituent une classe diversifiée de matériaux avec de nombreuses applications technologiques. En raison de leur grande résistance et durabilité, ils ont traditionnellement été utilisés dans des conditions extrêmes de température et de pression; par exemple, dans des buses de fusée et des forets. Leur dureté leur a donné des applications dans les outils de coupe, les pointes de chaussures de golf et les pneus d'hiver.

Dans les alliages ferreux, ce sont les composants responsables de la ténacité des aciers. Cependant, ils ont également des propriétés optiques, électroniques et magnétiques intéressantes et ont été utilisés pour le revêtement optique de contacts électriques, de barrières de diffusion et d'autres utilisations.

Les carbures de métaux de transition (TM) se combinent propriétés typiques des matériaux céramiques avec celles typiques des métaux [1, 2].

La science informatique des matériaux est aujourd'hui l'une des plus grands domaines de recherche. Elle a connu une croissance très rapide et obtient toujours sa pleine force. Toutes ces avancées sont dues à l'augmentation rapide en puissance de calcul et les développements des méthodes *ab-initio* précises et en particulier, les méthodes basées sur la densité fonctionnelle (DFT) qui sont utilisées pour étudier les propriétés physiques des matériaux, améliorer leur propriétés, et de concevoir de nouveaux matériaux avec des performances exceptionnelles

Un très grand nombre de matériaux sont étudiées en utilisant des méthodes *ab initio* basées sur la théorie fonctionnelle de la densité(DFT). Les carbures de métaux de transition avec les formules *TMC* avec (TM : Fe et Co) sont discutées en détail.

Le présent mémoire a pour objectif d'étudier l'effet de l'insertion du Carbone sur les propriétés mécaniques, électroniques et magnétiques du Fer et du Cobalt, en utilisant la méthode FP-LAPW dans le cadre de la DFT.

Notre mémoire s'articule autour de trois chapitres :

Introduction Générale

* le premier chapitre : c'est une recherche bibliographique et généralités sur les carbures des métaux de transition. Deux grandes parties ont été développées : les carbures des métaux de transition, puis les carbures de fer et cobalt.

* deuxième chapitre : est consacré à la méthode de calcul à savoir la méthode des ondes planes augmentées linéaires (FP-LAPW), utilisée dans le cadre de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} est calculé par les approximations du gradient généralisé (GGA) et celle de la densité locale (LDA). Les résultats de calcul sont trouvés par le code WIEN2k.

* Le troisième chapitre : résume les résultats obtenus lors de notre étude, leurs interprétations physiques ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles.

Finalement, nous concluons sur les résultats théoriques et les propriétés physiques des carbures des métaux de transition (carbure de fer et cobalt).

Introduction Générale

Références

[1] W. S. Williams, Science 152, 34,(1966).

[2] Toth, L. E. "Transition metal carbides and nitrides, edited by Academic Press." New York ,(1971).

Chapitre I

Etude bibliographique sur les carbures des métaux de transition

I-1 Les métaux de transition

I-I-1 Présentation

Les 38 éléments chimiques [1] du numéro atomique 21 à 30, 39 à 48, 72 à 80 et 104 à 112. Ce nom vient de leur position dans le tableau périodique des éléments, qui reflète l'addition successive d'un électron dans l'orbitale (d) des atomes lors du passage de l'un à l'autre au cours du temps. La figure (I.1) montre le tableau périodique avec les éléments de transition accentués par la couleur mauve.

Tableau Périodique (Mendeleïev, 1869)

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

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

I-I-2 Structure cristalline des métaux de transition

Sans développer la théorie de l'état métallique, rappelons-nous que les atomes de métaux, qui sont des corps chimiquement hautement électropositifs, voient leurs électrons périphériques (ou électrons de valence) se détacher d'eux lorsqu'ils sont disposés en cristaux pour se déplacer dans les intervalles du réseau qu'ils constituent [2].

En conséquence, un métal peut être réalisé exceptionnellement comme un fluide électriquement négatif, parmi les lésions se trouvent des sphères électroniquement positives, disposées suivant un arrangement régulier

Ainsi, l'empilement d'atomes dans le métal donnera une structure cristalline (la forme cristalline dite amorphe, où les atomes sont disposés de manière chaotique, ne sera pas prise en compte).

Dans presque tous les cas, les structures cristallines des métaux purs sont simples du type : cubique à faces centrées (C.F.C), cubique centré (C.C) et hexagonal compact (H.C).

Les atomes métalliques semblent agir comme de minuscules boules qui s'empileraient aussi épaisses que possible. Les C.F.C et H.C ont une compacité globale de 74%, mais dans certains cas, la liaison métallique a une certaine directionnalité et les atomes s'empilent dans une structure plus flexible: C.C avec une compacité de 68% [3].

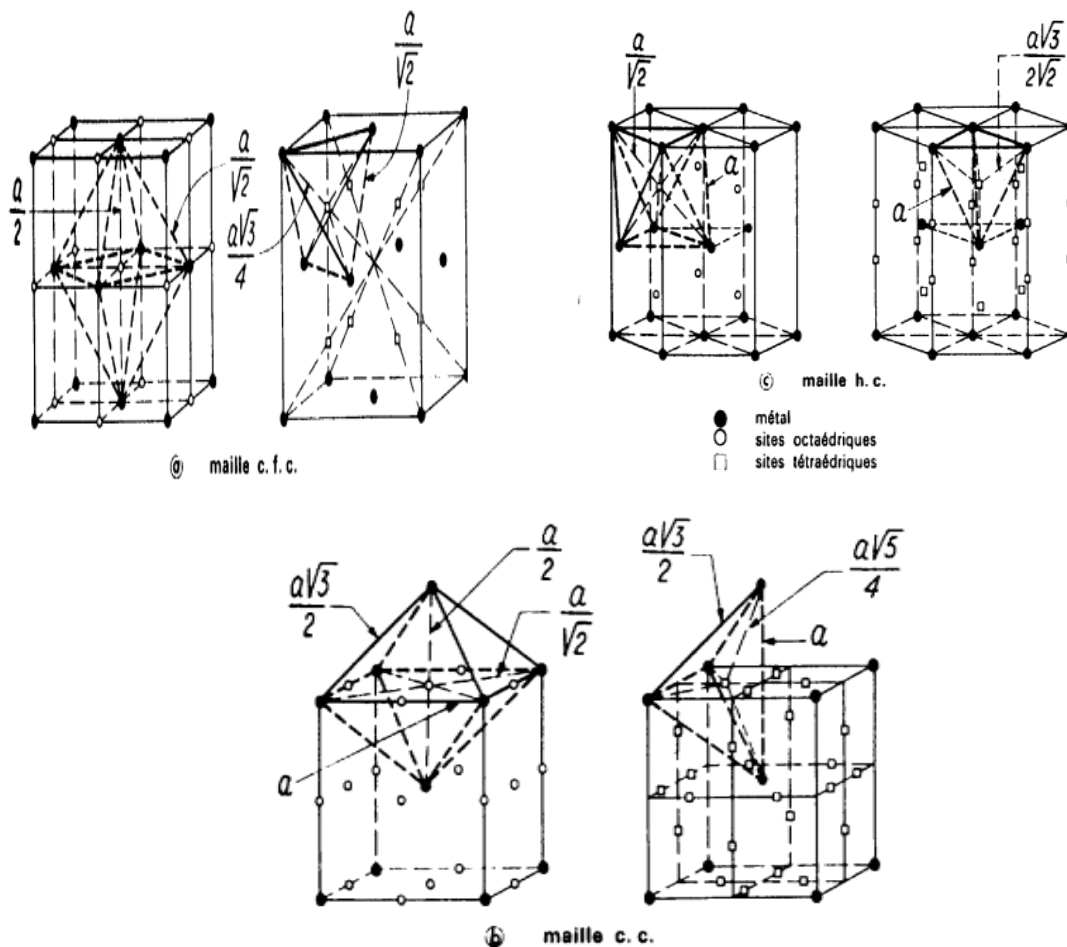


Figure I-2 Structure cristalline des métaux de transition.

Les sites interstitiels préférentiels dans les mailles des réseaux de transitions sont:

- Octaédriques.
- Tétraédriques.

La plupart des métaux présentent plusieurs structures cristallines en fonction de la température : on parle de formes et de transformations allotropiques (α , β , γ ,...). Les structures sont en général simples [4].

I-I-3 Combinaisons chimiques des métaux de transition

Les composés formés par les éléments d'alliage sont de plusieurs types:

- Précipitations formées en phase solide.
- Composés qui se forment au moment de la solidification; ce sont souvent des oxydes (oxycarbonés, oxysulfures).

Dans le cas des alliages Fe-C, il faut distinguer:

1. Précipités actuellement connus pouvant être remis en phase solide à haute température: carbures, carbonitrides, certaines nitrides.
2. Précipitations pratiquement insolubles: oxydes, oxysulfures, oxycarbosulfures,....
3. Séries de phases distinctes et les liaisons formées entre deux (ou plus) métaux de transition (semblables à des liaisons métalliques) et, sont souvent nommés combinaisons métalliques [5].

Contrairement aux solutions solides, dans la majorité des cas, des combinaisons chimiques se forment entre des éléments dont les réseaux cristallins ont des structures très différentes.

Parmi toutes ces combinaisons chimiques probables (glucides M_xC_y , nitrates M_xN_y , sulfures M_xS_y , hydrates M_xH_y) formées par un élément de transition M et l'un de ces quatre éléments (hydrogène, alésage, carbone, azote), les composés d'intérêt sont les glucides M_xC_y . Ainsi, ce sont les combinaisons exclusives entre un métal de transition et le carbone (tous deux considérés comme des solutés dans le solvant Fer).

Dans les aciers (cas spécifique des alliages Fe-C), les scientifiques ont découvert qu'un seul groupe de ces métaux de transition contribue à la formation des carbures.

Il est universellement connu que les éléments métalliques dont le réseau cristallin est cubique à faces centrées (Ni, Co, Cu, Al, Pb) ne forment pas de carbures particuliers dans les aciers.

D'autres métaux, contrairement à ceux mentionnés précédemment, se combinent avec le carbone pour donner des carbures correspondant aux formules de stochiométrie M_xC_y , quel que soit leur réseau (cubique centré pour Cr, W, V, Mo, Nb, etc., quadratique pour Mn, hexagonale compacte pour Ti, etc.).

I-I-4 Configuration électronique

Du Scandium au Zinc, les éléments du bloc d comblent progressivement leurs lacunes. Orbitale d à travers la série [6]. À l'exception du cuivre et du chrome, tous les éléments de bloc d a deux électrons dans leur orbite externes, même les éléments avec une orbite (d). Ceci est inhabituel car normalement les orbitales inférieures sont remplies avant les orbitales externes, mais dans ce cas, les orbitales $(n + 1)s$ des éléments sont à un niveau d'énergie inférieur à celui des orbitales (nd). Parce que les atomes sont toujours dans leur état d'énergie le plus stable, les orbitales $(n + 1) s$ sont remplies en premier.

I-I-5 Propriétés des Métaux de Transition

Les métaux de transition ont généralement une densité et une température de Fusion et vaporisation rapides sauf groupe 12, qui au contraire ont un point de fusion assez faible: le mercure est donc liquide au-dessus de $-38,8^\circ\text{C}$ et le copernicien serait liquide.

Peut-être même gazeux à température ambiante. Ces propriétés sont dérivées de la capacité des électrons de la sous-couche d Pour passer au réseau métallique. Dans les substances métalliques, plus le nombre d'électrons partagés entre les noyaux est élevé, plus la cohésion métallique est grande [6]. Ils ont des caractéristiques intéressantes pour l'industrie, la construction et la construction. Vues quotidiennes:

- Ils sont beaucoup plus rigides que les métaux des groupes 1 et 2.
- Ce sont de puissants conducteurs thermiques et électriques.
- Ils peuvent former des alliages entre eux.

- Ils ont de nombreux états d'oxydation.
- Ils forment des composés colorés.
- Certains sont de bons catalyseurs.

I-I-5-1 Propriétés physiques

Il existe plusieurs caractéristiques communes aux éléments de transition, de sorte que les métaux de transition sont brillants et translucides, principalement gris ou blancs, bien que l'or et le cuivre aient des couleurs spéciales. Différents des éléments extérieurs du tableau périodique, ils sont d'excellents conducteurs de chaleur et d'électricité, les métaux de transition sont malléables (Facilement martelés ou courbés), ces métaux ont tendance à être très difficiles.

I-I-5-2 Propriétés chimiques

Généralement, les métaux de transition ont été caractérisés par un certain nombre de propriétés chimiques qui ont de nombreux états d'oxydation. Les métaux de transition de tailles similaires sont sur la même ligne dans le tableau périodique et dans la ligne d ont le même rayon, de sorte qu'ils peuvent être facilement combinés, ce qui donne un alliage métallique très utile car il résiste à la corrosion et peut réduire les défauts métalliques tels que les coûts élevés.

Les métaux de transition dans la rangée d, permettant un mélange simple de pièces et de sculptures en alliage métallique [7],[8]. Les éléments de transition forment plusieurs composés binaires ou ternaires avec l'oxygène et l'azote.

I-I-6 Le Carbone

Le carbone est un élément non métallique de la deuxième période du quatrième groupe, dont $Z = 6$ et de masse = $12,01 \text{ g/mol}$; sa température de fusion est de 3500°C et son rayon atomique est de $0,77 \text{ \AA}$. C'est un élément polymorphe. Dans des conditions ordinaires, il se présente sous la forme d'une variété de graphite mais peut se présenter sous la forme d'une variété de diamant métastable [9]. Le carbone est soluble dans le fer liquide et solide, mais peut également former une combinaison chimique, ciment Fe_3C et alliages à haute teneur en carbone, graphite. Le carbone est l'ingrédient le moins cher et le plus efficace pour durcir le fer.

Les propriétés mécaniques des alliages obtenus à partir de Fe-C dépendent à la fois de la teneur en carbone, des autres éléments d'alliage et du traitement thermique. L'électronégativité du carbone dans l'échelle de PAULING est de $\chi = 2,55$. C'est l'élément essentiel pour durcir l'acier. Au-delà de 0,6% de carbone, la zone des aciers à outils, caractérisée par des niveaux de dureté élevés et correspondant au domaine des aciers pour travail à froid et des aciers à coupe rapide, est atteinte. Il convient de rappeler que l'augmentation incrémentielle de la teneur en carbone contribue à une diminution de la température de Liquidus et Solidus et, par conséquent, une diminution des niveaux de température due au traitement à chaud et au traitement thermique.

I-I-7 Le Fer

Le Fer est un alliage blanc argenté. Le numéro atomique est 26. Pour une masse atomique $M = 55,85 \text{ g/mol}$ avec un rayon atomique $1,27 \text{ \AA}$. Le fer le plus pur actuellement disponible contient 99,999% de Fe [10]. La température $T_f = 1536 \text{ }^\circ\text{C}$ et présente trois formes polymorphes: α , γ et δ . Sa densité est de 7,68 pour ($\alpha - \text{Fe}$). Le ($\alpha - \text{Fe}$) se produit à des températures inférieures à $910 \text{ }^\circ\text{C}$ et supérieures à $1392 \text{ }^\circ\text{C}$. Fer α à une distance réticulaire C.C réseau de $2,8606 \text{ \AA}$. Le Fer γ existe entre $910 \text{ }^\circ\text{C}$ et $1392 \text{ }^\circ\text{C}$, et possède un réseau CFC avec une équidistance de $3,6450 \text{ \AA}$ à $910 \text{ }^\circ\text{C}$ et une densité supérieure à celle de $\text{Fe}\alpha$ et est évalué à $8,81 \text{ g/cm}^3$. L'atome de Fer a 26 électrons, répartis sur les niveaux K (2 électrons), L (couche complète avec $2 + 6$ électrons), M (couche incomplète de $2 + 6 + 6$ éléments) et N (avec 2 électrons) comme écrit: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. C'est une des caractéristiques des métaux de transition de la quatrième période du classement périodique, d'avoir un niveau 3d incomplet. Il s'ensuit que dans le fer à l'état solide, les électrons 3d et 4s participent à la liaison chimique. L'électronégativité du fer est de 1,83. Il s'ensuit que dans le Fer à l'état solide, les électrons des niveaux 3d et 4s participent à la liaison chimique. L'électronégativité du Fer est de 1,83.

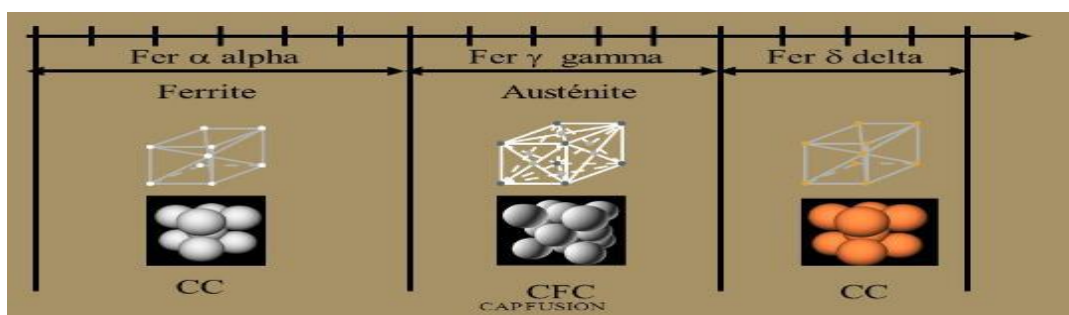


Figure I-3 les différents types de structure du fer.

I-I-8 Le Cobalt

À l'état massif, le cobalt adopte deux structures cristallines: une structure hexagonale compacte (hcp) en dessous de 698 K (420 ° C) de paramètres de maillage $a = 0,251$ nm et $c = 0,407$ nm et à haute température, une structure cubique face centrée (cfc) de $a = 0,355$ nm (figure I-4). Le cobalt est un métal qui semble être cassant, dur, réactif, très proche du fer et du nickel. Sa perméabilité magnétique est environ les deux tiers de celle du fer. Il a une transition ferromagnétique avec une température de Curie. $T_f = 1121^\circ\text{C}$ et a aimant de saturation de l'ordre de $1.7 \mu_B$ / atome (~ 1380 emu / cm³ à 300 K [11]). La surface de moindre énergie dans le Co-hcp est (0001) [12] elle vaut selon les calculs 2.775 J/m² [13] ou 2.74 J/m² [14], la valeur expérimentale est de 2.550 J/m² [15]. Dans le cas du Co-cfc, les valeurs d'énergie de surface calculées (001) et (111) sont respectivement de $2,78$ J / m² et $2,70$ J / m² [14]. Les valeurs expérimentales de ces deux surfaces sont de l'ordre de $2,55$ J / m² [14].

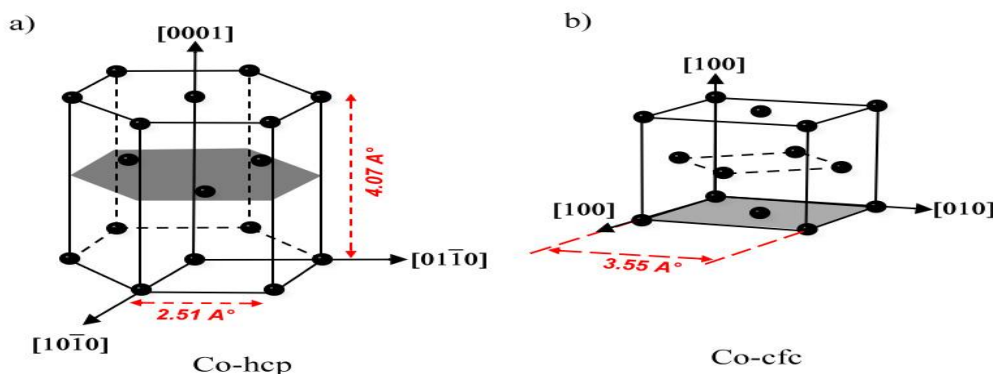


Figure I-4 Structures hexagonale compacte (a), et cubique a face centrées (b) du cobalt.

