

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



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



## THESE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

## DOCTEUR

Spécialité :

*PHYSIQUE DE LA MATIERE CONDENSEE ET DE SEMI-CONDUCTEURS*

Présentée par :

*M<sup>elle</sup>* Abderrahim Fatima Zohra

## THÈME

**Structure et stabilité des carbures complexes**

Soutenue le : / / 2013 devant la commission d'examen :

<b>Pr. G.Merad</b>	Président	Université de Tlemcen
<b>Pr. H. Aourag</b>	Examineur	Université de Tlemcen
<b>Pr. A. Benzair</b>	Examineur	Université de Sidi Bel abbes
<b>Pr. C. Esling</b>	Examineur	Université de Metz-France
<b>Pr. A. Kellou</b>	Examineur	Université STHB
<b>Dr. H. I. Faraoun</b>	Directeur de thèse	Université de Tlemcen

**Année Universitaire 2012 -2013**

## ***Remerciements***

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

Dans ces quelques lignes, j'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse Dr. Houda Imene Faraoun Maître de conférence classe (A) à l'université de Tlemcen, qui m'a dirigé et encadré durant mon travail. Son aide et ses compétences m'ont été d'un grand secours et soutien.

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres du jury. J'adresse toute ma reconnaissance à Monsieur G. Merad, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur H. Aourag Professeur à l'Université de Tlemcen, Professeur A. Benzair, Professeur à l'Université de sidi Bel Abbes, Monsieur A. Kellou, Professeur à l'université de sciences et technologie Houari Boumediene d'Alger, Monsieur C. Esling ,professeur à l'université de Metz pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail et également pour le profond intérêt qu'ils ont exprimés à l'égard de ces recherches.

Mes derniers remerciements vont à toutes les personnes qui ont contribué «à distance » au bon déroulement de ce travail.

## Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>I. Généralités sur les carbures des métaux de transition</b>	
<b>I.1. Propriétés et applications des carbures des métaux de transition</b> .....	4
<b>I.2. Structure cristallin</b> .....	6
<b>I.3. Les liaisons chimiques</b> .....	9
<b>I.4. Les méthodes de préparation</b> .....	9
<b>I.5. Conclusion</b> .....	11
<b>II. Méthodologie</b>	
<b>II.1. Bases de la théorie</b> .....	14
<b>II.2. L'approximation de la densité locale (LDA)</b> .....	17
<b>II.3. L'approximation du gradient généralisé (GGA)</b> .....	18
<b>II.4. Résolution numérique des équations de Kohn-Sham</b> .....	19
<b>II.5. Du pseudopotentiel au formalisme PAW</b> .....	21
<b>II.5.1. Introduction</b> .....	21
<b>II.5.2. Pseudopotentiels à norme conservée</b> .....	22
<b>II.5.3 Pseudopotentiels à norme relaxée</b> .....	23
<b>II.6. Conclusion</b> .....	24
<b>III. Résultat et discussions</b>	
<b>III.1. Propriétés structurales et électroniques des semi-carbures <math>M_2C</math></b> .....	27
<b>III.1.1. Propriétés structurales</b> .....	29
<b>III.1.2. Propriétés électroniques</b> .....	33
<b>III.1.3. Conclusion</b> .....	39
<b>III.2. Etude comparative entre les trois familles de carbures : <math>MC</math>, <math>M_2C</math> et <math>M_4C</math></b> ...	40
<b>III.2.1. Propriétés structurales</b> .....	40
<b>III.2.2. Propriétés électroniques</b> .....	42
<b>III.2.3. Les carbures de Tantale</b> .....	45
<b>III.2.3.1. Les constantes élastiques</b> .....	46
<b>III.2.4. Conclusion</b> .....	50
<b>III.3. Structure et stabilité des carbures à base d'osmium</b> .....	51
<b>III.3.1. structure et stabilité du mono carbure <math>OsC</math></b> .....	51
<b>III.3.1.1. propriétés structurales</b> .....	52
<b>III.3.1.2. Propriétés électroniques</b> .....	55

## Table des matières

<i>III.3.2. Etude du carbure non-stœchiométrique <math>OsC_x</math>.....</i>	57
<i>III.3.2.1. propriétés structurales.....</i>	57
<i>III.3.2.2. propriétés électroniques.....</i>	58
<i>III.3.3. Etude du carbure <math>Os_3C</math> et l'effet d'insertion du Mn sur sa stabilité.....</i>	60
<i>III.3.3.1. Propriétés structurales.....</i>	60
<i>III.3.3.2. Propriétés électroniques.....</i>	62
<i>III.3.4. Conclusion.....</i>	64
<b>Conclusion générale.....</b>	68
<b>Annexe.....</b>	70