I-2 Carbures des métaux de transition

I-2-1 Introduction

Les carbures sont des combinaisons de carbone avec un autre élément ou plus, d'une série périodique, qui peuvent appartenir aux groupes IA, IIA, IIIA et peuvent également être un métal de transition des groupes IV, V, VI. Les éléments métalliques forment généralement des carbures; ils peuvent être classés en différentes formes de différentes structures et caractéristiques physico-chimiques. Les carbures de métaux de transition sont des composés contenant deux types d'atomes dont un type est un métal de transition, tel que (W, Co, Fe...etc). Et l'autre est le carbone. Dans ce chapitre, nous passerons en revue divers systèmes MT-C.

I-2-2 Caractéristiques générales

La plupart des carbures ont la particularité d'être réfractaires. Ils ont une dureté élevée (la micro-dureté est comprise entre 2000 et 3000 kg / mm²), ainsi qu'une grande résistance aux chocs thermiques et à l'oxydation. Celles-ci sont donc beaucoup plus utilisées pour les méthodes de coupe à grande vitesse des aciers. Ses points de fusion sont très élevés autour de 3000 ° C (par exemple 3600 ° C pour le NbC) qui est principalement utilisé dans les revêtements réfractaires.

En revanche, les carbures des métaux de transition ont des conductivités thermiques identiques à celles des métaux et conduisent donc 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 du fait de leur organisation interne et d'autres sont supraconducteurs et leurs températures critiques sont parmi les plus élevées dans le domaine de la supraconduction (ZrC, NbC, ...).

I-2-3 Les structures cristallines des carbures des métaux de transition

On distingue trois genres de structure des carbures des métaux de transition (figure I-5) selon le type de réseau de métal :

La structure B1 (NaCl), où les sites interstitiels octaédriques de l'élément métallique, de type (CFC), sont totalement occupés par les atomes de carbone. Elle présente le monocarbure stœchiométrique des groupes IV et V. Par exemple TiC, ZrC, HfC, VC, NbC et TaC.

La structure L'3, où les atomes de carbone occupent la moitié des sites interstitiels octaédrique du sous-réseau de l'élément métallique, de type hexagonal compact (Hcp) existe dans les composés stœchiométriques de type M₂C. par exemple V₂C, Ta₂C, Mo₂C et W₂C.

La structure WC, où les atomes de carbone occupent les sites interstitiels du centre d'un prisme trigonal du sous réseau de l'élément métallique, est hexagonal simple [16].

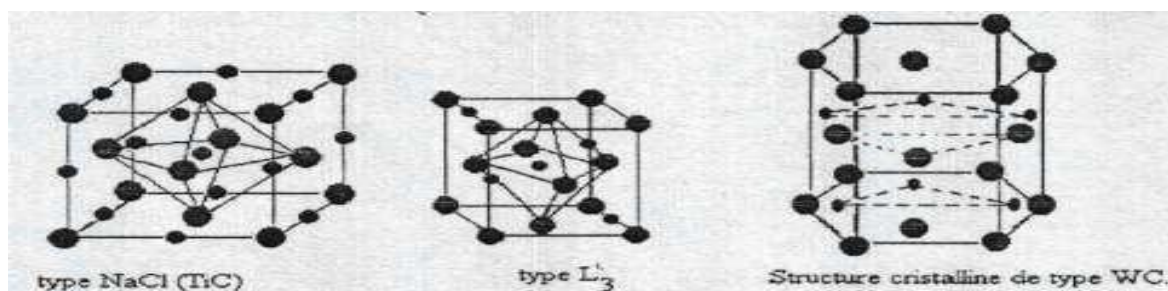


Figure I-5 Trois genres de structures des carbures des métaux de transition.

I-2-4 propriétés

I-2-4-1 Propriétés mécaniques

Les carbures ont des propriétés mécaniques qui permettent divers types d'applications [17].

- Ils ont une très haute résistance à l'abrasion, ils sont souvent utilisés en traitement de surface comme couches de protection d'outils notamment pour les outils de coupe (CrC, ZrC, TiC, TaC, ...). Plus généralement, il s'agit de revêtements protecteurs (TiC, ZrC, VC, NbC ...).

- Les carbures sont également largement utilisés pour renforcer ou améliorer les propriétés mécaniques des composites à matrice métallique (tels que NiAl-AlN) (la micro-production se situe entre 2000 et 3000 $\frac{kg}{mm^2}$)

I-2-3-2 Propriétés chimiques

La plupart des carbures ont la particularité d'être stables face aux attaques chimiques et aux environnements réducteurs [18]. 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. En conséquence, ces alliages peuvent être des matériaux de remplacement non toxiques dans certaines applications.

I-3 Les carbures de fer

I-3-1 Les différents types de carbure de fer

Les carbures de fer – issus de l'incorporation d'atomes de carbone dans le fer – sont des matériaux connus depuis très longtemps et aujourd'hui largement utilisés dans le domaine de la construction. Leur popularité est notamment due à leurs propriétés mécaniques (dureté et légèreté) et chimiques (inertie) particulièrement intéressantes. Il existe de nombreux types de carbure de fer en fonction de la proportion d'atomes de carbone introduits dans la structure du fer. Les structures cristallines du fer et des carbures de fer les plus courantes sont représentées ci-dessous (Figure I-6).

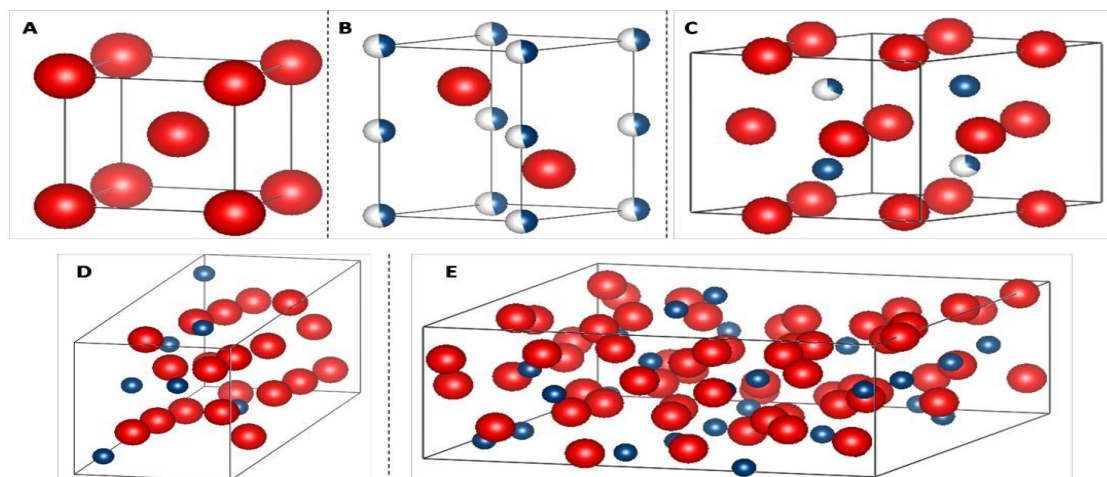


Figure I-6 A : maille cristalline Fe(0) bcc ; B : pseudo-hexagonale Fe_{2.2}C ; C : hexagonale Fe₃C ; D : monoclinique Fe₅C₂ ; E : orthorhombique Fe₇C₃. Structure représentées à l'aide du logiciel Vesta et à partir de données cristallographiques issues de [19].

Pour une caractérisation approfondie des différentes structures de carbure de fer, on pourra se référer à la thèse de H. E. du Plessis[19].

À l'échelle nanométrique, les carbures de fer restent relativement peu étudiés et sont observés comme produits secondaires lors de l'utilisation de catalyseurs de fer pour la synthèse Fischer-Tropsch ou la production de nanotubes de carbone. Ils n'en demeurent pas moins d'excellents candidats pour bon nombre d'applications. Moins sensibles à l'oxydation que le Fe(0), les carbures de fer conservent néanmoins de très bonnes propriétés magnétiques (bien supérieures aux oxydes) avec une aimantation à saturation d'environ $130 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ à 300K[20]. Leur potentiel pour des applications telles que l'hyperthermie magnétique ou encore l'imagerie médicale est donc bien réel. La présence de carbone impacte également leur réactivité, et peut être intéressante pour des applications en catalyse. En guise d'exemple, on peut noter que la phase de carbure Fe_5C_2 est aujourd'hui connue pour être la phase catalytique la plus active pour la synthèse Fischer-Tropsch.

I-3-2 Structure cristalline de Fe-C

La phase austénitique, du nom de Sir William Chandler Roberts-Austen, est une solution solide de le γ -iron (structure FCC) avec un élément d'alliage (typiquement du carbone). En phase d'équilibre diagramme fer-carbone, la phase austénitique existe au-dessus de la température critique de 727°C . La phase austénitique a une forme stable à haute température. FeC en phase austénitique cristallise dans une symétrie cubique, groupe d'espace

225, où les atomes de carbone sont situés à $(0,5, 0,5, 0,5)$ et les atomes de fer aux positions $(0, 0, 0)$ comme le montre la figure I-7[21].

La phase martensitique, du nom du métallurgiste allemand Adolf Martens, n'est pas représentée dans le diagramme des phases d'équilibre du système fer-carbone car il s'agit d'une phase métastable; il est le produit cinétique d'un refroidissement rapide de la phase austénitique. FeC dans la phase martensitique est une solution solide du fer α (structure BCC) avec du carbone. La transformation martensitique a lieu uniquement lorsqu'un refroidissement rapide produit une surfusion de l'austénite. Donc, le processus fonctionne sans diffusion, c'est-à-dire qu'elle n'est pas accompagnée d'une redistribution des atomes de carbone dans le réseau cristallin de l'austénite. La différence entre les structures cristallines austénitiques et martensitiques est, dans certaine manière, assez petite: alors que la cellule unitaire de l'austénite est un cube parfait[21].

Recherche à haute pression

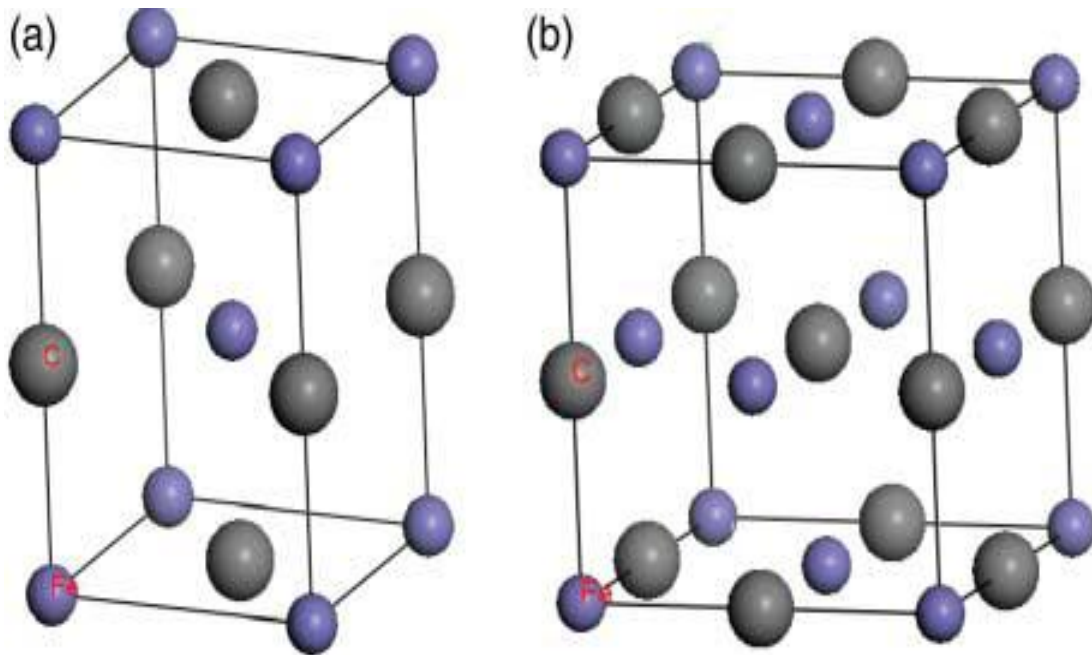


Figure I-7 Structures cristallines unitaires du FeC dans les phases martensitique (a) et austénitique (b).

Dans la transformation de la phase austénitique à la phase martensitique ce cube est déformé de sorte qu'il est légèrement plus long qu'avant dans une dimension et plus court dans les deux autres. Donc, le FeC dans la phase martensitique a une structure tétragonale centrée sur le corps, groupe d'espace 139, les atomes de carbone sont répartis dans des sites

interstitiels octaédriques $(1/2, 1/2, 0)$ et les atomes de fer dans les positions $(0, 0, 0)$ comme indiqué dans la Figure I-7[21].

La formation du FeC dans la phase martensitique à partir du FeC dans la phase austénitique et certains des propriétés physiques de cette phase, telles que les propriétés structurales, ont fait l'objet de études expérimentales. [22–23]. Quelques propriétés physiques fondamentales du FeC dans le martensitique ne sont pas encore étudiées théoriquement ou expérimentalement. Au meilleur de nos connaissances, ni données expérimentales ni théoriques pour le FeC en phase martensitique concernant l'élasticité et les propriétés thermodynamiques sont disponibles.

I-3-3 La cémentite Fe_3C (carbure de Fer)

La cémentite est une combinaison chimique du Fer et du carbone dont le carbure le plus stable est Fe_3C . La teneur de la cémentite en carbone est de 6,67%. Sa densité élevée est de 7,82 et présente une grande dureté [24]. Sa structure cristalline diffère de celle du Fer et du carbone, elle est orthorhombique avec une maille composée de douze atomes de Fer, entre lesquels sont insérés quatre atomes de carbone ; elle peut être décrite sur la base d'un empilement compact d'atomes de Fer (Figure I-8). Chaque atome de carbone est entouré de six atomes de Fer situés aux sommets d'un prisme triangulaire légèrement déformé :

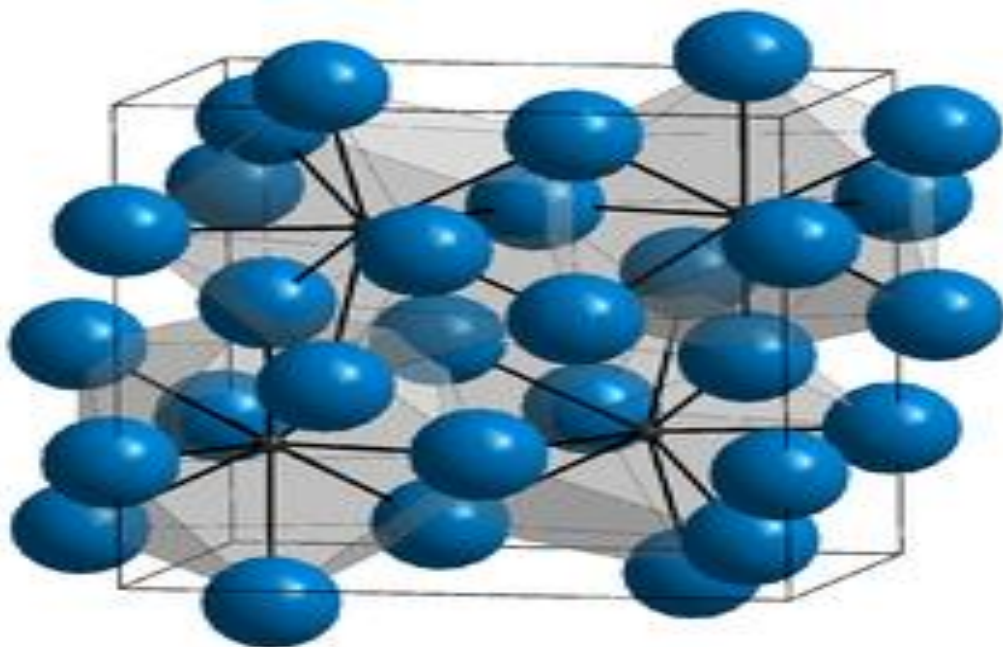


Figure I-8 Structure cristalline de la cémentite Fe_3C

I-3-3-1 Diagramme d'équilibre Fe-Fe₃C

C'est le diagramme d'équilibre Fer-carbone métastable. Il représente la composition des phases et la structure des alliages dont la concentration varie du fer pur à la cémentite. La cémentite correspond à 6,67 % de carbone, figure (I-9).

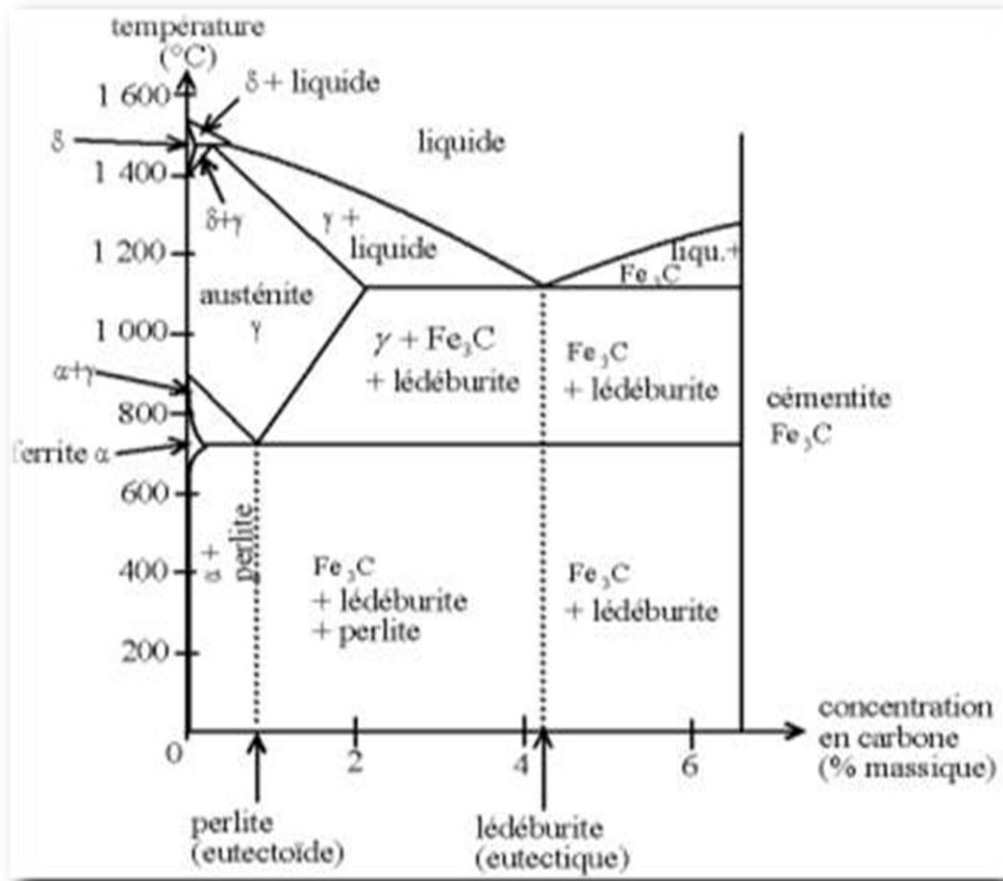


Figure I-9 Diagramme d'équilibre Fe-Fe₃C [25].

Le diagramme d'équilibre $Fe - Fe_3C$ métastable, possède une structure analogue à celle du système eutectique plomb-antimoine. Les complications qui existent dans le fer sont les différentes modifications allotropiques du fer et les différentes capacités de dissolution du carbone. Les aciers et aciers de moulage se solidifient selon le système métastable, tandis que la solidification des fontes de moulage s'effectue, le plus souvent, suivant la forme stable et métastable suite à la haute teneur en carbone et en refroidissement lent. Les points caractéristiques du diagramme d'équilibre $Fe - Fe_3C$:

- **A** : correspond à la température de fusion du fer pur (1539°C).
- **D** : correspond à la température de fusion de la cémentite (1392°C).

- **B** : 0,51 % C dans la phase liquide en équilibre avec la ferrite δ et l'austénite à la température péritectique 1493°C.
- **H** : 0,10 % C teneur limite du carbone dans la ferrite δ à 1493°C.
- **I** : 0,16 % C dans l'austénite à la température péritectique 1499°C.
- **N** (1392°C) et **G** (910°C) marquent la transformation polymorphe réciproque ferrite-austénite ($\delta\gamma$).
- **E** : 2,1 % C teneur limite du carbone dans l'austénite à la température eutectique (ECF1147°C).
- **S** : 0,8 % C dans l'austénite à la température eutectoïde 727°C.
- **P** : 0,02 % C teneur limite dans la ferrite à la température eutectoïde 727°C.
- **C** : 4,3 % C transformation eutectique à la température 1147°C.

Les alliages à teneur en carbone inférieure ou égale à 2,06 % C s'appellent aciers et dont la teneur en carbone est supérieur à 2,06 % C s'appellent fontes. Cette délimitation coïncide avec la solubilité limite du carbone dans l'austénite. L'austénite possède une structure très plastique, ce qui rend les aciers malléables, les fontes possèdent de bonnes propriétés de fonderie, un point de fusion plus bas et des retraits plus petits dus à la présence dans la structure du composant eutectique lédéburite[26].

I-3-4 Structures et compositions de carbures de fer stables à des pressions ultra élevées.

Pour presque toutes les compositions d'alliages Fe-C, aux pressions internes du noyau, nous trouvons plus stable structures que celles connues expérimentalement à des pressions plus faibles. Les nouvelles structures sont présentées dans la Figure I-10. Pour Fe₃C, les expériences [27] montrent que la cémentite reste stable au moins à 187 GPa (la plus haute pression sondée dans les expériences [27]).

Les chercheurs à croire la structure de la cémentite (groupe d'espace Pnma, voir tableau 1) doit être stable jusqu'aux pressions du noyau interne. Ici, nous établissons la limite supérieure de sa stabilité à 310 GPa. Au-dessus de 310 GPa et cela inclut les pressions réelles du noyau interne de la Terre, 330-364 GPa) USPEX trouvé deux structures plus stables - avec les groupes d'espace I-4 (stable à 310-410 GPa) et C2 / m (stable au-dessus de 410 GPa) (Figure

I-7). L'une des phases connues expérimentalement à 1 atm, la bainite (groupe spatial P6322), est moins stable que la cémentite, les phases I-4 ou C2 / m de Fe_3C à toutes les pressions [28].

Le Cmc structure, prédite en utilisant un échantillonnage aléatoire comme la structure la plus stable de Fe_3C au-dessus de 326 GPa[29], s'avère moins stable que les structures prédites ici à toutes les pressions. À 300 GPa c'est 18 meV / f.u moins stables que la cémentite et 7 meV / f.u. que la structure I-4. À 350 GPa, c'est 16 meV / f.u. plus élevé en enthalpie que la phase I-4. À 400 GPa, c'est 14 meV / f.u. moins stable que le Structure C2 / m, et de 19 meV / f.u. que la phase I-4. Cet échec de l'échantillonnage aléatoire est bien connue et a été documentée pour plusieurs autres systèmes, tels que SiH_4 , SnH_4 , N, pour lequel des simulations évolutives utilisant USPEX ont trouvé des structures plus stables [30]. Puisque pour Fe_7C_3 et Fe_3C , les calculs d'échantillonnage aléatoire de Weerasinghe et al. [29] n'a pas réussi à trouver des structures stables, leur autres conclusions sur les phases Fe-C sont également dans le doute pour Fe_2C , la structure Pnm, connue expérimentalement à 1 atm, aux pressions à cœur se révèle être beaucoup moins stable que la structure Pnma prédite par USPEX (tableau 1) - de 0,59 eV / atome à 300 GPa et 0,75 eV / atome à 400 GPa. Pour Fe_4C , les structures P21 / m et I4 / m (tableau 1) prédites par USPEX à 300 GPa et 400 GPa, respectivement, sont largement (de 1,5 à 1,7 eV / atome) supérieur à la structure P-43m connue expérimentalement avec 5 atomes dans la maille élémentaire. La stabilité de la phase Pnma de Fe_2C est cohérente avec les résultats de Weerasinghe et al[29].

Pour les autres compositions (FeC , Fe_2C , Fe_3C , Fe_4C) nous n'avons connaissance d'aucune phases expérimentalement connues. Aucune de ces compositions ne s'est révélée stable par rapport à décomposition en éléments ou en un mélange de C et Fe_2C sous la pression étudiée rangé. Dans certains cas, par exemple FeC_4 , nous avons observé une séparation de phases dans l'enthalpie la plus basse prévue structure en couches de fer et de diamant dans une cellule de simulation, il est clair que Fe_3C n'est pas un carbure stable aux pressions de l'intérieur de la Terre noyau - contrairement à la croyance commune. La figure I-11 (a) montre les enthalpies de formation de toutes les études Composés Fe-C. En utilisant la construction de coque convexe, il est facile de voir sur ce graphique que parmi différents carbures de fer: à 100 GPa, Fe_3C , Fe_7C_3 sont stables à 200 GPa, Fe_3C et Fe_2C sont stables à 300 GPa et 400 GPa, seul Fe_2C est stable[28].

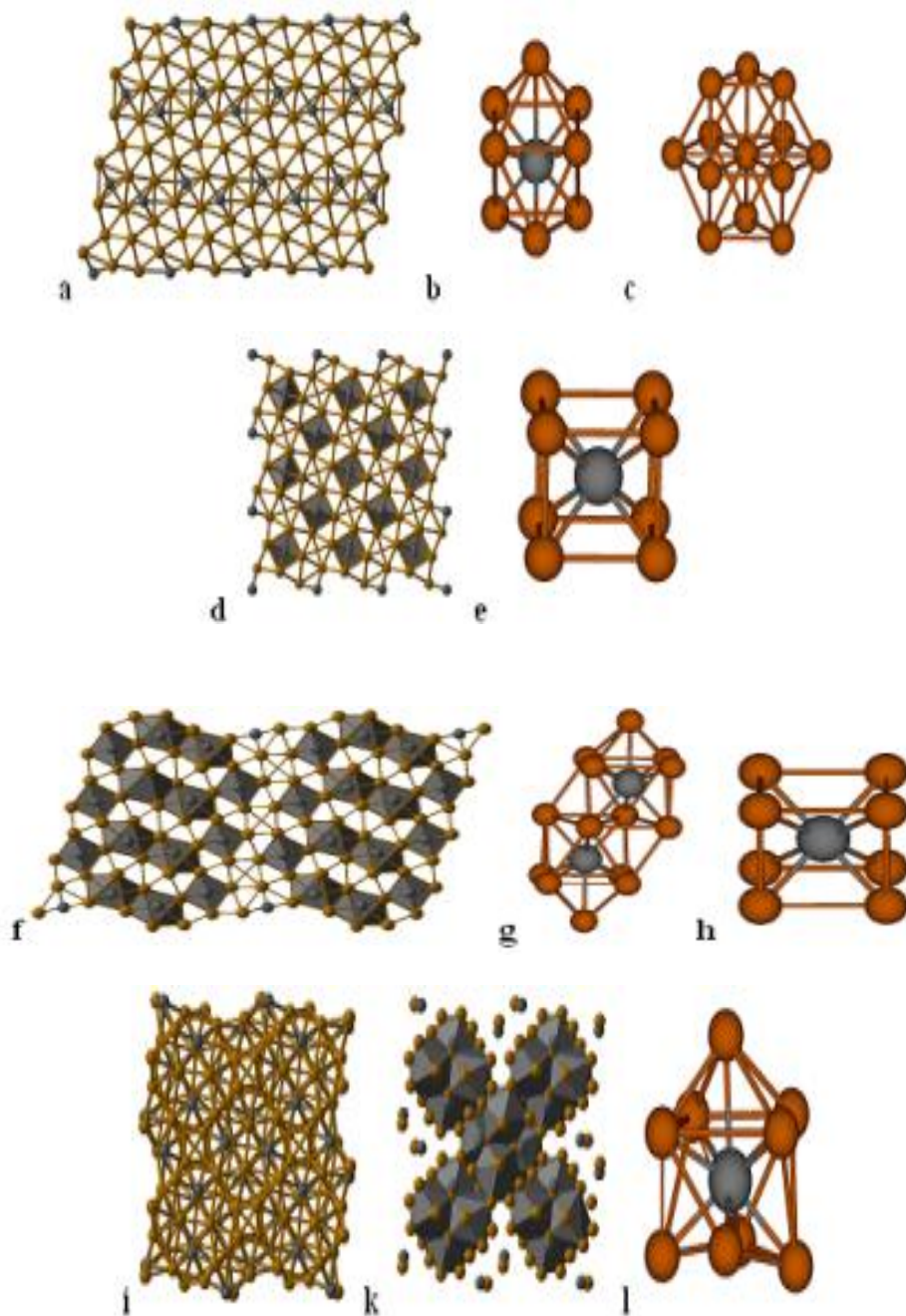


Figure I-10 Nouvelles structures de carbures de fer trouvées dans ce travail [28].

(a) Structure Fe_4C ($P21 / m$) et (b) coordonnées 8 l'environnement du carbone et (c) l'environnement à 12 coordonnées (cube octaédrique hexagonal) du des atomes de fer en elle; (d) structure Fe_4C ($I4 / m$) et (e) environnement à 8 coordonnées de l'atome de carbone en elle; (f) structure Fe_3C ($C2 / m$) et (g, h) environnements à 9 et 8 coordonnées d'atomes de carbone en son sein; (i-k) représentations en boule et en bâton et polyédriques de la structure Fe_3C ($I-4$) et (l) coordonnées 9environnement des atomes de carbone, (m) structure Fe_2C ($Pnma$) et (n) environnement à 8 coordonnées d'un atome de carbone en elle.

Tableau I-1 Paramètres structuraux de certaines des phases trouvées par USPEX[28].

Composé	position x y z
Fe2C (space group <i>Pnma</i>) at 300 GPa. a=5.169 Å, b=2.232 Å, c=5.945 Å Fe 4c Fe 4c C 4c	0.834 0.25 0.951 0.499 0.75 0.839 0.796 0.75 0.176
Fe7C3 (space group <i>P63mc</i>) at 300 GPa. a=b=5.987 Å, c=3.773 Å Fe 2b Fe 6c Fe 6c C 6c	1/3 2/3 0.253 0.460 0.540 0.722 0.122 0.878 0.428 0.191 0.809 0.00
Fe3C cementite (space group <i>Pnma</i>) at 300 GPa. a=4.325 Å, b=5.778 Å, c=3.843 Å Fe 4c Fe 8d C 4c	0.022 0.75 0.368 0.191 0.558 0.843 0.885 0.75 0.942
Fe3C (space group <i>C2/m</i>) at 400 GPa. a=7.321 Å, b=2.155 Å, c=11.720 Å, $\beta=104.76^\circ$ Fe 4i Fe 4i Fe 4i Fe 4i Fe 4i Fe 4i C 4i C 4i	0.485 0.00 0.778 0.731 0.00 0.722 0.644 0.00 0.529 0.495 0.50 0.626 0.380 0.50 0.899 0.131 0.50 0.953 0.682 0.50 0.839 0.304 0.00 0.622
Fe3C (space group <i>I-4</i>) at 400 GPa. a=b=7.104 Å, c=3.555 Fe 8g Fe 8g Fe 8g C 8g	0.357 0.481 0.738 0.186 0.285 0.487 0.412 0.104 0.489 0.527 0.292 0.760
Fe4C (space group <i>P21/m</i>) at 400 GPa. a=5.293 Å, b=2.196 Å, c=5.423 Å, $\beta=103.01^\circ$ Fe 2e Fe 2e Fe 2e Fe 2e C 2e	0.876 0.75 0.844 0.184 0.75 0.511 0.671 0.25 0.074 0.522 0.25 0.678 0.102 0.25 0.743
Fe4C (space group <i>I4/m</i>) at 400 GPa. a=b=5.188 Å, c=2.132 Å Fe 8h C 2a	0.423 0.772 0.00 0.00 0.00 0.00

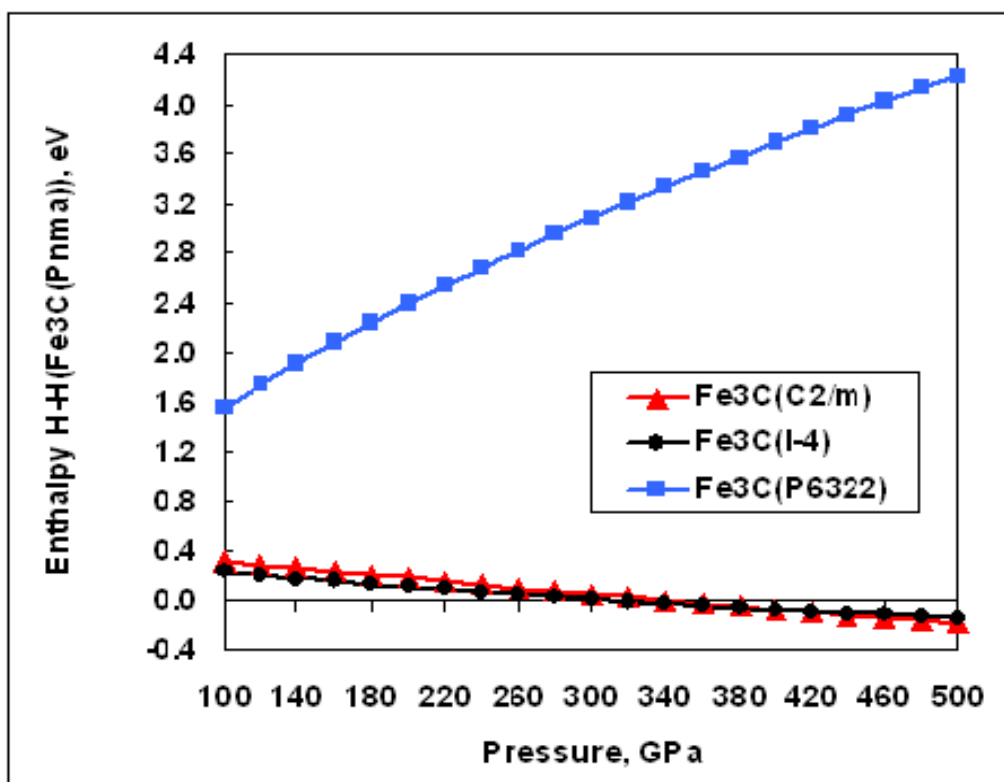


Figure I-11 Enthalpies des polymorphes Fe₃C - C2 / m, I-4 et P6322 en fonction de la pression. Les enthalpies sont représentées par unité de formule et par rapport à la cémentite (Pnma)[28].

I-4 Les carbures de cobalt (Co_xC)

Les structures hexagonales (hcp) et cubique (fcc) cobalt contiennent des plans identiques dans lesquels les atomes de cobalt sont à une distance de 2,50 Å de leurs six premiers voisins. Seule la séquence d'empilement est différente, étant ABCABC pour le cobalt cubique (fcc) et ABAB pour hexagonal (hcp) cobalt. Dans la structure Co₂C, les atomes de cobalt avec les plans 010 présentent la même disposition hexagonale, tel que Co-Co distances légèrement plus grandes (2,654 Å). L'empilement la séquence est ABAB (FigureI-12). Nous proposons qu'en raison des similitudes du carbure de cobalt et les structures de cobalt hcp, le carbure se transforme préférentiellement à la structure métallique de cobalt qui a le même Empilement ABAB des plans atomiques[31].

La diffusion du carbone devrait être facilitée pour l'empilement hcp où une structure de carbure locale peut être produite. Cela pourrait expliquer l'observation selon laquelle les catalyseurs contenant une grande quantité de hcp Co produisent plus de carbure lors de l'exposition au CO que ceux réduits à haute température et principalement de type fcc[31].

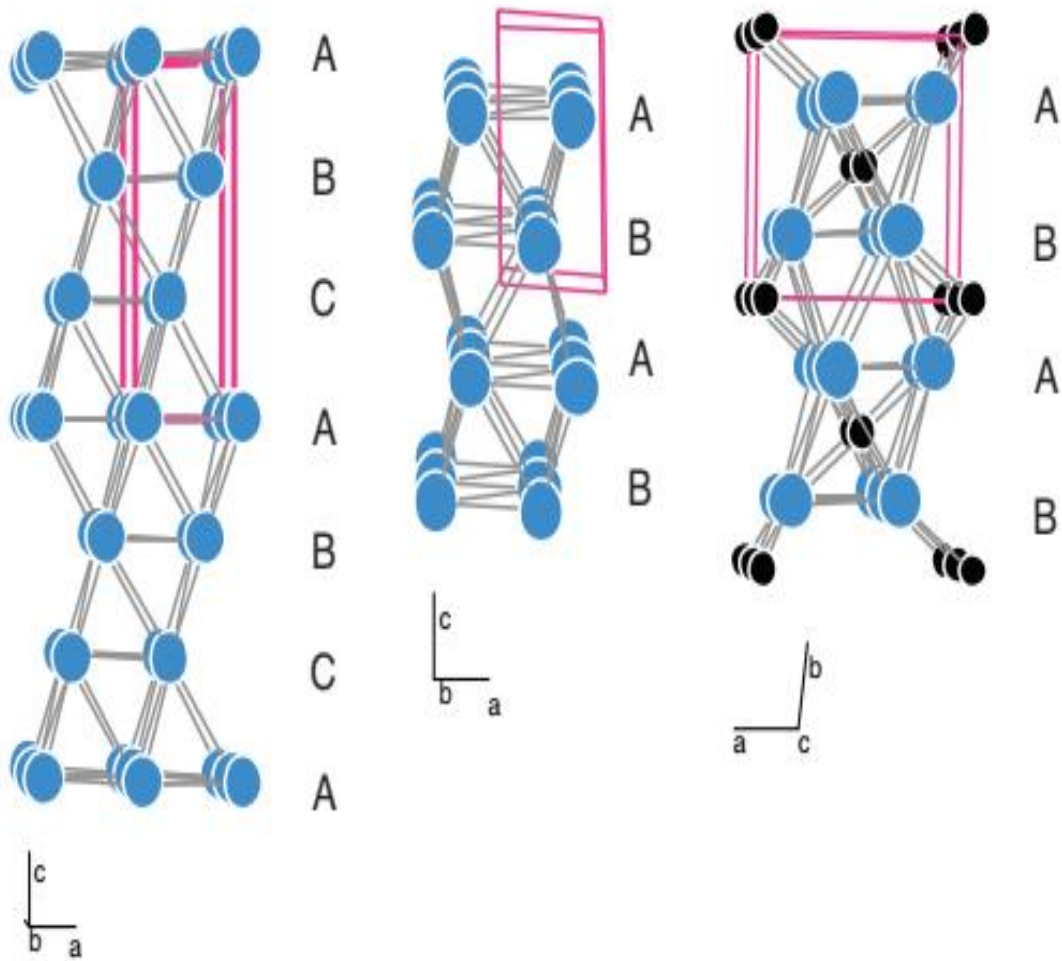


Figure I-12 Représentation structurale de fcc Co (gauche), hcp Co (centre) et Co₂C (à droite).[31]

L'insertion plus facile du carbone dans le hcp Co pourrait également être à l'origine de l'activité plus élevée de ce type structural de cobalt dans la réaction de Fischer-Tropsch. En effet, le carbure de surface ou le carbone sorbé issu de la dissociation du CO à la surface du catalyseur a été proposée comme intermédiaire dans la formation des chaînes hydrocarbonées [32]. Difficile l'insertion de carbone dans la phase de cobalt fcc serait en ligne avec un activité plus faible observée pour cette structure.

Des études théoriques indiquent que le Co_2C et le Co_3C sont tous deux métalliques; cependant, le moment Co en vrac est réduit à $1,0 \mu B$ / atome pour le Co_2C et $1,65 \mu B$ / atome pour le Co_3C phase, résultant de l'augmentation du moment magnétique de Co_2C et le Co_3C phase[33],(FigureI-13) montre les structures cristallines des matériaux Co_2C (a) et Co_3C (b), respectivement. Co_2C a une sorte d'atome de Co; afficher une structure en couches avec une couche intermédiaire d'atomes de carbone. Elle conduit à un axe facile dans la direction [001] et à un axe plus dur dans l'autre direction.Cependant, Co_3C possède deux types d'atomes de Co. La structure cristalline de la direction [100] montre que deux plans en zigzag d'atomes de Co sont séparés par un seul plan d'atome de carbone, résultant un axe facile le long de la direction [100].