## *Table des figures*

<b>I.1</b>	Structures courantes des carbures des MT.....	8
<b>III.1.1</b>	Les différents arrangements des atomes de carbone dans (a) la phase L'3, (b) la phase C6, (c) la phase $\zeta$ - Fe <sub>2</sub> N et (d) la phase $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> N. (1) les sites interstitiel occupés au hasard par les atomes de carbone avec une occupation de 1/2, (2) les atomes de carbone, (3) les sites vacant de carbone, (les atomes de métal ne sont pas montrés).....	28
<b>III.1.2</b>	les différentes structures cristallines des composés M <sub>2</sub> C : (a) la phase L'3, (b) la phase $\zeta$ -Fe <sub>2</sub> N, (c) la phase $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> N, (d) la phase C6.....	29
<b>III.1.3</b>	Variation des énergies de formation pour les carbures M <sub>2</sub> C.....	33
<b>III.1.4</b>	Densités d'états électroniques totales et partielles pour : (a) V <sub>2</sub> C, (b) Nb <sub>2</sub> C, (c) Cr <sub>2</sub> C dans la phase L'3, (d) Ta <sub>2</sub> C dans la phase CdI <sub>2</sub> , (e) Mo <sub>2</sub> C, (f) W <sub>2</sub> C dans la phase PbO <sub>2</sub> , respectivement.....	34
<b>III.1.5</b>	Contours des densités de charge du (a) V <sub>2</sub> C, (b) Nb <sub>2</sub> C, (c) Cr <sub>2</sub> C (phase L'3) respectivement, dans le plan(110).....	36
<b>III.1.6</b>	Contours des densités de charge du (a) Ta <sub>2</sub> C (phase CdI <sub>2</sub> ) dans le plan (030), (b) Mo <sub>2</sub> C et (c) W <sub>2</sub> C (phase PbO <sub>2</sub> ) respectivement dans le plan (004).....	37
<b>III.2.1</b>	Variation des énergies de formation pour les carbures MC, M <sub>2</sub> C et M <sub>4</sub> C.....	37
<b>III.2.2</b>	Densités d'états totales et partielles dans l'ordre de gauche à droite et de haut en bas : VC, NbC, TaC, CrC, MoC et WC, respectivement.....	43
<b>III.2.3</b>	Densités d'états totales et partielles dans l'ordre de gauche à droite et de haut en bas : V <sub>4</sub> C, Nb <sub>4</sub> C, Ta <sub>4</sub> C, Cr <sub>4</sub> C, Mo <sub>4</sub> C et W <sub>4</sub> C, respectivement...	44
<b>III.2.4</b>	Densités d'états totales et partielles dans l'ordre de gauche à droite : TaC, Ta <sub>2</sub> C et Ta <sub>4</sub> C, respectivement.....	45
<b>III.3.1</b>	Structure cristalline du OsC en phase: (a) WC, (b) NaCl, (c) Zinc blende, (d) CsCl, (e) orthorhombique, (f) NiAs, respectivement.....	51
<b>III.3.2</b>	Densités d'états électroniques totales et partielles pour OsC dans les phases : (a) ZB, (b) orthorhombique, (c) WC, (d) NiAs, (e) NaCl, (f) CsCl.....	54
<b>III.3.3</b>	Densités d'états électroniques totales et partielles pour : (a) OsC-ZB, (b)	

## *Table des figures*

	OsC <sub>0.75</sub> ,(c)OsC <sub>0.5</sub> ,(d)OsC <sub>0.25</sub> , respectivement.....	57
<b>III.3.4</b>	L'énergie de formation en fonction de la concentration x pour le composé Os <sub>3</sub> Mn <sub>x</sub> C.....	59
<b>III.3.5</b>	Densités d'états électroniques totales et partielles pour: (a) Os <sub>3</sub> C, (b) OsMn <sub>0.25</sub> C,(c) OsMn <sub>0.5</sub> C, (d) OsMn <sub>0.75</sub> C, respectivement.....	61

*Introduction*  
*générale*

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques et/ou chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quels que soient les domaines d'applications considérés (micro-électronique, énergie, etc.).

Un des meilleurs exemples que l'on puisse donner est la recherche de matériaux dits "ultra-durs". Ces matériaux, essentiellement à l'heure actuelle le diamant et le nitrure de bore cubique [1, 2], sont adaptés pour l'abrasion (forage), les procédés d'évacuation de chaleur (*heat sinks*) ou pour les enrobages de pièces mécaniques. Cependant, leurs coûts prohibitifs et leurs limites d'utilisations (incompatibilité du diamant avec la découpe d'acier, par exemple, en raison de son instabilité en température) ont conduit l'industrie à s'intéresser au moyen pour produire un matériau plus souple d'utilisation (gammes de températures d'utilisation plus larges, neutralité chimique, etc.) et, si possible, moins onéreux.

Parmi les matériaux prometteurs, les carbures de métaux de transition ont suscité un très grand intérêt aussi bien dans le domaine des alliages métalliques que dans celui des céramiques, faisant ainsi l'objet de d'un très grand nombre de travaux relatives entre autre à leur cristallographie, leurs défauts de structure, leur morphologie et leur stabilité. Ces matériaux possèdent une grande dureté (la microdureté est comprise entre 2000 et 3000 kg/mm<sup>2</sup>) ainsi qu'une résistance aux chocs thermiques et à l'oxydation à haute température. Ils sont ainsi utilisés beaucoup pour les outils de coupe à grande vitesse pour les aciers. Leur point de fusion est très élevé (3600°C pour le NbC, par exemple), ce qui leur vaut d'être souvent employés dans les revêtements réfractaires.

Alors que la plupart des mono-carbures sont largement étudiés dans la littérature, il existe relativement peu de travaux consacrés à l'étude des carbures complexes. Cette thèse présente une étude par simulation *Abinitio*, au sein de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) de deux classes de carbures : d'une part ceux des phases binaires MC, M<sub>2</sub>C et M<sub>4</sub>C (où M=V, Nb, Ta, Cr, Mo et W), et d'autre part ceux des composés à base d'osmium. Nous proposons d'examiner les propriétés structurales et les énergies de formation comme indicateurs de la stabilité des phases complexes, et



d'étudier par la suite les structures électroniques pour clarifier la modification des liaisons chimiques responsables de la formation de ces phases.

Dans le cadre de cette thèse, le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les carbures des métaux de transition, un aperçu sur leurs propriétés et performances, leurs applications, leurs structures cristallines, et leurs modes de synthèse. La description des outils numériques au sein de la DFT est présentée dans le deuxième chapitre. Le troisième chapitre détail les calculs effectués et expose les résultats obtenus. Ce dernier chapitre est divisé en trois parties. La première est dédiée à l'étude des semi-carbures  $M_2C$  où M est un métal de transition des colonnes 5 ou 6 du tableau périodique (M= V, Nb, Ta, Cr, Mo ou W). Dans la seconde partie, nous exposons une étude comparative entre 3 familles de carbures MC,  $M_2C$  et  $M_4C$ , M étant toujours de l'une des colonnes 5 ou 6 (M= V, Nb, Ta, Cr, Mo, W). Une attention particulière est donnée aux carbures de tantale.

Les carbures à base d'osmium font l'objet de la troisième partie : dans un premier temps, une étude comparative de la structure électronique ainsi que la stabilité du mono-carbure d'osmium (OsC) est exposée. Par la suite, quelques aspects du carbure non stœchiométrique  $OsC_x$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ) sont examinés. Par ailleurs, nous avons analysé le complexe  $Os_3C$ , et l'effet d'insertion des éléments magnétiques, en particulier le Mn, sur la stabilité de ce dernier. A la fin du mémoire, une conclusion générale présente l'essentiel des résultats obtenus.

### **Références**

- [1] L. Vel, G. Demazeau, J. Etourneau, *Mater. Sci. Eng. B* 10 (1991) 149.
- [2] B.P. Singh, *Mater. Res. Bull.* 21(1986) 85.

# **C**hapitre I

**GENERALITE SUR LES CARBURES**

**DES METAUX DE TRANSITION**

### I.1. Propriétés et applications des carbures des métaux de transition

Comme il est décrit par S.T.Oyama [1], les céramiques à base de carbures de métaux de transition présentent les propriétés intéressantes d'un matériau à la fois métallique et réfractaire :

- Leurs points de fusion sont très élevés et se situent généralement aux alentours de 3000 K (tableau I.1) [2] et peuvent donc prétendre à des applications en ingénierie haute température (TiC, WC, TaC....). Ces matériaux peuvent être utilisés sous forme de poudres, plus ou moins fines, pour renforcer des composites ou des superalliages sollicités à hautes températures utilisés dans les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique et de l'aérospatiale (ex. TiC). Les poudres de carbures constituent également la matière première pour la fabrication de céramiques réfractaires.

**Tableau I.1.** Températures de fusion en (K) des éléments et des carbures.

Sc 1811	Ti 1933	V 2190	Cr 2130	Mo 2883	W 3680	Mn 1517	Fe 1810	Co 1767	Ni 1728
ScC 2173	TiC 2903	VC 3103	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> 2168	Mo <sub>2</sub> C 2793	WC 3049	Mn <sub>3</sub> C 1793	Fe <sub>3</sub> C 1923	Co <sub>3</sub> C 2573	Ni <sub>3</sub> C 2373

Ref [1].

- En outre, les carbures des métaux de transitions ont des conductivités thermiques similaires à celles des métaux et conduisent ainsi très bien la chaleur. De même leurs conductivités électriques sont comparables à celles des métaux purs.
- Certains carbures sont supraconducteurs et leurs températures critiques font partie des plus élevées dans le domaine de la supraconduction (ZrC, NbC,...) [5-6].
- Les carbures de métaux de transition sont actuellement l'objet d'un intérêt croissant en catalyse hétérogène. Ces composés peuvent être une alternative peu onéreuse aux métaux nobles, avec une meilleure résistance à la température ou à l'empoisonnement : la formation des carbures modifie la nature de la bande d du métal parent, ce qui entraîne une modification des propriétés catalytiques par rapport à celles du métal parent, les rendant semblables à celles des métaux nobles du groupe VIII. La croissance de la

distance métal-métal implique une contraction de la bande d du métal. Cette contraction augmente la densité des états près du niveau de Fermi en comparaison avec le métal parent, malgré le transfert de charge des atomes du métal vers les atomes de carbone. Ainsi, la structure et la densité d'états près du niveau de Fermi deviennent similaires à celle du platine, par exemple. Cette interprétation va de pair avec l'observation de Levy et Boudart [7] qui ont montré que le carbure de tungstène a des propriétés catalytiques semblables à celles du platine. En effet, les carbures des MT sont catalytiquement actifs pour de nombreuses réactions comme l'hydrodésulfuration (HDS) et l'hydrodésazotation (HDN) [8-12].

- Les carbures présentent des propriétés mécaniques qui permettent divers types d'applications ; en premier lieu, possédant une très grande résistance à l'abrasion, ils sont souvent utilisés en traitement de surface, comme couches de protection d'outils et spécialement d'outils de coupe. Ils démontrent des valeurs de dureté très élevées (Tableau I.2) [1].

**Tableau I.2.** Microdureté de Vickers en ( $\text{Kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ ) des éléments et des carbures.

Sc	Ti	V	Cr	Mo	W	Fe
-	55	55	230	250	360	66
ScC	TiC	VC	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Mo <sub>2</sub> C	WC	Fe <sub>3</sub> C
2720	3200	2600	1300	1500	2400	840

Ref [1].

## I.2. Structure cristalline

Les carbures de métaux de transition sont appelés composés interstitiels car les atomes de carbone se placent, en raison de leur petite taille, sur les sites interstitiels du réseau métallique. En générale, ces carbures réfractaires peuvent se former avec une structure cristalline cubique faces centrées de type NaCl avec deux sous-réseaux ; la possibilité d'avoir un grand nombre de lacunes, en particulier sur les sous-réseaux non-métallique, permet de stabiliser ces composés sur une large gamme de compositions [4-5].

Toutefois, dans le cristal, les lacunes ne se répartissent pas complètement d'une façon aléatoire ; elles peuvent soit s'ordonner à grande distance et créer ainsi une structure spécifique (les structures à longue distance ne conservent pas toutes un réseau cubique face centré), soit respecter un ordre à courte distance. En effet, la structure des carbures de métaux

de transition se détermine selon la règle de Hägg [13]. Le tableau I.3 regroupe les principaux carbures de métaux de transition des groupes 4-10 du tableau périodique [2].