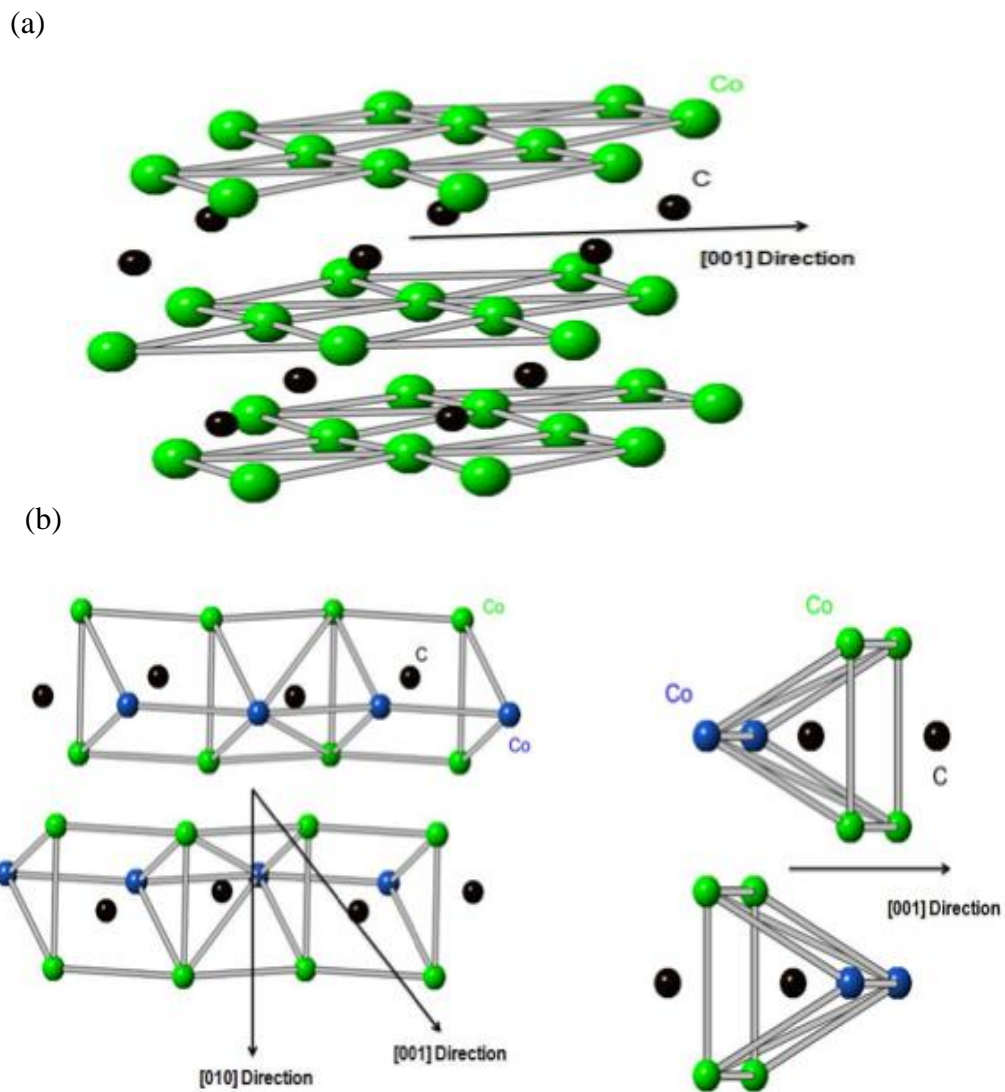


Figure I-13 Structures cristallines de Co_2C (a) et Co_3C (b)

I-4-1 Influence du cobalt sur les propriétés de la cémentite

Les méthodes de préparation et les techniques d'investigations (analyse thermomagnétique et rayons X) qui ont permis l'étude du carbure de cobalt Co_2C et de la cémentite, pure ou substituée [34], ont été appliquées aux « cémentites au cobalt » où le cobalt remplace partiellement les atomes de fer dans la maille de la cémentite. Nos méthodes de recherche nous ont permis d'apporter de nouvelles données sur le rôle de ce métal qui avait déjà fait l'objet d'une étude [35] : nous indiquerons successivement la préparation, la structure et l'évolution thermique de ces cémentites substituées.

I-4-2 Influence du cobalt sur le point de curie de Fe_3C

Le point de Curie de la cémentite, préparée à partir du fer ou de ses oxydes par action de $CO + 2 H_2$ à 550° , est situé à 210° . La substitution du cobalt au fer provoque d'abord une augmentation rapide de cette température qui se stabilise ensuite à 273° (Figure I-14) jusqu'à la limite de substitution (environ 50 %)[36].

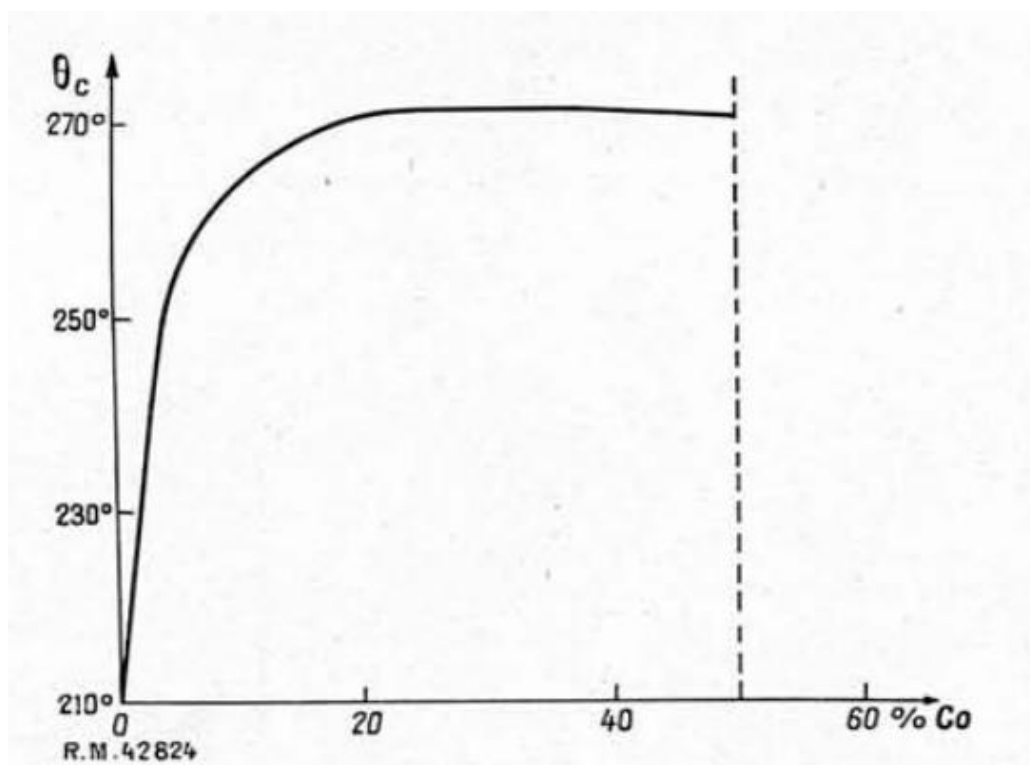


Figure I-14 Variation du point de Curie des cémentites substituées au cobalt en fonction du pourcentage de cobalt[36].

I-4-3 Évolution thermique des cémentites au cobalt

Nous avons comparé, par analyse thermomagnétique, le comportement sous vide des cémentites au cobalt et de la cémentation pure, et déduit de cet examen l'action du cobalt sur la stabilité de Fe_3C . La cémentite pure (Figure I-15), préparée par nos soins, commence à se décomposer vers 645° , ce qui provoque une augmentation d'aimantation avant que n'intervienne la recaléscence (AC. = 731° et Ar = 705°) [36].

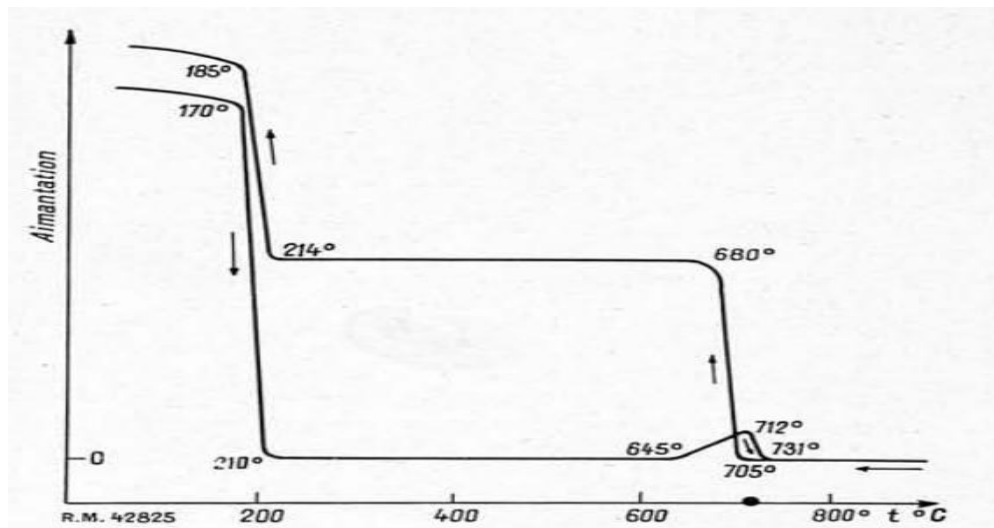


Figure I-15 Analyse thermomagnétique d'une cémentite pure [36].

I-5 Domaine d'utilisations

Le carbure de métaux de transition possède un certain nombre de propriétés physiques et mécaniques spéciales qui le rendent attrayant pour une utilisation dans des applications d'ingénierie. Il peut être utilisé sous forme de poudres assez fines pour ajouter de la valeur aux véhicules ou alliages stressants à haute température utilisés dans les secteurs automobile et aérospatial.

I-5-1 Couteaux refendeurs

La haute résistance à l'abrasion et la résistance des bords de les carbures cémentés les rendent idéaux pour une utilisation comme couteaux refendeurs pour la coupe boîtes en acier et bandes en acier inoxydable et en acier au carbone, coupe de matériaux abrasifs les industries du papier, de la cellophane et des plastiques, et pour la refente magnétique bandes pour applications audio, vidéo et informatiques. Les carbures avec des tailles de grains sub-micrométriques et 6-10% en poids de Co offrent des arêtes de coupe tranchantes, bonne finition de surface et résistance élevée des arêtes requises dans ces applications.

Tableaux I-2 Les différentes classes des métaux ferreux et leur domaine d'applications.

Métaux			Exemples d'Applications	
Métaux ferreux	Aciers	Aciers haute carbone	Outils de coupe, roulements arbres de transmission...	Fe-C (C<1.5%)
		Aciers moyenne carbone	Construction mécanique Industrie automobile, Structures, engrenages, bielles	
		Aciers bas carbone	Construction mécanique Structures	
	Fontes	Fontes grises	Cylindres, pistons, blocs moteurs...	Fe-C (C>2.5%)
		Fontes malléables	Construction mécanique	
		Fontes nodulaires	Tubes, pompes, broyeurs...	
		Fontes austénitiques	Industrie chimique	
		Fontes alliées	Construction mécanique résistantes à l'abrasion	

I-5-2 Composants de manipulation des fluides

La rigidité, la dureté et la stabilité dimensionnelle des carbures cémentés, couplés à leur résistance à l'abrasion, à la corrosion et aux températures extrêmes, offrent des performances supérieures dans les applications de manipulation de fluides telles que bagues d'étanchéité, tiges de soupape et sièges et buses.

I-5-3 Applications de transport et de construction

Dans ce domaine, des outils en acier avec des pointes de coupe en carbure cimenté sont utilisés pour la route planification (Figure I-16), stabilisation des sols, remise en état de l'asphalte, forage horizontal (Figure I-17), creusement de tranchées, dragage, tunnelier, la foresterie, et pour les lames de chasse-neige, les crampons de pneu et les patins de balayeuse de rue.

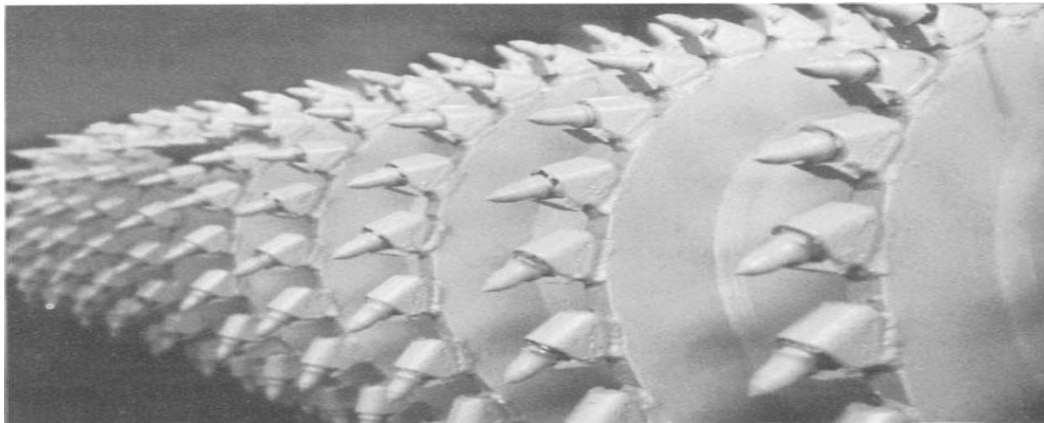


Figure I-16 Outils à pointe en carbure montés sur un tambour rotatif d'une raboteuse[37].



Figure I-17 Tarière verticale avec outils à pointe en carbure utilisée dans les constructions lourdes[37].

I-5-4 Extraction et forage de pétrole et de gaz

Les carbures cimentés jouent un rôle crucial dans la récupération des minerais métalliques et non métalliques par des pratiques d'exploitation souterraine ou à ciel ouvert (Figure I-18), récupération de minéraux comme le charbon, la potasse et le trona, et dans le forage de pétrole et du gaz. Les méthodes d'excavation peuvent être classées en trois grandes catégories : forage rotatif (Figure I-19), forage roto-percutant et exploitation souterraine à plat. Dans l'industrie

du forage pétrolier et gazier, les boutons WC avec 10-15% en poids de Co sont utilisés dans les corps de forage en acier pour une roches métamorphiques et cristallines.

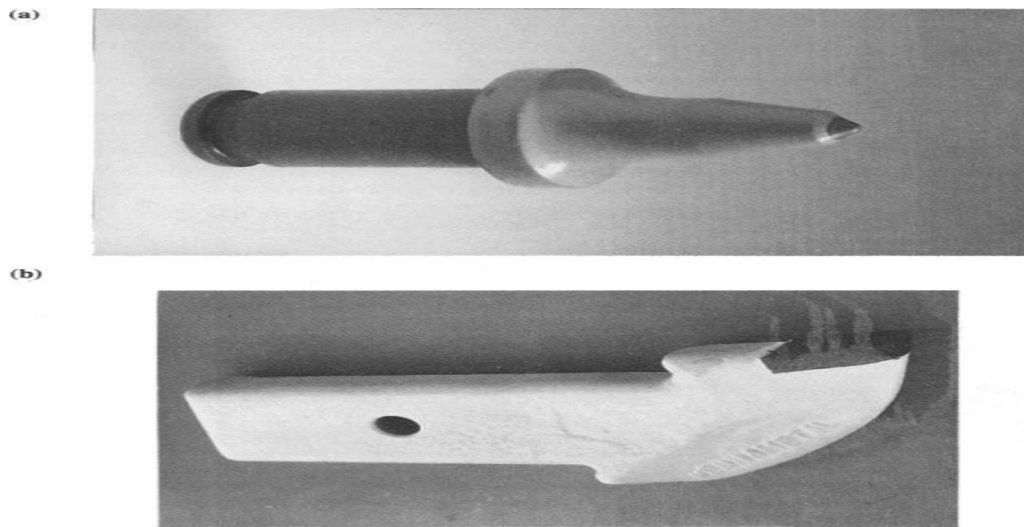


Figure I-18 Exemples de quelques morceaux de carbure utilisés dans les mines de charbon. a) Foret conique en carbure (b) Trépan de forage plat avec insert WC-Co brasé.[37]

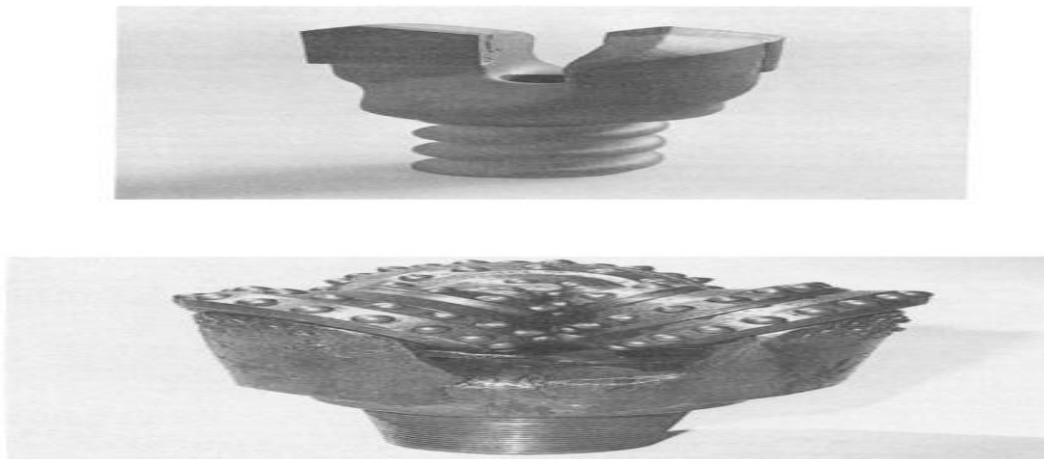


Figure I-19 Deux exemples de trépan rotatifs de forage au gaz: a) Trépan à deux pointes en carbure utilisé perçage rotatif de petits trous (b) Trépan rotatif tricône avec carbure cimenté incorporé têtes de bouton[37].

I-5-5 Outils de coupe au diamant

Les carbures cimentés trouvent également une utilisation comme support pour le diamant polycristallin (PCD) pointes de coupe, ou en alliage matriciel (avec du cobalt, du nickel, du cuivre et fer) dans lequel sont incrustées des particules de diamant. Ces outils sont utilisés dans une variété d'industries, y compris l'exploration et l'exploitation minières, le pétrole et l'exploration et la production de gaz, et le béton, l'asphalte et les dimensions taille de pierre.

Références

- [1] Gerloch M et Constable EC, Transition metal chemistry, Editions VCH., vol.211p. Weinheim,New York,Tokyo, 2000.
- [2] B. Chalmers, Structure et propriétés des solides: introduction à la science des matériaux. Paris: Masson, 1987.
- [3] O. Kennard et Cie, Molecular structures and dimensions, interatomic distances, organic and organometallic, cristal structures, N.V.A.O. Sthock's, Utrecht,1972.
- [4] M. van Meerssche et J. Feneau-Dupont, Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale, 3ème éd. rev. et considérablement augm. Leuven: Editions Peeters, 1984.
- [5] A. Gerschel, Liaison intermoléculaires: les forces en jeu dans la matière condensée. Paris: InterEditions : CNRS Éditions, 1995.
- [6] Chimie organométallique (1ère partie) Poly pp 219-233 et 240-243.
- [7] J.-M. Brégeault, Catalyse homogène par les complexes des métaux de transition. Masson, 1992.
- [8] P. A. Cox, Transition metal oxides: an introduction to their electronic structure and properties. Oxford : New York: Clarendon Press ; Oxford University Press, 2010.
- [9] R. J. Borg et G. J. Dienes, The physical chemistry of solids. Boston: Academic Press, 1992.
- [10] H. De Leiris, Métaux et Alliages, Tome 2, Editions Masson et Cie. 1971.
- [11] M. Cyrot, E. Du Trémolet de Lacheisserie, et L. Néel, Magnétisme. Grenoble: Presses universitaires de Grenoble, 1999.
- [12] J.M. Zhang, D.D Wang, K.W. Xu, App. Surf. Sci. 253(2006), 2018.
- [13] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, et J. Kollár, « The surface energy of metals », Surface Science, vol. 411, n° 1-2, p. 186-202, août 1998.
- [14] M. Alde'n, S. Mirbt, H. L. Skriver, N. M. Rosengaard, et B. Johansson, « Surface magnetism in iron, cobalt, and nickel », Phys. Rev. B, vol. 46, n° 10, p. 6303-6312, sept.1992
- [15] F. R. de Boer, Éd., Cohesion in metals: transition metal alloys, 2., corr. Print. Amsterdam: North Holland, 1988.
- [16] M. khechba, thèse de magistère, Université de Constantine, (2008).
- [17] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc (London) 123, 714 (1929).
- [18] J. Hafner, Acta Mater. 48, 71-92 (2000).
- [19] H. E. Du Plessis, « The crystal structures of the iron carbides », University of Johannesburg,(2008).
- [20] Yang, Ce, et al. "Fe₅C₂ nanoparticles: a facile bromide-induced synthesis and as an active phase for Fischer–Tropsch synthesis." Journal of the American Chemical Society 134.38 ,(2012).