**Table I.3.** Les principaux carbures des métaux de transition.

Groupe 4	Groupe 5	Groupe 6	Groupe 7	Groupe 8	Groupe 9	Groupe 10
TiC	VC V <sub>2</sub> C V <sub>4</sub> C <sub>3</sub> V <sub>6</sub> C <sub>5</sub> V <sub>8</sub> C <sub>7</sub>	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Mn <sub>3</sub> C Mn <sub>5</sub> C <sub>2</sub> Mn <sub>7</sub> C <sub>3</sub> Mn <sub>15</sub> C <sub>4</sub> Mn <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Fe <sub>2</sub> C Fe <sub>3</sub> C Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> C Co <sub>3</sub> C	Ni <sub>3</sub> C
ZrC <sub>1-x</sub>	NbC Nb <sub>2</sub> C Nb <sub>3</sub> C <sub>2</sub> Nb <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	MoC MoC <sub>1-x</sub> Mo <sub>2</sub> C Mo <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	TcC( ?)	RuC( ?)	Rh	Pd
HfC <sub>1-x</sub>	TaC Ta <sub>2</sub> C Ta <sub>3</sub> C <sub>2</sub> Ta <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	WC W <sub>2</sub> C WC <sub>1-x</sub>	ReC Re <sub>2-4</sub> C	OsC( ?)	Ir	Pt

### Règle de Hägg

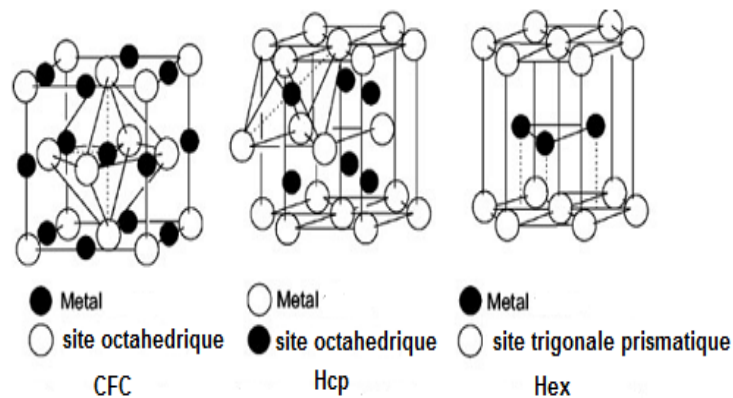
Pour les composés des métaux de transition (carbures, nitrures, borures...etc.) :

- Si le rapport  $r=r_X/r_M$  ( $r_X$  étant le rayon atomique de l'élément interstitiel et  $r_M$  celui du métal) est inférieur à 0.59, la structure sera simple de type B1(NaCl) ou hexagonale où les atomes du non métal occupent les sites interstitiels octaédriques. C'est pourquoi ces composés sont connus par les composés interstitiels.
- Si  $r$  est supérieur à 0.59, l'arrangement métallique est distordu pour accommoder les grands atomes du non métal et pour préserver l'interaction métal-métal. Il en résulte la formation des structures complexes.

Selon la règle de Hägg, si  $r < 0.59$ , les atomes de carbone s'insèrent dans les positions interstitielles, sans provoquer des distorsions du réseau métallique. Généralement, on peut distinguer trois types de structure (figure I.1) selon le type du réseau métallique :

- La structure B1 (NaCl), où les sites interstitiels octaédriques du réseau métallique (CFC), sont totalement occupés par les atomes de carbone. La plupart des mono-carbures des groupes 4 et 5 cristallisent dans cette structure.
- la structure L'3, où les atomes de carbone occupent la moitié des sites interstitiels octaédrique du sous-réseau métallique hexagonal compact (hcp). Des composés de type  $M_2C$  se forment.
- la structure WC, où les atomes de carbone occupent les sites interstitiels du centre d'un prisme trigonal du sous réseau métallique hexagonal simple.

Si  $r < 0.59$ , des structures plus complexes se forment :  $M_3C$ ,  $M_3C_2$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$ .



**Figure I.1.** Structures courantes des carbures des MT

Il est à noter que la structure adoptée par les carbures des MT n'est jamais celle du métal parent. Les métaux de transition se cristallisent selon différentes structures cristallographiques. Ceci dépend entre autre de la façon de superposer des couches d'atomes ayant six plus proches voisins dans un même plan. Ces différentes superpositions donnent naissance à quatre types de structures : hexagonale compacte, cubique à faces centrées, cubique centrée, et cubique primitive. Si le métal a une maille *hcp*, son carbure aura une maille métallique *fcc*; le métal de structure *fcc* occupe une maille non-cubique dans le carbure ; et les métaux de structure *bcc* ont des mailles *fcc* et *hcp* dans les carbures. Cette progression de la structure cristallographique fut expliquée par la théorie des liaisons de valence d'Engel Brewer [14-16].

### La théorie d'Engel-Brewer

La progression en structure cristalline dépend du nombre d'électrons de valence sp par atome ( $e/a$ ) :

- ✓  $e/a = 1.0-1.5 \rightarrow$  la structure formée est bcc.
- ✓  $e/a = 1.7-2.1 \rightarrow$  la structure formée est hcp.
- ✓  $e/a = 2.5-3.0 \rightarrow$  la structure formée est fcc.

D'après cette théorie la structure cristalline adoptée par un métal ou un alliage dépend du nombre d'électrons de la couche externe sp par atome( $e/a$ ).

### I.3. Les liaisons chimiques

Les calculs théoriques des structures de bandes des carbures des métaux de transition montrent que les liaisons impliquées dans ces composés ont des contributions simultanément des liaisons métalliques, covalentes et ioniques. En ce qui concerne la contribution des liaisons métalliques, elles sont reliées aux réarrangements des liaisons métal-métal alors que celle des liaisons covalentes est due à la formation d'une liaison covalente entre les atomes de métal et de carbone. Par contre, la contribution des liaisons ioniques est caractérisée par un transfert de charge entre le métal et le carbone. En général, il existe deux propriétés électroniques importantes qui sont reliées premièrement à la direction de transfert de charge et deuxièmement à l'effet de la modification de la bande d du métal lors de la formation du carbure [17].

En ce qui concerne la direction de transfert des charges, les études montrent que le transfert se produit du métal vers le carbone [18]. Le caractère ionique des carbures, augmente en allant du groupe VI B vers IV B. Cette tendance est habituellement attribuée à la décroissance d'électronégativité des métaux purs.

#### I.4. Les méthodes de préparation

Plusieurs méthodes ont été développées pour les préparations des carbures [1]. Ces méthodes sont classées en trois catégories suivant la forme physique et la composition des produits. Les carbures existent sous plusieurs formes suivant la façon de les préparer. C'est-à-dire, soit en poudre, soit en film, soit en couche, soit en particules. Chaque catégorie est constituée de plusieurs méthodes. Les tableaux I.4, I.5 et I.6 montrent les différentes méthodes de préparation qui existent pour les différents carbures des métaux de transitions.

**Tableau I.4.** Préparation des carbures à hautes surface spécifique [1].

Les méthodes de préparation des carbures	Des exemples
1. la réaction du métal ou de composés avec des sources de C en phase gazeuse : $M+2CO \rightarrow MC+CO_2$	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> , Mo <sub>2</sub> C, TcC, Fe <sub>3</sub> C, Fe <sub>5</sub> C <sub>2</sub> , Co <sub>2</sub> C, Co <sub>3</sub> C, Ni <sub>3</sub> C
2. la décomposition de vapeur de métaux halogénides : $MCl+H_xC_y \rightarrow MC+HCl+\dots$	TiC, TaC, HfC
3. la décomposition des carbonyles de métal : $W(CO)_n+H_xC_y \rightarrow WC+H_2O+CO$	HfC, VC, WC
4. les méthodes de la température programmée : $MoO_3+CH_4+H_2 \rightarrow Mo_2C+\dots$	Mo <sub>2</sub> C, MoC <sub>1-x</sub> , WC, WC <sub>1-x</sub> , NbC
5. l'utilisation d'un support à haute surface : $Mo(CO)/Al_2O_3 \rightarrow Mo_2C+\dots$	Mo <sub>2</sub> C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
6. la réaction entre la vapeur d'oxyde de métal et le carbone solide : $V_2O_5 \text{ (gaz)} + C \text{ (solide)} \rightarrow VC+CO$	Mo <sub>2</sub> C, VC, WC
7. les méthodes des phases liquides : $MoCl_4 \text{ (thf}_2\text{)} + LiBEt_3H \rightarrow Mo_2C$	Mo <sub>2</sub> C, W <sub>2</sub> C



**Tableau I.5.** Préparation des couches et des films des carbures [1].

Les méthodes de préparations des carbures	Les exemples
1. la méthode plasmatique : $e^- + CH_4 \rightarrow C + 2H_2 + 2e^-$	WC, TiC, VC, NbC, TaC
2. la disposition par vapeur chimique(CVD) : $TiCl_4 + CH_4 + H_2 \rightarrow TiC + 4HCl + H_2$	TiC, NbC, $TiC_xN_yO_z$
3. la disposition par vapeur physique(PVD) : $Mo + CH_4 \rightarrow \delta-MoC_{1-x} + \dots$	B-WC <sub>1-x</sub> , $\delta-MoC_{1-x}$ , Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
4. la réduction électrochimique : $Ta^{5+} + 5e^- \rightarrow Ta^0$ $Co^{2+} + 4e^- \rightarrow 3O^{2-} + C$ $Ta^0 + C \rightarrow TaC$	TaC, Ta <sub>2</sub> C, WC, W <sub>2</sub> C, Mo <sub>2</sub> C

**Tableau I.6.** Préparation des carbures à faible surface spécifique [1].

Les méthodes de préparation des carbures	Exemples
1. La réaction directe entre le métal et le carbone : $M + C \rightarrow MC$	Mo <sub>2</sub> C, Mn <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , TiC, TaC, NbC, W <sub>2</sub> C, WC
2. La réaction d'oxyde de métal en présence du carbone solide : $MO + 2C \rightarrow MC + CO$	ScC, YC, TiC, NbC, TaCCr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> , Mo <sub>2</sub> C, HfC
3. La méthode d'auto-propagation : $M + C \rightarrow MC$	TiC, ZrC, HfC, NbC, Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> , WC
4. La préparation du monocristal : Co-WC (fusion) $\rightarrow WC + \dots$	ZrC, TaC, HfC, Ta <sub>2</sub> C

## I.5. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les carbures des métaux de transition, qui ont une grande diversité de propriétés notamment: i) *physiques*: réfractaires, conductivités thermiques similaires à celles des métaux, quelquefois supraconducteurs, grande résistance à l'abrasion, dureté; ii) *chimiques*: nombreuses propriétés catalytiques proches de celles des métaux nobles. Par conséquent, les carbures des métaux de transition peuvent être utilisés dans quasiment tous les domaines technologiques.

**Références**

- [1] S.T. Oyama; The Chemistry of Transition Metal Carbides and nitrides ; Chapman & Hall ; New York( 1996).
- [2] S.T. Oyama and R. Kieffer. Carbides. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4<sup>th</sup> Edition, M.E. Howe-Grand, Ed., (John Wiley and Sons, New York, 1992), 481.
- [3] H. J. Goldschmidt, Interstitial Alloys, Butterworth, London (1967).
- [4] E. K. Storms, The Refractory Carbides, Academic, New York (1967).
- [5] L. E. Toth, Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic, New York (1971).
- [6] V. A. Gubanov, A. L. Ivanovskii, V. P. Zhukov, Electronic Structure of Refractory Carbides and Nitrides, (second ed. 2005), Cambridge University Press, Cambridge (1994).
- [7] R. L. Levey et M. Boudart, Science, 181 (1973) 547.
- [8] L. Volpe, M. Boudart, J. Phys. Chem. 90 (1986) 487.
- [9] L. Volpe, M. Boudart, J. Solid State Chem. 59 (1985) 332.
- [10] H. Abe, A. T. Bell, Catal. Lett. 18 (1993) 1.
- [11] P. A. Aegerter, W.W.C. Quigley, G.J. Simpson, D.D. Ziegler, J.W. Logan, K.R. McCrea, S. Glazier, M.E. Bussel, J. Catal. 164 (1996) 109.
- [12] C.W. Colling, L.T. Thompson, J.catal. 146 (1994) 193.
- [13] G. Hagg, Z. Phys. Chem. Abt. B 12 (1931) 33 -56.
- [14] N. Engel, Ingenioeren N 101 (1939).
- [15] L. Brewer, in "Phase Stability in Metals and Alloys" (P. Rudman, J. Stringer, R. K. Jaffee, Eds.), pp. 39-61,241-249, 344-346, and 560-568, McGraw-Hill, New York (1967).
- [16] L. Brewer, Acta Metall. 15 (1967) 553.
- [17] J. G. Chen, Chem. Rev. 96 (1996) 1477.
- [18] S.T. Oyama, J. of Solid State Chemistry 96 (1992) 442-445.