- [21] Chihi, T., A. Bouhemadou, and S. Bin-Omran. "Structural, elastic, and thermodynamic properties under pressure of the FeC in the martensitic phase: an ab-initio study." *High Pressure Research* 33.3 : 572-583, (2013) .
- [22] Sherby, Oleg D., et al. "The c/a ratio in quenched Fe-C and Fe-N steels-a heuristic story." *Materials science forum*. Vol. 539. Trans Tech Publications Ltd, 2007.
- [23] Cheng, Liu, et al. "Lattice parameters of iron-carbon and iron-nitrogen martensites and austenites." *Scripta metallurgica et materialia* 24.3, 509-514,(1990)
- [24] J. Philibert et Cie : *Métallurgie du minerai au matériau*, Editions Masson, 1998.
- [25] H.Michel-Montrieux, *Physique des Matériaux*, Université de Liège, labo1.pdf.
- [26] S.Bensaada, *Elaboration Des Métaux Ferreux (FONTES ET ACIERS)*.
- [27] Sata, Nagayoshi, et al. "Compression of FeSi, Fe₃C, Fe_{0.95}O, and FeS under the core pressures and implication for light element in the Earth's core." *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 115.B9 (2010).
- [28] Bazhanova, Zulfiya G., Artem R. Oganov, and Omar Gianola. "Fe–C and Fe–H systems at pressures of the Earth's inner core." *Physics-Uspekhi* 55.5 (2012).
- [29] Weerasinghe, Gihan L., R. J. Needs, and Chris J. Pickard. "Computational searches for iron carbide in the Earth's inner core." *Physical Review B* 84.17,(2011).
- [30] Oganov, Artem R., Andriy O. Lyakhov, and Mario Valle. "How Evolutionary Crystal Structure Prediction Works and Why." *Accounts of chemical research* 44.3 (2011).
- [31] Hyojung Yoon. " Influence of Synthetic Conditions of Polyol Process on High Power High Energy Materials: Structural and Electrochemical Properties ".UNIVERSITY OF CALIFORNIA, SAN DIEGO, (2016)
- [32] Van Der Laan, Gerard P., and A. A. C. M. Beenackers. "Kinetics and selectivity of the Fischer–Tropsch synthesis: a literature review." *Catalysis Reviews* 41.3-4 ,(1999).
- [33] Harris, V. G., et al. "High coercivity cobalt carbide nanoparticles processed via polyol reaction: a new permanent magnet material." *Journal of Physics D: Applied Physics* 43.16 ,(2010).
- [34] Bernier et Michel. *Rev. Metall.*, XLVI, n° 12 (1949), 821. Bernier. — These, Lille, (1949).
- [35] Portevin, Guillet et Bastien. — *C. R. Acad. Sci ., Paris*, 2 08, 346, (1939)
- [36] Michel, A., and J. Drain. "Influence du cobalt sur les propriétés de la cémentite." *Revue de Métallurgie* 49.2 : 114-116 , (1952).
- [36] Santhanam, A. T."Application of transition metal carbides and nitrides in industrial tools." *The chemistry of transition metal carbides and nitrides*.Springer, Dordrecht, 28-52,(1996).

CHAPITRE II

Méthode de calcul

II-1 Introduction

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

II-2 Equation de Schrödinger

La structure électronique d'un système à N corps est décrite par l'équation de schrodinger.

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

où H est l'hamiltonien et Ψ la fonction d'onde. Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des N électrons (indicés i) et des A noyaux atomiques (indicés I). Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction électron -noyau, électron- électron et noyau- noyau. Cette forme complexe de l'équation de schrodinger rend sa résolution analytique assez difficile.

II-2-1 Approximation de Born Oppenheimer

Max Born et Robert-Oppenheimer ont proposés une approximation visant à simplifier l'équation de schrodinger[3]. Cette approximation considère la position des noyaux atomiques comme fixes ; leur énergie peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyaux considéré comme constante est notée E_{II} . L'équation de schrodinger à résoudre devient :

$$H\Psi = \left[\sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + E_{II} \right] \Psi = E\Psi \quad (\text{II.2})$$

$$H\Psi = [T + V_{ext} + U]\Psi = E\Psi \quad (\text{II.3})$$

La fonction d'onde nucléaire s'écrit :

$$\psi_n(\vec{R}) = \psi_n(\vec{R})\psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.4})$$

L'hamiltonien réduire à un hamiltonien électronique :

$$H_{\text{total}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{II.5})$$

Ce qui permet l'élimination de nombreux termes de l'équation de Schrödinger. En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. L'énergie totale est la somme des contributions électroniques et des noyaux.

II-2-2 Approximation de Hartree-Fock

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit. Ainsi peut-on présenter la différence entre l'énergie du système multiélectronique réel et celle obtenue dans l'approximation de Hartree comme celle qui représente le restant des interactions électroniques. Une des interactions manquantes est l'échange. C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité

$$\Psi(r_1, \dots, r_a, \dots, r_b, \dots, r_N) = -\Psi(r_1, \dots, r_a, \dots, r_b, \dots, r_N) \quad (\text{II.6})$$

Dans la quelle ont été interverties les positions de a et de b. $\Psi(r_1, \dots, r_b, \dots, r_a, \dots, r_N)$ est la fonction d'onde du système à N corps résultant du produit de fonctions mono-électroniques. Ceci est parce que les électrons sont des Fermions (spinn1/2) et obéissent à une distribution de Fermi-Dirac.

II-3 La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de densité [7-9] constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière. L'objectif principal de cette théorie est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs.

La théorie de la fonctionnelle de densité est basée sur le théorème de Pierre Hohenberg et Walter Kohn [10], qui stipule, que l'énergie totale E , d'un système d'électrons, dans un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité électronique ρ :

$$E = E(\rho) \quad (\text{II.7})$$

Ils ont montré aussi, que la densité exacte, de l'état fondamental à une particule est celle qui minimise l'énergie $E(\rho)$, et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelle de cette densité.

$$E(\rho) = \text{Min} E(\rho) \quad (\text{II.8})$$

Pour un système à spin polarisé, l'énergie totale et les autres propriétés de l'état fondamental deviennent une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas.

$$E = E(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) \quad (\text{II.9})$$

Puisque l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction étant inconnue, Kohn et Sham ont proposés en 1965 un modèle qui consiste à remplacer le système d'électrons en interaction impossible à résoudre analytiquement, par un système d'électrons indépendant évaluant dans un potentiel externe [11]. Cela revient à exprimer la fonctionnelle énergie totale écrite comme.

$$E(\rho) = F(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r) d^3r \quad (\text{II.9})$$

Par l'équation suivante :

$$E_S(\rho) = T_S(\rho) + V_S(\rho) \quad (\text{II.10})$$

où $T_S(\rho)$ est l'énergie cinétique des électrons sans interactions, $V_S(\rho)$ le potentiel dans lequel les électrons se déplacent. L'intérêt de la reformulation introduite par Kohn et Sham est que l'on peut maintenant définir un hamiltonien mono-électronique et écrire les équations mono électroniques, qui contrairement à l'équation de Schrödinger défini en haut, peuvent être résolues analytiquement.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V_S(r) \right] \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (\text{II.11})$$

La résolution des équations de Kohn et Sham va permettre de déterminer les orbitales $\Psi_i(r)$ qui vont reproduire la densité électronique du système multiélectronique d'origine.

$$\rho(r) = \sum_i^N \left| \Psi_i(r) \right|^2 \quad (\text{II.12})$$

Le potentiel V_S mono électronique apparaissant dans l'équation (2.9) peut être exprimé comme suit :

$$V_S = V_{ext} + \int \frac{\rho(r) \cdot \rho'(r)}{\left| \begin{matrix} \vec{r} & \vec{r}' \\ r & r' \end{matrix} \right|} d^3r' + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.13})$$

Le premier terme est le potentiel externe créé par les noyaux, le deuxième exprime l'interaction coulombienne classique entre paires d'électrons (potentiel de Hartree), le dernier terme est le potentiel d'échange et de corrélation. Comme on peut l'observer dans l'équation (2.11), ce potentiel dépend de la densité électronique ; qui est elle-même calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants, qui mêmes dépendent du potentiel calculé à partir de la densité. Cette approche conduit à un traitement dit « self consistant »

II-4 Approximations :

II-4-1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approche de la densité locale [12-14] est basée sur le modèle du gaz uniforme d'électron et constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation. Celle-ci est décrite comme :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.14})$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ désigne l'énergie d'échange et de corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons . Kohn et Sham ont aussi permis, pour les systèmes magnétiques, la polarisation de spin par l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) où l'énergie d'échange et de corrélation ε_{xc} . devient une fonctionnelle des deux densités spin haut et bas.

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (\text{II.15})$$

L'énergie ε_{xc} peut être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_x(\rho)$ et de corrélation $\varepsilon_c(\rho)$.

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (\text{II.16})$$

$\varepsilon_x[\rho]$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_c[\rho]$ est l'énergie de corrélation.

Pour la théorie de Hartree d'un gaz d'électrons libres, l'énergie d'échange à la forme $\rho^{\frac{1}{3}}$ et elle est définie comme suit :

$$\varepsilon_x = -\frac{0.4582}{r_s} \quad (\text{II.17})$$

en unité atomiques, où $r_s = \left(\frac{3}{4\rho}\right)^{\frac{1}{3}}$.

La corrélation a été estimée en premier par Wingner [15] :

$$\varepsilon_c(\rho) = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (\text{II.18})$$

D'autre part, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électron libre de densité uniforme a été modéliser dans une simulation Montée Carlo par Ceperly et Alder [16], et a été donnée par Perdew et Zunger [17] par :

$$\varepsilon_c = -\frac{0.1423}{1 + 1.0529r_s^{\frac{1}{2}} + 0.3334r_s} \quad r_s > 1 \quad (\text{II.19})$$

$$\varepsilon_c = -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.0020 r_s \ln r_s \quad r_s < 1 \quad (\text{II.20})$$

D'autres paramétrisations existent pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogènes, parmi elles, celle de Kohn et sham [18], Hedin et Lundquist [19], et Perdew et Wang [20], le principe variationnel a été appliqué, et les équations de Kohn Sham à un électron ont été données par l'équation suivante :

$$\{T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)\}\Psi_i(r) = \varepsilon_i\Psi_i(r) \quad (\text{II.21})$$

où Ψ_i est la fonction d'onde de l'état électronique i , ε_i est la valeur propre de Kohn Sham et

V_H est le potentiel de Hartree des électrons donné par :

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (\text{II.22})$$

Le potentiel d'échange et corrélation, V_{xc} est donné par :

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.23})$$

Dans cette méthode, le problème à plusieurs corps a été remplacé par les équations de Kohn et Sham à un électron (II.19), qui peuvent être résolues, et la densité est représentée par une somme sur tous les états occupés :

$$\rho(r) = \sum_{occup} \Psi_i^*(r) \cdot \Psi_i(r) \quad (\text{II.24})$$

Les équations de Kohn et Sham doivent être résolues d'une manière self-consistante, en effet les états électroniques occupés génèrent une densité de charge, qui produit le potentiel électronique utilisé pour résoudre les équations. Bien qu'étant une approche assez simple conceptuellement, l'approche LDA permet néanmoins d'obtenir de bons résultats. Une compensation des erreurs permet d'expliquer en partie le relatif succès de la méthode LDA. Celle-ci tend en effet à sous-estimer l'énergie d'échange alors qu'elle surestime l'énergie de corrélation ce qui permet, en fin d'obtenir des valeurs assez bonnes pour l'énergie d'échange et de corrélation.

II-4-2 L'approximation du gradient généralisé (GGA).

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. L'approximation non-locale GGA a été développée de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échange et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange et de corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int [f(\rho(r), \nabla\rho(r))] d^3r \quad (\text{II.25})$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation [21,22]. L'approximation du gradient généralisée a été développée pour améliorer la qualité des résultats de la LDA. La version GGA proposée par Becke [23], Perdew et Wang [24] ou bien encore MPW (Modified Perdew Wang)[25], on peut citer également les fonctionnelles d'échange B88(Becke88) [24], Perdew86 [26], ou PBE (Perdew Burk-Ernzerhof)[27]. L'amélioration de la qualité des énergies totales par la GGA, a changé

l'attitude des chimistes quanticiens quand à l'utilisation des calculs DFT-GGA, pour étudier les propriétés physiques de grosses molécules [28] à la place de la traditionnelle Hartree-Fock (HF), plus un traitement des effets de corrélation.

II-5 Résolution des équations de Kohn-Sham à une particule.

Le modèle de Kohn-Sham permet d'aboutir à un ensemble d'équations de Schrödinger mono-électroniques connues sous le nom de Kohn-Sham.

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V_{ext} + V_H + V_{xc} \right] \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (\text{II.26})$$

qui doivent être résolues numériquement selon un processus itératif. De manière à pouvoir résoudre ces équations de manière numérique, un certain nombre de représentations de la densité, le potentiel et surtout les orbitales de Kohn-Sham doivent être envisagées.

Le choix de la représentation est fait pour minimiser le temps de calcul, en maintenant suffisamment la précision. Les orbitales de Kohn-Sham sont donnés par :

$$\Psi_i(r) = \sum_{\alpha} C_{i\alpha} \Psi_{\alpha}(r) \quad (\text{II.27})$$

Où $\Psi_{\alpha}(r)$ sont les fonctions de bases, et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de l'expansion.

La résolution self-consistante des équations de KS revient à déterminer les $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. L'énergie est réécrite en utilisant les valeurs propres à une particule, pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T_s[\rho]$.

$$E(\rho) = E_{ii}[\rho] + \sum_{occup} \varepsilon_i + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r) \left(V_{xc}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right) d^3r \quad (\text{II.28})$$

Avec

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (\text{II.29})$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.30})$$

$$\rho(r) = \sum_{occup} \Psi_i^*(r) \cdot \Psi_i(r) \quad (\text{II.31})$$

II-6 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937 [29] Slater expose les ondes planes augmentées (APW) comme fonctions de bases pour résoudre les équations d'un électron qui correspondent aux équations de Kohn et Sham dans la DFT. L'introduction de telles bases est dû au fait que près du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaires à ceux d'un atome : ils variaient fortement, mais presque à symétrie sphérique. Entre les sphères, le potentiel et les fonctions d'ondes sont lentement variables. Ainsi dans cette méthode l'espace peut être divisé en deux régions distinctes (figure II-1) :

(1) Les sphères qui ne se chevauchent pas, sont centrées sur chaque atome. Dans cette région la base est constituée des solutions radiales de l'équation de Schrödinger.

(2) La région interstitielle qui est décrite par des ondes planes.

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K}) \cdot \vec{r}} & \dots \dots \dots r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) \cdot Y_{lm}(r) & \dots \dots \dots r \in I \end{cases} \quad \text{(II.32)}$$

où $\varphi(r)$ est la fonction d'onde radiale, Ω le volume de la cellule, \vec{r} est la position dans la sphère, \vec{K} vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin et $U_l(r)$ est la solution de l'équation de Schrödinger :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad \text{(II.33)}$$

$C_{\vec{G}}$ et A_{lm} sont les coefficients d'expansion de la fonction d'onde, E_l est le paramètre de l'énergie, et $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales $U_l(r)$ de l'équation (II.27) , sont orthogonales à n'importe quel état propre de l'hamiltonien qui s'annule aux limites de la sphère. Slater a proposé une approximation appelée « Muffin tin », qui stipule que le potentiel est constant dans la région interstitielle et à une symétrie sphérique dans les sphères MT (figure II-2). Dans la méthode APW, la condition de continuité aux limites des sphères de la double représentation définie dans l'équation (II.26) doit être assurée. Cependant, les coefficients A_{lm} ont été définis en terme des coefficients $C_{\vec{G}}$ des ondes planes, et après quelques calculs algébriques, on obtient :

$$A_{lm} = \frac{4\pi \cdot i^l}{\Omega^{1/2} U_l(r)} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} \cdot j_l(|K + g| R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.34})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes $C_{\vec{G}}$ et les paramètres d'énergies E_l . Ces trois paramètres sont appelés

coefficients variationnels de la méthode APW. Les coefficients individuels d'indice \vec{G} qui sont des ondes planes dans la région interstitielle deviennent des fonctions radiales dans les sphères, on obtient alors les ondes planes augmentées (APW). La méthode (APW), ainsi construite présente quelques difficultés liées à la fonction U_l qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.28). En effet, il y a des valeurs du paramètre de l'énergie E_l , pour lesquelles $U_l(r)$ s'annule aux limites de la sphère MT, entraînant un découplage des ondes planes par rapport aux fonctions radiales : c'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote.

Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [30] et par Anderson [31]. Cette modification consiste à représenter la fonction d'onde $\varphi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave).

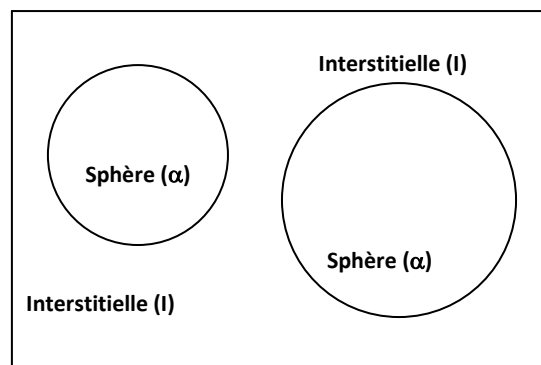


Figure II-1 Schéma de la représentation de la maille élémentaire en Sphère atomique (α) et en région interstitielle (I)

II-7 Méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation (LAPW).

Plusieurs améliorations ont été faites sur l'APW pour résoudre le problème de la dépendance de la base en énergie, mais la première était celle de la linéarisation instaurée par Andersen [32] , conduisant ainsi à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP LAPW, qui est une méthode précise, rapide, elle permet le traitement des éléments contenant les états semi coeur et elle évite les problèmes de l' APW. Dans la méthode FP- LAPW, les fonctions de base à l'intérieur des sphères sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $U_l'(r)$ multipliés par les harmoniques $Y_{lm}(r)$:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G \cdot e^{i(G+K)r} \dots\dots\dots r > I \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l'(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) \dots\dots\dots r \in S \end{cases} \tag{II.35}$$

où B_{lm} sont les coefficients correspondants à la fonction $U_l'(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . A l'intérieur des sphères les fonctions de base sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées augmentées $U_l'(r)$, qui sont solution de l'équation radiale.

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = r U_{l,r} \tag{II.36}$$

La méthode LAPW fournit une base suffisamment flexible pour décrire les fonctions propres avec des énergies propres au voisinage de l'énergie de linéarisation ; ces énergies sont obtenues avec une seule diagonalisation , contrairement à la méthode APW , ce qui réduit le temps de calcul. Les ondes planes augmentées linéarisées sont des fonctions d'ondes planes dans la zone interstitielle de la cellule unité correspondant aux fonctions d'onde radiales à l'intérieur des sphères avec la condition que ces fonctions de base et leurs dérivées soient continues aux frontières.

Dans la méthode LAPW aucune forme d'approximations sont faites pour le potentiel cristallin V_G , et par conséquent, une telle procédure est souvent appelée potentiel total LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave). La combinaison de $U_l(r)$ et $U_l'(r)$ constitue la procédure appelée linéarisation de la fonction radiale. $U_l(r)$ et $U_l'(r)$ sont obtenus en intégrant l'équation de Schrödinger (II.30) pour une grille radiale de points à

l'intérieur des sphères. La méthode LAPW a beaucoup de liberté variationnelle à l'intérieur des sphères que la méthode APW.

Cette grande flexibilité est due à la présence de deux fonctions radiales au lieu d'une seule, dans ce cas, le potentiel non-sphérique peut être traité sans aucune difficulté, ce qui impose la condition de continuité et de dérivabilité des fonctions de base et par conséquent un grand nombre d'ondes planes est nécessaire pour assurer la convergence. En outre la procédure de l'apparition de la fonction radiale $U_l(r)$ dans le dénominateur du coefficient A_{lm} de l'équation (II.28) conduit à un découplage entre les ondes planes et les fonctions radiales dans le cas où cette fonction s'annule aux limites de la sphère c'est ce qu'on appelle le problème d'asymptote.

Ce problème d'asymptote est surmonté par la présence de la fonction $U_l(r)$ différente de zéro. Aux bords de la sphère, on impose la continuité des fonctions radiales et de leurs dérivées par rapport aux ondes planes, les ondes planes augmentées de cette façon, représentent les fonctions de base de la méthode LAPW. Les vecteurs propres Ψ_i des équations de Kohn et Sham sont développés dans ces bases de LAPW selon

$$\Psi_i = \sum_n C_n \varphi_n \quad (\text{II.37})$$

où les coefficients C_n sont déterminés par le principe variation de Rayleigh Ritz. La convergence de cette base est contrôlée par l'énergie cinétique $R_{mt} K_{\max} = Cte$, où R_{mt} est le rayon le plus petit des sphères atomiques de la cellule unité et K_{\max} est la magnitude (module) maximal du vecteur d'onde K_n .

II-8 Le code Wien2k

Historiquement, Wien2k a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwartz de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, WIEN2K. Une application réussie de la méthode FP-LAPW est le programme Wien, un code développé par Blaha, Schwartz et Luitz[33]. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [34,35], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [36], les oxydes non ferromagnétiques [37] et même les molécules [38]. Wien2k [39] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par

le CSHEL SCRIPT. L'usage des différents programmes Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont:

I. Initialisation : Pour déterminer les propriétés physiques d'un matériau donné, il est nécessaire de générer les données de départ tels que : le rayon de muffin -tin, les opérations de symétrie du groupe,...etc. Ces éléments sont générés par une série de petits programmes.

NN Un programme qui détermine les distances entre les plus proches voisins.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et, détermine la façon de traitement des différentes orbitales 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 des 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. Calcul des propriétés : Un cycle self consistant et 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 : Calcule 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.

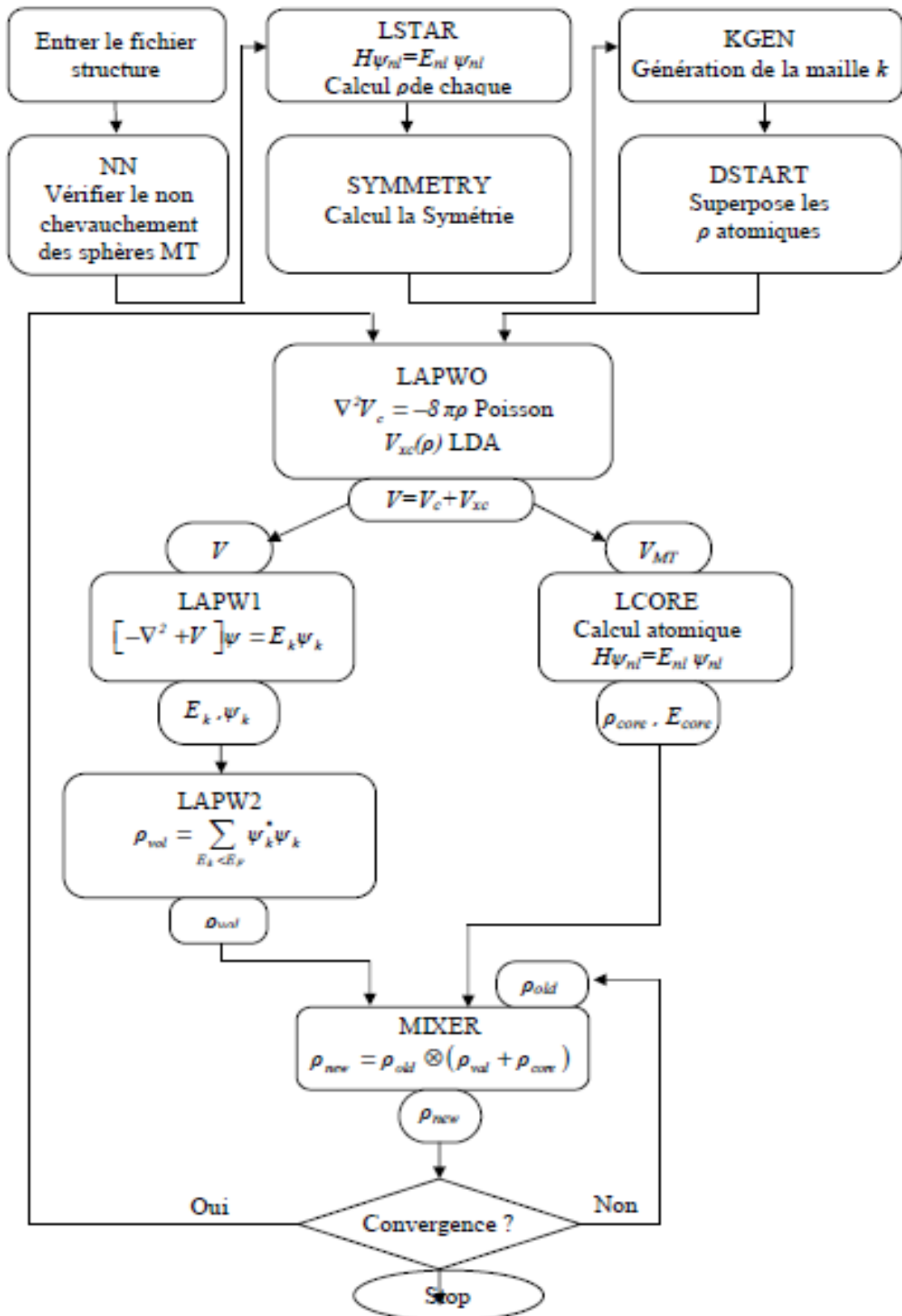


Figure II-2 wien2k.

Références

- [1] P. Hohenberg and W. Khon, *Phys. Rev.* B136, 864 (1964)
- [2] W. Khon and L.J. Sham, *Phys. Rev.* A140, 1133 (1965)
- [3] M. Born et R. Oppenheimer , Zur Quantentheorie der Molekeln>, dans *Annealen der Physik* ,389(20),P.457-484,(1927)
- [4] Y. Garcia, P. Gütllich, *Top. Curr. Chem.* 234 49(2004).
- [5] O. Kahn, *Molecular Magnetism*; Wiley - VCH, (1993).
- [6] V. A. Fock, *Z. Phys*, 15 126 (1930).
- [7] D.Singh, *Planes waves, pseudopotentiels and the LAPW methode*, (1994).
- [8] K.Schwartz and P.Blaha: *Lecture Notes in Chemistry* **67**,139 (1994).
- [9] W.Kohn, *Rev.Mod.Phys*, 71, 1253 (1999)
- [10] P.HohenbergandW.Kohn, *Phys.Rev.B***136**,B864 (1964).
- [11] Klaus Capelle, "A bird's-eye view of density-functional theory." *DansBraz.J.Phys*,N 4A, 36, p.1318-1343,(2006).
- [12] J.C Slater, *Phys.Rev.***81**, 385 (1951).
- [13] J.Callaway and N.H.March, *Solid State Physics* **38**,135 (1984).
- [14] R.M.Dreizler and J.daProvincia, *Density Functional Methods in Physics* (plenum, new York) (1985)
- [15] E.Wingner, *Phys.Rev.* **46**, 1001 (1934).
- [16] D.M.Ceperley and B.J.Alder, *Phys.Rev.Lett.*45, 566(1980).
- [17] J.P.Perdew and A.Zunger, *Phys.Rev.B*23, 5048 (1981).
- [18] W.Kohn and L.JSham, *Phys.Rev.*140, A1133 (1965).
- [19] L.Hedin and B.Lundqvist, *J.Phys.C***4**, 2064 (1971).
- [20] J.P.Perdew and Y.Wang, *Phys.Rev.B*45, 13244(1992).
- [21] J.P.perdew, J.A.Chevary, S.H.Vosko, K.A.Jackson, M.R.Pederson, D.J.Singh, and C.Fiolhais, *Phys.Rev.B* **46**,6671(1992)
- [22] J.P.Perdew, S.Burke and M.ERNzerhof, *Phys.Rev.Lett.***77**, 3865 (1996).
- [23] A.D.Becke, *Phys.Rev A*,**38**,6,3098,1(988)
- [24] J.P.Perdew, K.Burke et Y.Wang,*Phys.Rev.B*,**54**(23),16533-16539,(1996).
- [25] C.Adamo et V.Barone,*J.Chem.Phys*,**108**,664,(1998).
- [26] J.P.Perdew et Y.Wang, *Phys.Rev.B*,**33**,12,8800-8802,(1986).
- [27] J.P.Perdew, K.Burke, et M.Ernzerhof, *Phys.Rev.Lett*, **77**,18,3865-3868,(1996).
- [28] B.G.Johson,P.M.W.Gill and J.A.Pople,*J.Chem.Phys*.**98**,5612 (1993).

- [29] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [30] D. D. Koelling and G. O. Ahrman, J. Phys. F **5**, 2041 (1975).
- [31] O. k. Andersen, Phys. Rev.B **12**, 3060 (1975).
- [32] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist **81**, 545(1996)
- [33] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [34] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. **52**, 153 (1989).
- [35] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. **75**, 3545 (1995).
- [36] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B **42**, 2051 (1990).
- [37] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist **81**, 545 (1996).
- [38] B. kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. lett. **74**, 1387 (1995).
- [39] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen,F.

Chapitre III

Résultats et Discussions

III-1 Introduction

Dans ce chapitre, nous avons basé nos recherches sur le calcul des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des structure bcc et fcc des éléments Fe et Co ainsi que leurs Carbures Fe_4C et Co_2C , en utilisant la méthode de calcul (LAPW) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

Ensuite nous concentrons notre étude sur l'effet de l'insertion du carbone sur les propriétés physiques du fer (Fe) et du cobalt (Co)

III-2 Détails de calcul

Dans ce travail, nous avons utilisé des calculs relativistes avec la méthode FP-LAPW implantée dans le code Wien2k [1] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité [DFT][2]. Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé par l'approximation de la Densité locale de spin localisée (LSDA) et l'approximation du gradient généralisé [GGA] paramétrisée par le critère de Perdew, Brouke et Erzeznof [3]. Les fonctions de base, sont développées en des combinaisons de fonctions d'harmoniques sphérique à l'intérieur des sphères non-chevauchées entourant les sites atomiques (Sphères de muffin-tin) par rapport aux fonctions radiales dans la région interstitielle. Dans la région de muffin-tin, le développement radial en l du potentiel non-sphérique et de la densité de charge est effectué jusqu' à la valeur $l_{max} = 10$. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec une coupure à $K_{max} R_{MT} = 7.5$ où (R_{MT} est le rayon moyen des sphères de muffin-tin). Pour les structures cristallines cubiques des carbures de Fer Fe_4C et du Cobalt Co_2C , nous avons utilisé des rayons des muffin – tin de 1.85, 1.95 et 1.5 Bohr, respectivement pour le Fe, Co et C.

Pour le matériau Fe_4C , une supercellule 2x2x2 de la cellule primitive contenant 8 atomes (Figure III-1-a) de Fer Fe a été utilisée avec un atome de Carbone remplaçant un atome de Fer centré sur le corps donnant une composition Fe_7C .

Les atomes de cette cellule primitive occupent les positions suivantes : Fe1 (0, 0, 0) , Fe2 (1/2 , 0 ,0) , Fe3 (1/2 , 1/2, 0) , Fe4 (1/2 ,1/2 ,1/2) , C (1/4 , 1/4 , 1/4)

Cette structure appartient au groupe spatiale : $221 P_m - 3m$

Pour ce qui est du carbure de di cobalt Co_2C , une supercelle 2x2x2 de la cellule primitive contenant 16 atomes (Figure III-1-b) de Cobalt Co a été utilisée avec un atome de Carbone remplaçant un atome de Cobalt donnant une composition Co_{15}C .

$$Co_1(0,0,0), Co_2\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), C\left(0, \frac{1}{2}, 1/2\right)$$

Cette structure appartient au groupe spatiale : $225 P_4/mmm$

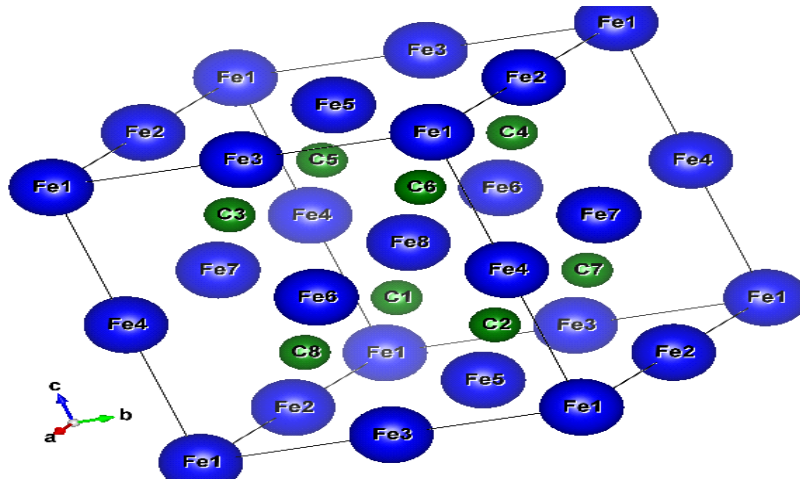


Figure III-1-a Structure de Carbure de fer Fe_4C .

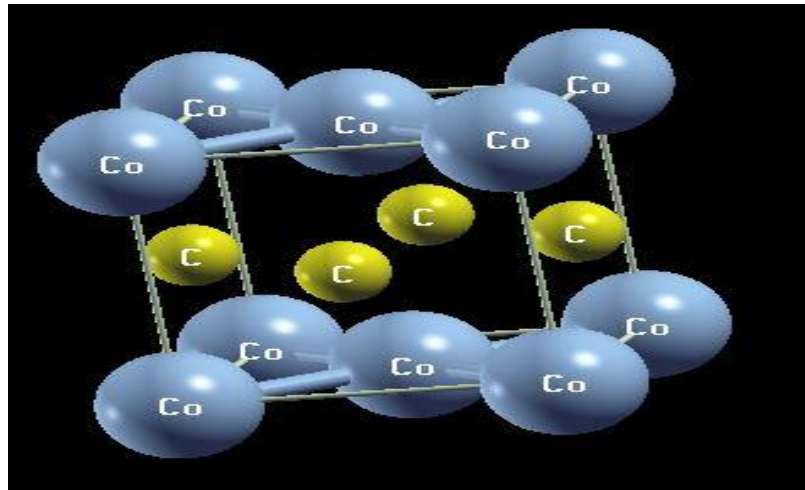


Figure III-1-b Structure FCC de di cobalt de carbure Co_2C .

La détermination des paramètres structuraux de ces matériaux à l'état d'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, par l'équation de Murnaghan[4] donnée par :

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

La constante du paramètre de maille à l'équilibre est donnée par le minimum de l'énergie totale ($Min(E_{Tot})$). Le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (III.2)$$

III-Partie A: calcul des Propriétés structurale , électroniques et magnétiques du fer Fe et son carbure de fer Fe₄C

III-A-1 Stabilité magnétique du binaire Fe₄C

La structure cristalline et la phase magnétique la plus stable de chacune des états que nous étudions ont été déterminées après avoir étudié différentes possibilités. Nous avons calculé la variation de l'énergie totale du système binaire (Fe₄C) en fonction du volume, Comme indiqué dans La figure (III.A.1).

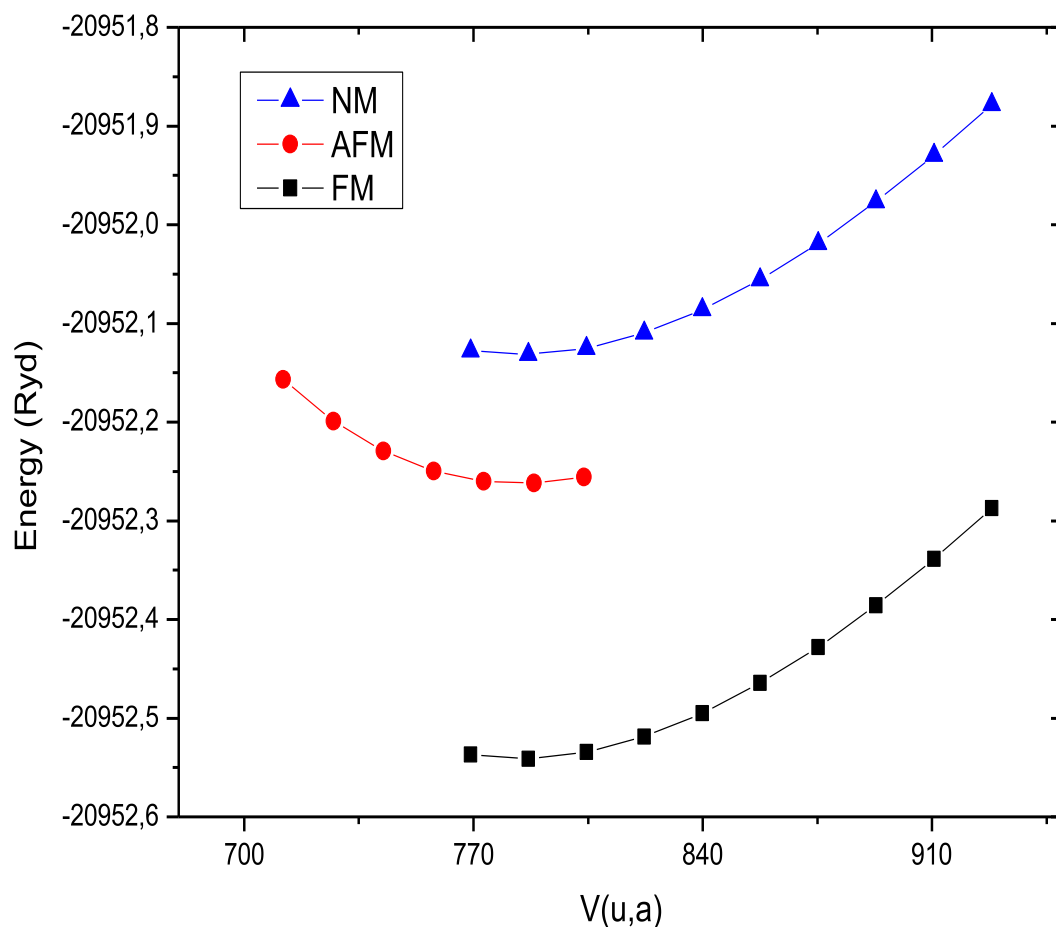


Figure III-A-1 Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Fe₄C dans les états (antiferromagnétique, non magnétique et ferromagnétique)

D'après cette figure, nous constatons que Fe₄C est stable dans l'état ferromagnétique qui correspond à la plus basse énergie comparativement aux états magnétiques à savoir l'antiferromagnétique (AFM) et non magnétique (NM).

III-A-2 Propriétés Structurales du Fer (Fe) et son carbure (Fe₄C)

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques.

Les propriétés structurales sont obtenues par minimisation de l'énergie totale dépendante du volume des composé binaires Fe₄C dans la phase cubique (Figure III.1), la constante du paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 , sont obtenues par fittage non linéaire de l'énergie totale en fonction du volume selon l'équation de Birch Murnaghan [4].

$$E(V) = E_0(V) + \frac{BV}{B'(B'-1)} \left[B \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^B - 1 \right] \quad (\text{III.3})$$

Où E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume à l'équilibre, B_0 et B'_0 représentent module de compressibilité et la dérivée de pression.

Dans le tableau III-A-1, nos résultats d'optimisation des structures du fer et carbure de fer (Fe₄C) par les approximations GGA et LSDA sont récapitulés et comparés aux données théoriques et expérimentales.

On constate d'après les résultats dressés dans le tableau III.I.1, que l'insertion de l'atome carbone (C) dans la matrice du fer augmente le volume de cette matrice qui conduit a une augmentation du paramètre de réseau a_0 .