# **C**hapitre II

## **METHODOLOGIE**

## Introduction

Au vu de ses succès dans la description et la prédiction des propriétés des matériaux, la modélisation des phénomènes physique et la simulation numérique joue un rôle de plus en plus prépondérant dans de nombreux domaines, allant de la physique du solide à la chimie moléculaire. D'un autre côté, l'arrivée sur le marché de processeurs de plus en plus puissants a permis l'implémentation de méthodes de calcul complexes, permettant ainsi de représenter toujours plus précisément des résultats expérimentaux.

Parmi les théories qui ont grandement fait avancer la physique du solide, on peut citer la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années soixante et soixante dix du dernier millénaire.

### II.1. Bases de la théorie

Lorsqu'on veut étudier la matière, on peut, en principe, calculer toutes les propriétés d'un ensemble d'atomes à l'aide de la mécanique quantique, en partant de l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi(\{R_I\}, \{r_i\}) = E\Psi(\{R_I\}, \{r_i\}) \quad (1)$$

$$\text{Avec } \hat{H} = \sum_I -\frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \sum_i -\frac{\nabla_i^2}{2} + \hat{V}(\{R_I\}, \{r_i\}) \quad (2)$$

Le système étant décrit à l'aide d'une fonction d'onde à plusieurs particules  $\psi(\{R_I\}, \{r_i\})$ , où l'ensemble  $\{R_I\}$  contient les variables décrivant la position des noyaux, de masse  $M_I$ , et  $\{r_i\}$  celles décrivant la position des électrons.  $\hat{V}$  est l'opérateur associé à l'énergie potentielle et prend en compte les interactions noyau-noyau, électron-électron, et noyau-électron.

On peut trouver une solution approchée de cette équation en introduisant plusieurs approximations, dont la première et la plus fondamentale est celle de Born-Oppenheimer.

Une approche permettant de réduire la taille du problème tout en tenant compte de la corrélation est la théorie de la fonctionnelle de la densité, communément connue par son abréviation 'DFT'.

Les théorèmes constituant la théorie de base de la fonctionnelle de la densité ont été initialement formulés par Hohenberg et Kohn [1] :

- L'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(r)$  ;
- Pour un potentiel  $\hat{V}$  et un nombre donné d'électrons  $N_e$ , le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental (principe variationnel). Tout le problème consiste à déterminer cette fonctionnelle.

Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi ont donné une expression approchée de l'énergie totale en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$  [2,3]. Quarante ans plus tard, Kohn et Sham [4] introduisent une expression formelle de l'énergie totale du système en fonction de la densité électronique. Elle comporte deux étapes :

- Les orbitales sont réintroduites afin de traiter le terme d'énergie cinétique  $\hat{T}_e$  de manière exacte ;
- Le système étudié est redéfini par rapport à un système d'électrons sans interaction et de même densité  $\rho(r)$ , de façon à considérer les termes d'interaction comme des corrections aux autres termes. Si l'on ne tient pas compte du spin des électrons, la densité s'écrit comme une somme sur les orbitales occupées  $N_{occ}$  :

$$\sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i = N_e \quad (3)$$

$$\text{avec } \rho(r) = \sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i |\psi_i(r)|^2 \quad (4)$$

Où  $f_i$  est le nombre d'occupation de l'orbitale  $i$ . Pour traiter les systèmes avec polarisation de spin, il suffit de séparer la sommation de l'équation (4) en deux parties, l'occupation de chaque orbitale étant désormais fixée à 1 [5] :

$$\rho(r) = \rho_{\downarrow}(r) + \rho_{\uparrow}(r) = \sum_{i=1}^{N_e^{\downarrow}} |\psi_i^{\downarrow}(r)|^2 + \sum_{i=1}^{N_e^{\uparrow}} |\psi_i^{\uparrow}(r)|^2 \quad (5)$$

Où  $\rho_{\downarrow}$  et  $\rho_{\uparrow}$  désignent respectivement les densités associées aux états de spin down ( $\downarrow$ ) et up ( $\uparrow$ ), avec  $N_e^{\downarrow} + N_e^{\uparrow} = N$ .

L'énergie totale du système peut s'exprimer de la manière suivante :

$$E_{tot}^{KS} = \underbrace{\sum_i \langle \psi_i | \frac{-\nabla^2}{2} | \psi_i \rangle}_{T_e^0} + \underbrace{\frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}}_{E_H} - \underbrace{\int dr \rho(r) \sum_{I=1}^{N_a} \frac{Z_I}{|r-R_I|} - \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}}_{E_{ext}} + E_{xc}[\rho] \quad (6)$$

Où  $T_e^0$  est l'énergie cinétique du système sans interaction,  $E_H$  le terme de Hartree,  $E_{ext}$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux, et le terme d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$  comprend la déviation à l'énergie cinétique et les corrections au terme de Hartree, toutes deux dues à la corrélation entre électrons.  $Z_I$  et  $Z_J$  désignent la charge des noyaux I et J. Déterminer l'état fondamental du système revient ainsi à résoudre, de manière auto cohérente, un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham :

$$\left[ \underbrace{-\frac{\nabla^2}{2} + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r)}_{H^{KS}} \right] |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle, \quad (i=1, \dots, N_e) \quad (7)$$

avec :

$$V_H(r) = \frac{\partial E_H}{\partial \rho(r)} = \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \quad (8)$$

$$V_{ext}(r) = \frac{\partial E_{ext}}{\partial \rho(r)} = - \sum_{I=1}^{N_a} \frac{Z_I}{|r-R_I|} \quad (9)$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(r)} \quad (10)$$

Dans l'équation (7),  $\varepsilon_i$  représente l'énergie propre associée à l'orbitale  $\psi_i$ . La somme des trois termes  $V_H + V_{ext} + V_{xc}$  représente un potentiel effectif  $V_{eff}$  local.