On constate également que les approximations GGA et LSDA surestiment la valeur du paramètre de réseau par rapport aux valeurs expérimentales de ce paramètre. Pour ce qui est des valeurs de module de compressibilité, on constate que l'insertion de l'atome de carbone dans la matrice Fe conduit à une augmentation de ce paramètre. La phase la plus stable correspond à celle qui a une énergie totale la plus petite (comme les énergies sont négatives, il s'agit en fait de l'énergie la plus grande en valeur absolue).

Tableau III-A-1 Calcul des propriétés structurale (Fe et Fe₄C) avec les 'approximation GGA_PBE et LSDA.

Matériaux	paramètres	Etat Magnétiques							D'autre Calculs	Exp
		FM		AFM		NM				
		GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA			
Fe	V_0 (Å ³)	146.4915	140.7706	136.206	132.334	136.080	132.3820	11.40 ^[a] 10.52 ^[a]	11.82 ^[b]	
	a_0 (Å)	2.788	2.7518	2.721	2.6957	2.7209	2.6960	2.84 ^[a] 2.76 ^[a]	2.86 ^[b]	
	B(GPa)	233.7233	248.3662	300.539	327.047	308488	324.662	186 ^[a] 276 ^[a]	172 ^[a]	
	B'(GPa)	4.0892	4.2587	4.2538	4.3587	4.5160	4.2660	-	-	
	E ₀ (Ryd)	-5086.55	-5082.3172	-5086.49	-5082.27	-5086.49	-5082.27	-2545.61 ^[a] -2545.57 ^[a]	-	
Fe ₄ C	V_0 (Å ³)	784.2734	765.5131	783.9929	784.2296	784.1110	766.6168	-	-	
	a_0 (Å)	4.8800	4.3923	4.8795	4.8799	4.8797	4.8431	3.89 ^[c]	-	
	B(GPa)	381.2810	417.6718	382.5070	389.6827	381.6240	412.9725	-	-	
	B'(GPa)	4.2985	4.3923	4.3847	4.4753	4.3392	4.4826	-	-	
	E ₀ (Ryd)	-20952.5416	-20933.518	-20952.541	-20952.541	-20952.540	-20933.509	-	-	

a Ref^[5], b Ref^[6], c Ref^[7]

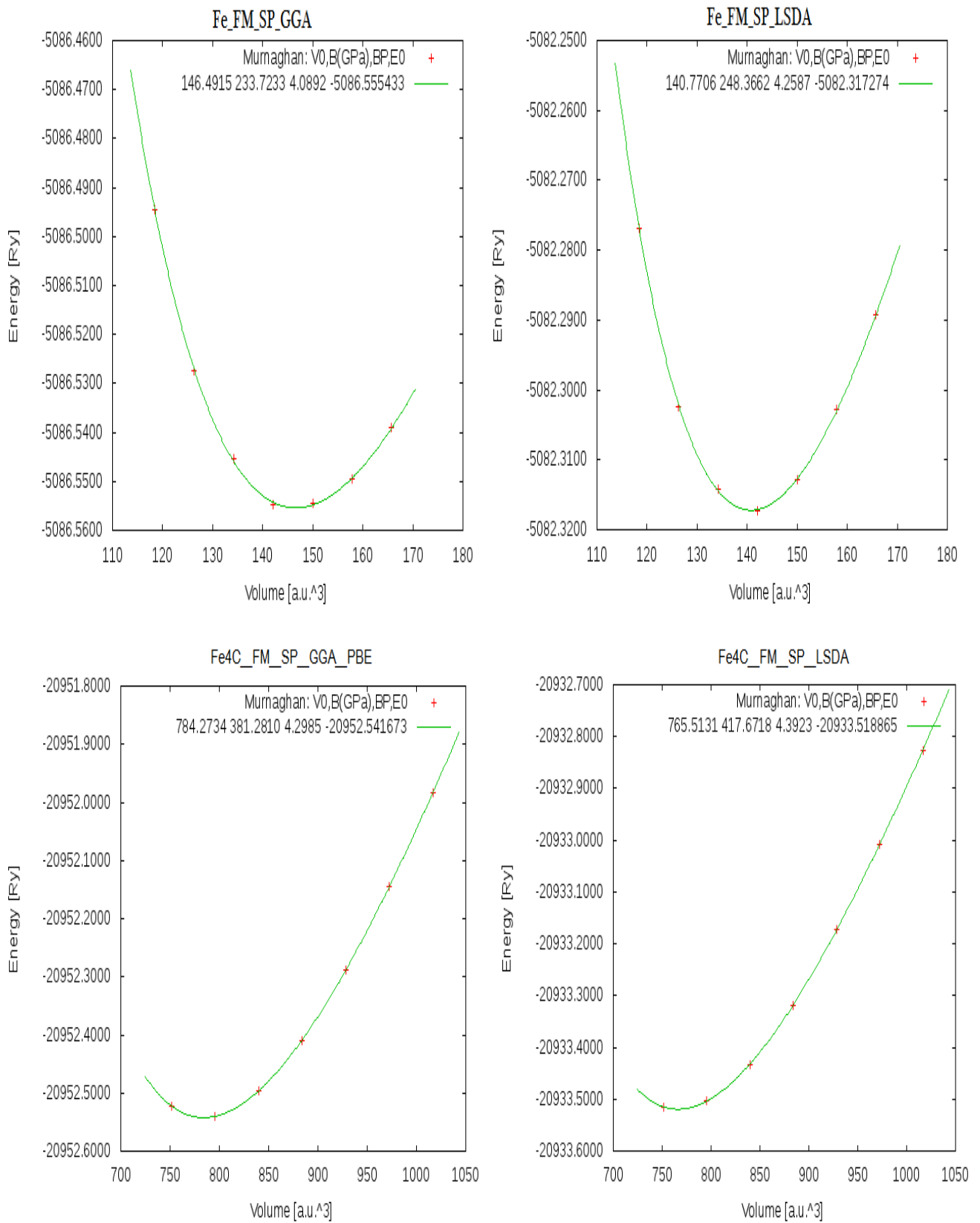


Figure III-A-2 La variation de l'énergie totale en fonction du volume.

III-A-4 Propriétés Electroniques du Fer Fe et son Carbure Fe₄C

III-A-4-1 Structure de bande de Fe et Fe₄C

La figure III-A-3 montre les structures de bandes d'énergie le long des directions de haute symétrie de Fe et son carbure Fe₄C calculé à partir de la constante de réseau correspondant à l'état d'équilibre. Les profils globaux des bandes sont similaires les uns aux autres, et le chevauchement des bandes autour de l'énergie de Fermi confirme la nature métallique du Fe et son carbure Fe₄C.

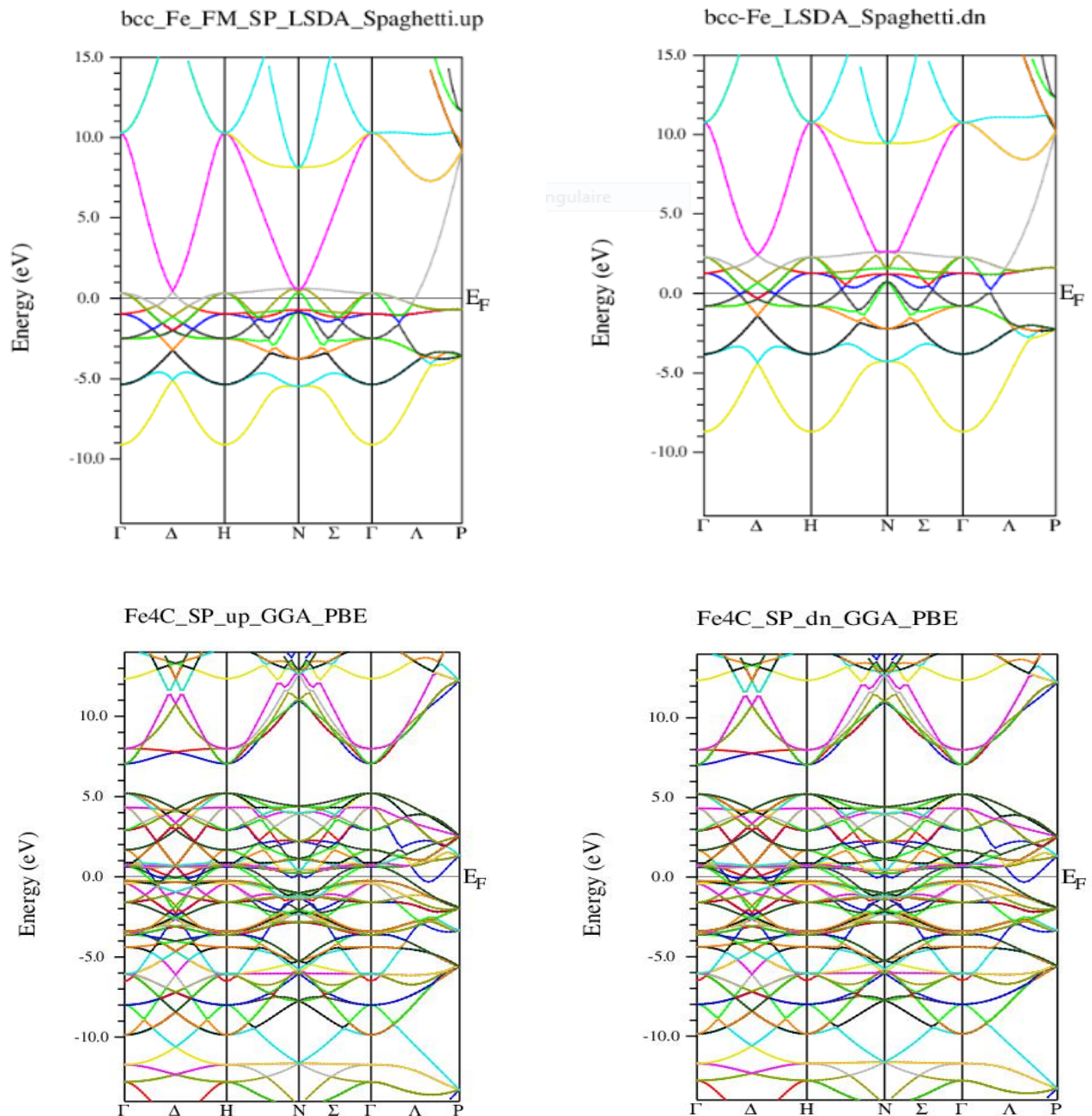


Figure III-A-3 les structures de bande de Fe dans la structure bcc et son carbure Fe₄C dans la même structure à partir de la constante de réseau d'équilibre calculée(up et dn).

- La bande basse résulte de la contribution de l'atome non métallique.
- La bande apparaît juste en dessous du niveau de Fermi principalement en raison des états 2p de l'atome du carbone non métallique et de la faible contribution des états Fe-p.
- La position de la bande d se déplace vers l'énergie inférieure, c'est-à-dire qu'elle se produit en dessous du niveau de Fermi.

Aux énergies supérieures à 1 eV, l'hybridation résulte de la contribution des états d et des états p non métalliques.

III-A-4-2 Densité d'état (DOS) du Fer Fe et son Carbure Fe₄C

Les quantités théoriques (telles que l'énergie totale d'un solide, l'emplacement du niveau de Fermi et la probabilité de l'existence d'électrons) nécessitent un calcul détaillé de la densité des électrons d'état. Le calcul DOS nécessite un grand nombre de k points dans la zone de Brillouin pour atteindre une grande précision. Dans nos calculs, nous avons considéré le nombre de phases cubique du binaires Fe₄C avec K = 2000. Comme indiqué dans La figure III-A-4, Le DOS total de Fe₄C a des pics pointus bas provenant de l'hybridation des atomes de C et Fe. Près de l'énergie de Fermi, les atomes de C et Fe s'hybrident également et le DOS montre un comportement métallique et dominé par la densité des électrons de carbone dans les bandes majoritaires et minoritaires du carbure de fer (Fe₄C).

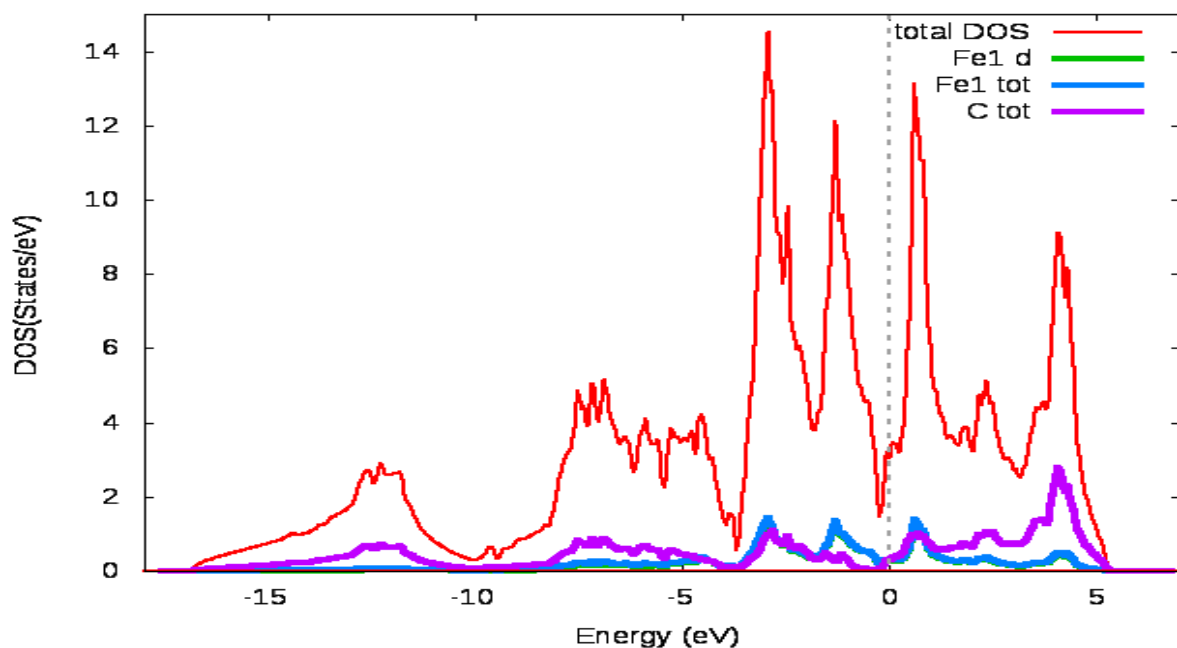


Figure III-A-4 Densité d'état totale et partielle dans la phase cubique du binaire Fe₄C.

III-A-5 Propriétés magnétiques du Fer Fe et son Carbure Fe₄C

Pour les propriétés magnétiques, les calculs à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin-up et spin-down séparément. Le Tableau III-A-3 présente les valeurs des moments magnétiques pour (Fe et Fe₄C) dans leurs états fondamentaux en comparaison avec des valeurs expérimentales et théoriques disponibles existant.

Tableau III-A-3 les valeurs des moments magnétiques du fer et carbure de fer (Fe et Fe₄C).

Matériaux	Nos calcul		Autres calcul	Exprémentale	
Fe	moments magnétiques (μB)	GGA	2,26	2.17 ^[a] 2.15 ^[b]	2.22 ^[a]
		LSDA	2,36	-	
Fe ₄ C	moments magnétiques (μB)	GGA	0.026	-	-
		LSDA	0.03		

a Ref^[5] , b Ref^[6]

Les résultats montrent que le moment magnétique est de 2.26μB dans le fer Fe et de 0.026μB dans Fe₄C. Ces valeurs sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles et les études théoriques (Tableau III-A-3). On constate que l'insertion de l'atome de carbone dans la matrice de fer a un effet sur le moment magnétique en le diminuant.

III-Partie B : calcul des Propriétés structurales , électroniques et magnétiques du Cobalt Co et son carbure Co_2C

III-B-1 Stabilité magnétique du Carbure de Cobalt Co_2C

Nous avons calculé la variation de l'énergie totale du système binaire Co_2C en fonction du volume pour les différents états magnétiques, Comme indiqué dans La figure (III-B-1).

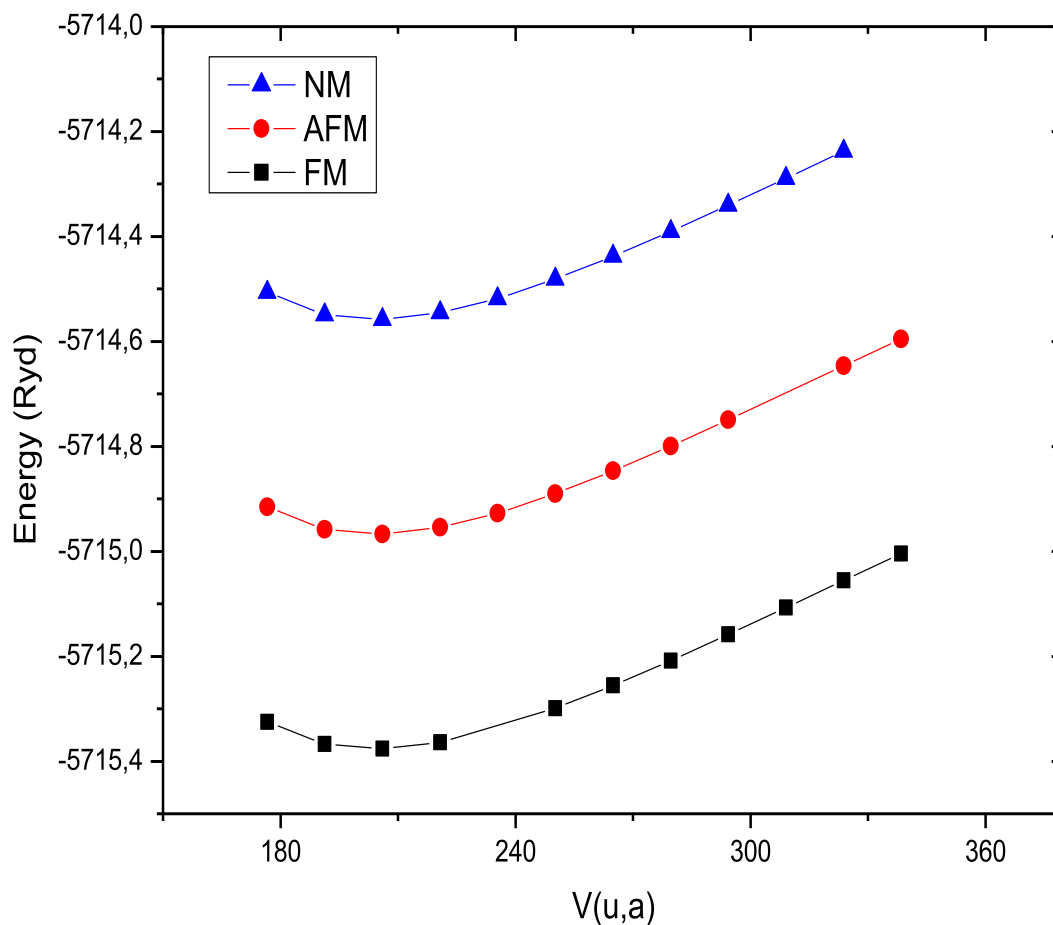


Figure III-B-1 Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Co_2C dans les états (antiferromagnétique , non magnétiques et Ferromagnétique).

D'après cette figure, nous constatons que Co_2C est stable dans l'état ferromagnétique qui correspond à la plus basse énergie comparativement aux états magnétiques à savoir l'antiferromagnétique (AFM) et non magnétique (NM).

III-B-2 Propriétés Structurales du Cobalt et son Carbure Co_2C

Les propriétés structurales sont obtenues par minimisation de l'énergie totale de cobalt Co et son carbure Co_2C cristallisant dans la phase cubique fcc (Figure III-B-2).

Dans le tableau (III-B-1), nous avons regroupés nos résultats d'optimisation de Co et Co_2C obtenus par l'utilisation des deux approximations GGA_PBE et LSDA pour les différents états magnétiques. La phase la plus stable correspond à celle qui a une énergie totale la plus petite (comme les énergies sont négatives, il s'agit en fait de l'énergie la plus grande en valeur absolue). Les résultats obtenus concordent avec d'autres résultats obtenus théoriquement et expérimentalement comme il est indiqué sur tableau (III.B.1).