A ce stade, tous les termes de l'énergie, avec le potentiel associé, peuvent être évalués, excepté le terme d'échange-corrélation. Il faut alors avoir recours à une approximation pour s'y faire.

## II.2.L'approximation de la densité locale (LDA)

C'est une approximation qui repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(r)$ . L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int dr \rho(r) \varepsilon_{xc} [\rho_{\downarrow}, \rho_{\uparrow}] \quad (11)$$

Où  $\varepsilon_{xc} [\rho_{\downarrow}, \rho_{\uparrow}]$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons libres, paramétrisée pour différentes valeurs de la densité électronique [6,7]. On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne des résultats corrects que dans les cas assez particuliers où la densité  $\rho$  varie peu. L'expérience a montré qu'au contraire, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalente, voire meilleure, à celle donnée par l'approximation de Hartree-Fock [8].

Cette observation doit néanmoins être tempérée dans plusieurs cas. La LDA donne, par exemple une très mauvaise estimation du gap des isolants et des semi-conducteurs (environ 100% d'erreur), ce qui n'est pas très surprenant, car cette grandeur ne relève que partiellement de l'état fondamental. Plus gênant est le fait qu'elle ne permet pas de corriger le problème de self interaction. Il a été également noté que :

- Les énergies de cohésion des solides sont systématiquement surestimées, et que l'erreur augmente au fur et à mesure que la taille ou la dimensionnalité du système diminue ;
- Les longueurs de liaison à l'équilibre sont toujours sous-estimées, souvent faiblement, mais l'erreur peut atteindre 10% dans les petits systèmes.
- Les fréquences de vibration des petits systèmes sont généralement surestimées et l'erreur peut même avoisiner les 50% dans quelques cas pathologiques [9, 10].

Si l'on rentre un peu plus dans le détail, on s'aperçoit que pour les atomes, la LDA sous-estime d'environ 10% le terme d'échange et surestime d'à peu près 100% le terme de corrélation. Cette erreur de 100% a été attribuée au fait que, contrairement au gaz uniforme où il intervient pour moitié, le terme de corrélation dans les systèmes finis est beaucoup plus faible pour les électrons de même spin que pour les électrons de spin opposé [11]. Par conséquent, en retranchant ce terme, il est possible de diminuer notablement l'erreur sur la corrélation. En pratique, celle-ci diminue d'un ordre de grandeur [12]. Puisque, mis à part la mésestimation du gap, toutes ces insuffisances concernent les propriétés de l'état fondamental, il est tout à fait possible, en principe, d'améliorer la qualité des résultats sans perdre les avantages que procure la DFT.

### II.3. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

La plupart des corrections à la LDA utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité  $\rho(r)$  à travers son gradient  $\nabla\rho(r)$ . A cet effet, la LDA a été réinterprétée comme le premier terme d'un développement en série de Taylor en fonction de ce gradient. Cette approche, appelée approximation de développement du gradient (GEA, Gradient Expansion Approximation), aurait dû améliorer les résultats obtenus par la LDA. En réalité la mise en œuvre de cette approximation a abouti à des résultats désastreux, souvent moins bons que la LDA elle-même, la raison étant que ce développement a fait perdre toute signification physique au trou d'échange corrélation : les règles de sommation n'étant plus vérifiées, le trou d'échange pouvait devenir positif [8, 13]. Ces problèmes ont été contournés, d'une part en annulant tous les termes issus de la GEA qui ne permettaient pas au trou d'échange de rester partout négatif, et d'autre part en imposant aux trous d'échange et de corrélation le respect des règles de sommation exposées précédemment. Les fonctionnelles qui en ont résulté ont été appelées approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation). En pratique, elles traitent séparément la partie échange et la partie corrélation. Leur formulation est basée uniquement sur des principes mathématiques. On notera en particulier qu'elles ne peuvent apporter en elles-mêmes aucune aide à la compréhension des principes physiques sous-jacents [8, 9, 14].

### II.4. Résolution numérique des équations de Kohn-Sham

Nous ne prétendons pas expliquer en détail le fonctionnement d'un code DFT mais plutôt donner une idée des paramètres mis en jeu pour aborder les chapitres qui suivent. Nous recommandons la lecture de l'article de revue [15] pour approfondir les points que nous allons aborder. Pour résoudre numériquement les équations de Kohn-Sham, on développe les fonctions d'onde mono-électroniques  $\psi_i$  sur des fonctions de base. La décomposition exacte des fonctions d'onde mono-électroniques implique que le nombre de fonctions de base doit être infini. Nous serons donc amenés à limiter le développement en utilisant certains critères pour pouvoir mener le calcul numérique. On peut choisir différentes bases de fonctions dont on retient généralement deux classes :

- Les bases dites « localisées ». Ce sont souvent des bases construites sur des gaussiennes centrées sur les atomes du système ayant pour vocation de représenter les orbitales atomiques.



- Les bases dites « systématiques ». Ce sont des bases dont chaque fonction n'a pas nécessairement de réalité physique pour le problème étudié mais qui simplifient le traitement mathématique du problème. Elles ont par ailleurs l'avantage de pouvoir être facilement étendues afin d'améliorer la description de la fonction d'onde globale. Nous utiliserons par la suite des bases d'ondes planes. Suivant cette formulation, les fonctions d'onde mono-électroniques s'écrivent comme une somme continue d'ondes planes, ce qui revient à calculer la transformée de Fourier des  $\psi_i$ .