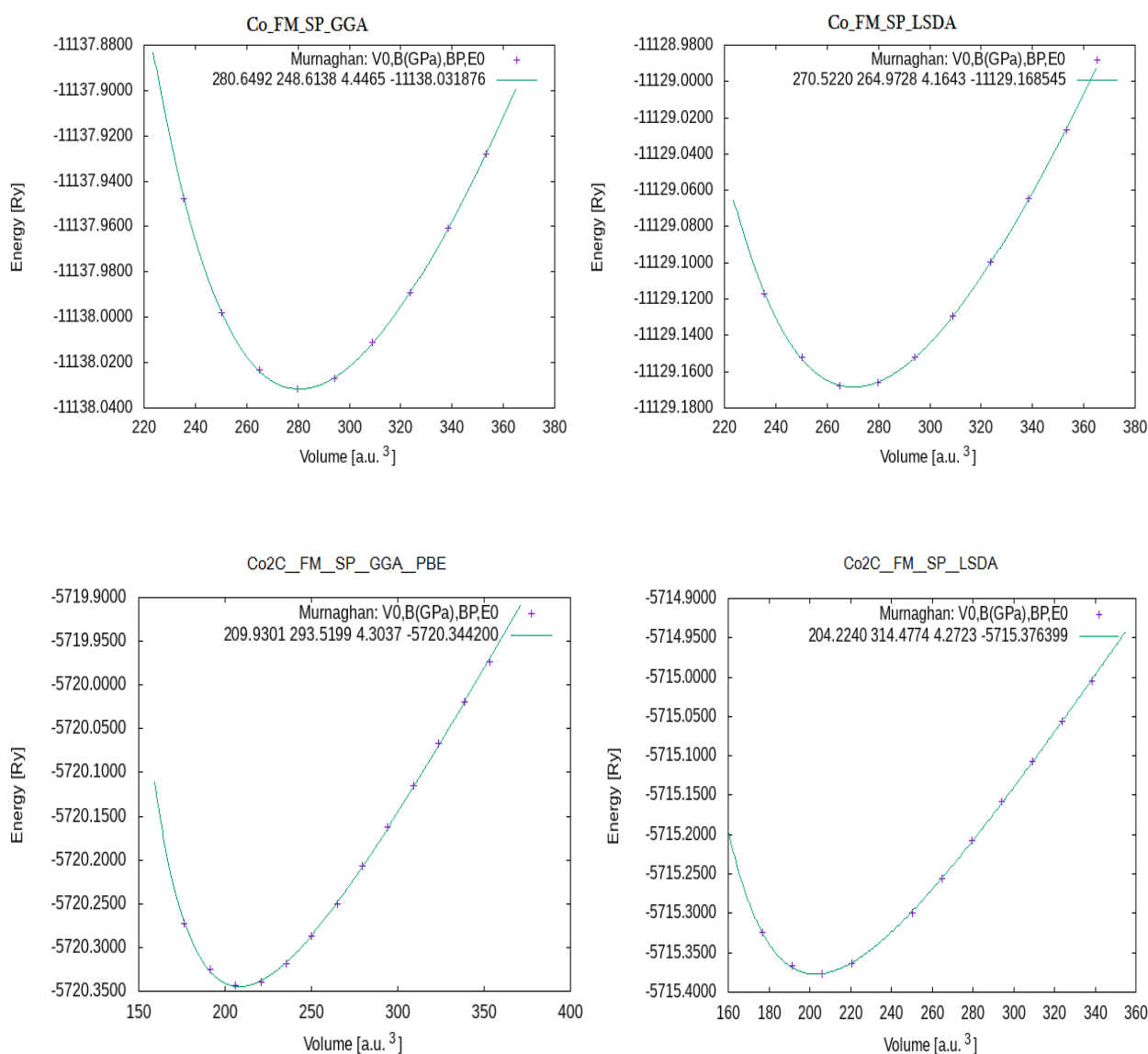


Figure III-B-2 La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la phase fcc de Co et Co_2C .

Tableau III-B-1 Calcul des propriétés structurale (**Co** et **Co₂C**) avec les 'approximation GGA_PBE et LSDA.

Matériaux	paramètres	Etat Magnétiques							D'autre Calculs	Exp
		FM		AFM		NM				
		GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA			
Co	V_0 (Å ³)	280.6492	270.5220	266.0474	257.6018	65.5914	64.1639	10.99 ^[a] 10.39 ^[a]	11.14 ^[b]	
	a_0 (Å)	3.4634	3.4212	3.4023	3.3659	2.1333	2.1178	3.53 ^[a] 3.46 ^[a]	3.55 ^[b]	
	B(GPa)	248.6138	264.9728	299.1759	311.9496	272.7080	327.8776	216 ^[a] 360 ^[a]	-	
	B'(GPa)	4.4465	4.1643	4.6094	4.8832	3.9618	4.6786	-	-	
	E ₀ (Ryd)	-11138.031	-11129.168	-11137.992	-11129.099	-2784.494	-2782.283	-2786.05 ^[a] -2786.94 ^[a]	-	
Co ₂ C	V_0 (Å ³)	209.6263	204.2240	209.89228	204.2336	209.9238	204.2050	-	-	
	a_0 (Å)	3.1435	3.115	3.143	3.115	3.143	3.115	3.977 ^[d] 3.932 ^[d] 3.982 ^[d]	3.551 ^[e]	
	B(GPa)	303.5558	314.4774	294.1965	315.1437	294.1586	316.0574	319.16 ^[d]	-	
	B'(GPa)	4.5384	4.2723	4.3331	4.2826	4.3266	4.3129	-	-	
	E ₀ (Ryd)	-5720.3442	-5715.3763	-5720.3442	-5715.376	-5720.344	-5715.376	-	-	

a Ref^[5], b Ref^[6], d Ref^[8], e Ref^[9]

A partir du tableau III-B-1, nous pouvons constater que Les approximations GGA et LSDA sous-estiment la valeur du paramètre de réseau comparativement aux valeurs expérimentales .Nos résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus par d'autres méthodes théoriques et expérimentales.

D'après les résultats trouvés on constate que l'insertion de l'atome du carbone C dans la matrice de Cobalt a un effet sur la réduction de son volume, qui conduit à la diminution de son paramètre de maille a_0 . Cette insertion a aussi un effet sur le module compressibilité B_0 , en augmentant sa valeur. Contrairement au valeur du paramètre du réseau a_0 , c'est-à-dire dans le sens inverse du variation de la valeur du paramètre du réseau a_0 , ce qui est en bon accord

avec la relation connue entre le module de compressibilité et le volume $B \propto V^{-1}$. Les valeurs du module de compressibilité calculées en utilisant la LSDA sont supérieures à celles obtenues en utilisant la GGA.

III-B-4 Propriétés Electroniques du Cobalt Co et son Carbure Co_2C

III-B-4-1 Structure de bande de Co et Co_2C

La figure III-B-3 montre les structures de bandes d'énergie de Co et Co_2C . Ces structures de bandes sont calculées sur la base de paramètres de maille d'équilibre. Les profils globaux des bandes sont similaires les uns aux autres. Il est formé principalement par les États co-d, la contribution provient également des États proches des points X. le le pic le plus important, observé à 0,6-0,7 (ev), est principalement en raison des états Co d autour des points W. Une autre caractéristique illustrée dans la figure III-B-3 est une tendance à l'accumulation d'états autour le centre de la zone. Le chevauchement des bandes autour de l'énergie de Fermi confirme la nature métallique du Co et Co_2C .

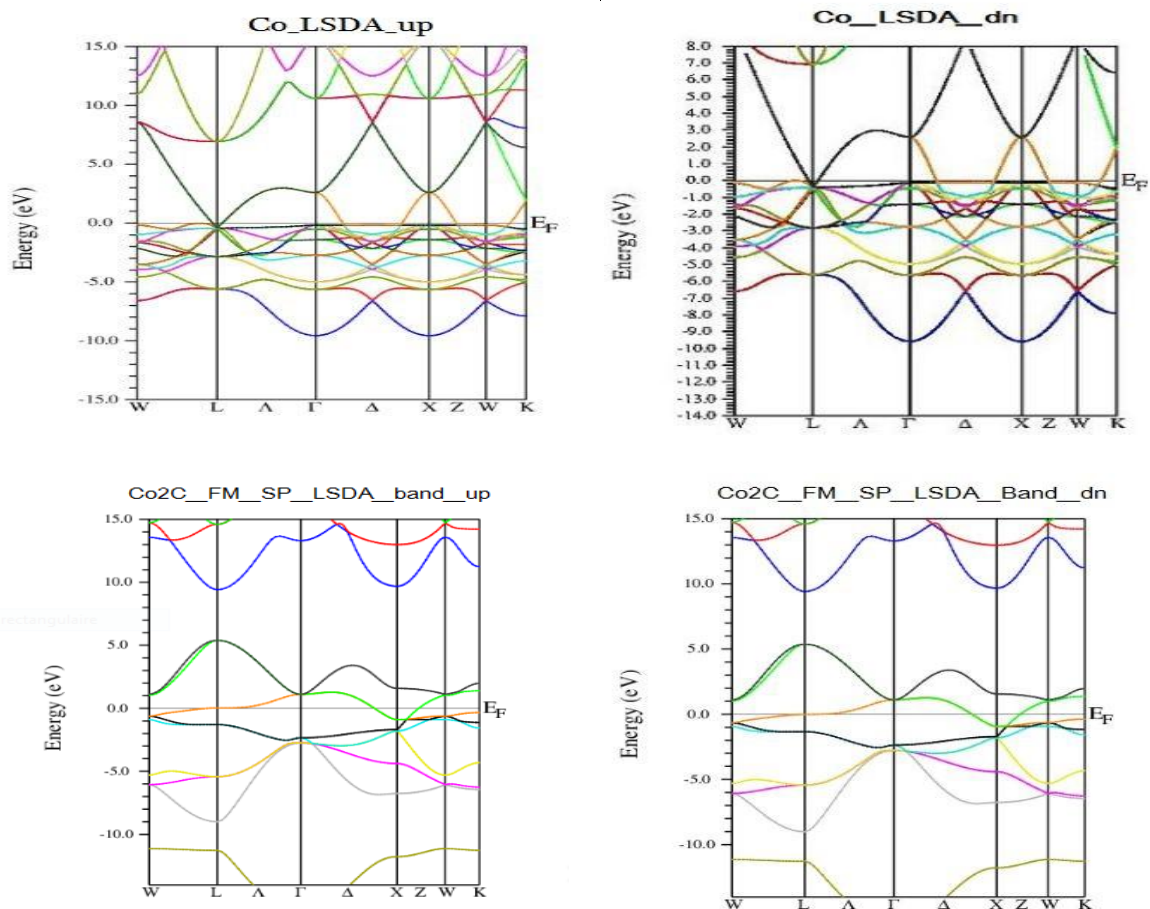


Figure III-B-3 les structures de bande de Co dans la structure fcc et son carbure Co_2C dans la même structure à partir de la constante de réseau d'équilibre calculée.

III-B-4-2 Densité d'état (DOS) du Co et Co_2C

Les électrons de l'orbital-d de Co conduisent à un décalage du DOS total vers les énergies inférieures, comme il est présenté dans la Figure III-B-4-2. Le DOS total est dominé par la densité des électrons des orbitales d dans les bandes majoritaires et minoritaires du carbure de cobalt Co_2C .

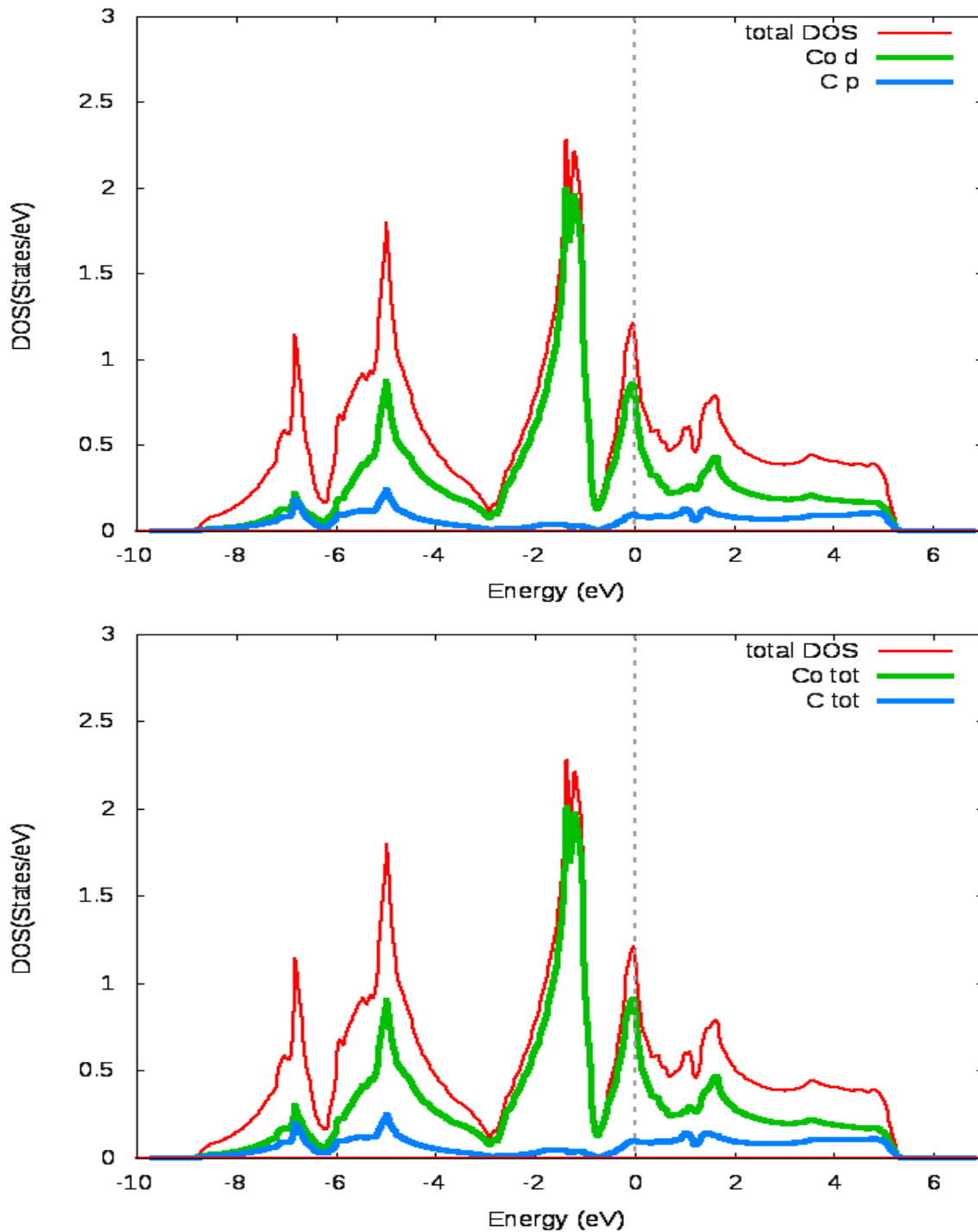


Figure III-B-4 Densité d'état totale et partielle (up et dn) de Co_2C .

III-B-5 Propriétés magnétiques du Cobalt Co et son Carbure Co_2C

Pour calculer les propriétés magnétiques de Co et CoC, nous avons effectués des calculs de spins polarisés. Nos résultats pour les moments magnétiques de ces systèmes pour chaque configuration sont présentés dans le tableau III-B-3.

Les résultats montrent que le moment magnétique est de ($1.70\mu B$) dans Co et ($0.95\mu B$, $0.94\mu B$) dans le carbure de cobalt Co_2C . Ces valeurs sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles. Notons que l'insertion de l'atome de carbone dans la matrice de cobalt diminue le moment magnétique de ce dernier à cause de nouvelle orientation des spins.

Tableau III-B-3 Propriétés magnétiques du Co et Co_2C .

Matériaux	Nos calcul		Autres calcul	Exprémentale
Co	moments magnétiques (μB)	GGA	1.70	1.72 ^[a]
		LSDA	1,70	
Co_2C	moments magnétiques (μB)	GGA	0.95	-
		LSDA	0.94	

a Ref^[5], b Ref^[6]

Références

- [1] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13 244, (1992).
- [2] S.H. Jhi and J. Ihm, phys.stat.sol. (b) 191, 387 (1995).
- [3] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390, (1944)
- [4] J. M. Welter, J. Less-Common Met. 104 (1984) 251.
- [5] Guo, G. Y., and H. H. Wang. "Gradient-corrected density functional calculation of elastic constants of Fe, Co and Ni in bcc, fcc and hcp structures." Chinese Journal of Physics 38.5,(2000)
- [6] C. Kittel, Introduction to solid state physics, 8th ed. Hoboken, NJ: Wiley, (2005)
- [7] G. Rahman et H. U. Jan, « Elastic and Magnetic Properties of Cubic Fe₄C from First-Principles », J Supercond Nov Magn, vol. 31, n° 2, p. 405-411, févrie. (2018)
- [8] M. G. Quesne, A. Roldan, N. H. de Leeuw, et C. R. A. Catlow, « Bulk and surface properties of metal carbides: implications for catalysis », Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 20, n° 10, p. 6905-6916, (2018)
- [9] M. C. Cadeville and M. F. Lapierre, Etude aux rayons X de la solution solide cobalt-carbone, Scr. Metall.,**6**, 399–404 ,(1972).

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons présentés l'étude des propriétés structurales, électronique et magnétique du (**Fe**, **Fe₄C**, **Co** et **Co₂C**) dans les phases cubiques en utilisant la méthode du premier principe LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Les structures d'équilibre de (**Fe**, **Fe₄C**, **Co** et **Co₂C**) sont obtenus à partir de la minimisation de l'énergie totale. Notre étude montre que :

a) L'Insertion de carbone dans la matrice de cobalt **Co** et de fer **Fe** conduit à un effet sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques.

b) L'Insertion de carbone dans le fer provoque une expansion du réseau cristallin (effet sur le volume de la cellule), l'augmentation du volume pour le carbure entraîne des interactions atomiques plus élevées, puisque leurs distances augmentent à mesure que la concentration de fer augmente.

c) Nos calculs montrent que le DOS subit une modification progressive en particulier près du niveau de Fermi lors de l'incorporation de carbone dans la matrice du cobalt et fer.

d) L'Insertion de carbone dans la matrice de cobalt et de fer, provoque une forte réduction du moment magnétique (effet magnétique).

الملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص الهيكلية، الإلكترونية والمغناطيسية لكربيد المعادن الانتقالية (Co_2C و Fe_4C). لهذا ، استخدمنا طرق المبادئ الأولى القائمة على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام طريقة الموجات المستوية الخطية المعززة (FP-LAPW) التي تم تنفيذها في كود الحساب Wien2K مع تقريبات كثافة الدوران المحلية (LSDA) وكثافة التدرج المعمم (GGA) لإمكانية التبادل والارتباط. أجريت هذه الدراسة في التركيب المكعب لـ Co_2C و Fe_4C . تظهر نتائجنا أن هاتين المادتين مستقرتان في الطور المغناطيسي الحديدي (FM). القيم التي تم العثور عليها لمعاملات الشبكات ، ومعامل الضغط من خلال المساهمة في القيم التجريبية والحسابات النظرية الأخرى تتوافق جيدًا.

Résumé :

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des carbures des métaux de transition (Fe_4C et Co_2C). Pour cela, nous avons utilisé des méthodes de premiers principes basées sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) implémentée dans le code de calcul Wien2K avec des approximations de la Densité de spin Locale (LSDA) et celle du Gradient Généralisé (GGA) pour le potentiel des échange et corrélation. Cette étude est réalisée dans la structure cubique pour Fe_4C et Co_2C . Nos résultats montrent que ces deux matériaux sont stables dans la phase ferromagnétique (FM). Les valeurs trouvées pour les paramètres de mailles, module de compression par apport les valeurs expérimentales et d'autres calculs théoriques sont en bon accord.

Abstract :

The aim of this work is to research the structural , electronic and magnetic properties of transition metal carbides (Fe_4C and Co_2C). For this we have used methods of first principles based on the Theory of Functional Density (DFT) using the method of linearly increased plane waves (FP-LAPW) implemented in the Wien2K calculation code With Local Spin Density (LSDA) and Generalized Gradient (GGA) approximations for the exchange and correlation potential. This study is conducted in the cubic structure for Fe_4C and Co_2C . Our findings show that both materials are stable in the ferromagnetic (FM) phase. Values found for stitch parameters, input compression module Experimental values and other statistical measurements are in good agreement.