L'utilisation de bases continues n'est pas possible numériquement, il faut avoir une base discrète. Ceci peut être réalisé en travaillant sur des systèmes périodiques, en passant ainsi de la transformée de Fourier à des séries de Fourier. Par ailleurs pour les systèmes périodiques, le théorème de Bloch permet de décrire toute fonction d'onde comme le produit d'une onde plane de vecteur d'onde  $k$  (vecteur de la première zone de Brillouin) et d'une fonction radiale  $F$  ayant la périodicité du système. Cette fonction  $F$  se décompose en série de Fourier, ce qui permet d'écrire :

$$\psi_{i,k}(r) = e^{ik \cdot r} F(r) = \sum_G C_{i,k,G} e^{i(k+G) \cdot r} \quad (12)$$

où les vecteurs  $G$  sont des vecteurs du réseau réciproque, c'est-à-dire tel que  $G \cdot r = 2\pi m$  avec  $r$  un vecteur du réseau direct et  $m$  un nombre entier quelconque. Le fait de rendre le système périodique permet d'exprimer exactement les fonctions d'onde de Kohn-Sham dans une base discrète. Les équations de Kohn-Sham exprimées dans la base des vecteurs  $G$  pour un vecteur  $k$  donné s'écrivent :

$$\sum_{G'} \left\{ \frac{1}{2} (k + G)^2 \delta_{GG'} + TF(F)(G - G') \right\} C_{i,k,G'} = \varepsilon_i c_{i,k,G} \quad (13)$$

où  $\delta_{GG'}$  représente le symbole de Kronecker et  $TF(F)(G - G')$  la transformée de Fourier de la fonction  $F$  prise en  $G$ . Pour résoudre numériquement ce problème, on coupe la base des vecteurs  $G$  au-delà d'un certain vecteur de coupure  $G_c$ . On peut alors écrire l'équation (13) sous forme matricielle et associer aux valeurs propres  $\varepsilon_i$  les vecteurs propres de composantes  $c_{i,k,G}$ . Le choix de  $G_c$  est un autre paramètre important des calculs qui seront présentés par la suite. On associe à ce vecteur une énergie, que nous appellerons énergie de coupure  $E_c$  définie par :

$$E_c = \frac{\hbar^2 (k + G_c)^2}{2} \quad (14)$$

Plus cette énergie est grande, plus la base utilisée pour le calcul est grande. Les ondes planes de grande énergie correspondent aux variations rapides des fonctions d'ondes. Il s'avère que les contributions des ondes planes de grande énergie deviennent négligeables quand  $G^2$  devient grand (les termes  $c_{i,k,G}$ , tendent vers 0). Ceci justifie l'introduction d'une coupure. Il conviendra tout de même de vérifier la convergence en énergie de coupure en testant l'évolution de l'énergie avec l'augmentation de  $E_c$ .

La diagonalisation donne les solutions des équations de Kohn-Sham pour un vecteur donné  $k$  de la zone de Brillouin. L'énergie totale du système s'obtient en intégrant sur la zone de Brillouin. Là encore, il faut discrétiser le problème pour pouvoir réaliser numériquement l'intégration. On notera que plus la super cellule est grande, plus la zone de Brillouin est petite, donc plus la discrétisation pourra être limitée (voire réduite au seul point  $\Gamma$  dans certain cas). Cette opération de discrétisation s'appelle le maillage au point  $k$  de la zone de Brillouin. Différentes méthodes ont été proposées ; la plus simple et la plus courante est celle proposée par Monkhorst et Pack dans leur article de 1976 [16]. C'est celle qui sera utilisée dans la suite de ce travail. Elle est constituée d'un maillage régulier dans les trois directions de l'espace de la zone de Brillouin. Nous utiliserons en plus un maillage uniforme  $n \times n \times n$  qui amène à considérer  $n^3$  points  $k$  dont certains pourront être équivalents suivant la symétrie de la supercellule adoptée.

A ce stade, le calcul des fonctions d'onde Kohn-Sham tel qu'il vient d'être exposé n'est pas numériquement possible pour les atomes possédant de nombreux électrons. Les variations des fonctions d'onde proches des noyaux sont trop rapides pour être représentées avec une taille de base d'ondes planes raisonnable.

La notion de pseudopotentiel a été utilisée pour contourner cet obstacle. Elle consiste à modifier le potentiel au voisinage des noyaux de façon à omettre explicitement les électrons de cœur tout en conservant leur interaction avec les électrons de valence.

## II.5. Du pseudopotentiel au formalisme PAW

### II.5.1. Introduction

A l'aide des concepts développés jusqu'à présent, il est déjà possible de définir un schéma de principe afin de déterminer l'état fondamental électronique d'un système quelconque. Le problème étant que les calculs deviennent de plus en plus coûteux au fur et à mesure que la

taille des atomes augmente, à cause d'une part, de l'augmentation du nombre d'électrons et d'autre part, du caractère localisé de certaines orbitales, comme par exemple les orbitales d des métaux de transition. En conséquence, certains éléments du tableau périodique vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calcul extrêmement puissants. Or dans la plupart des cas les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques.

Les électrons de cœur pourront donc être regroupés avec les noyaux pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation du cœur gelé [17]. Afin de tenir compte des interactions qui ont perdu leur caractère explicite, le potentiel effectif dans les équations de Kohn-Sham doit être remplacé, pour chaque espèce, par un pseudopotentiel. Celui-ci inclut :

- L'interaction du noyau avec les électrons du cœur ;
- Le potentiel de Hartree provenant des électrons du cœur ;
- Une composante d'échange-corrélation due à l'interaction entre électrons de cœur et de valence ;
- La prise en compte partielle, au besoin, des effets relativistes.

### II.5.2. Pseudopotentiels à norme conservée

Par construction, un pseudopotentiel doit être additif : d'une part, il est obtenu à partir des calculs atomiques, et d'autre part, le potentiel effectif total doit être la somme des pseudopotentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence. Il doit également être transférable, c'est-à-dire qu'on doit pouvoir utiliser le même pseudopotentiel dans des environnements chimiques différents. Ces exigences constituent le fil directeur de la construction des pseudopotentiels, ainsi que leurs principaux critères de validation.

En pratique les fonctions d'ondes  $\psi_i^v$  représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde  $\psi_i^{ps}$ . Autour de l'atome, à l'extérieur d'une sphère de rayon  $r_c$ , l'égalité  $\psi_i^{ps}(r) = \psi_i^v(r)$  est imposée. A l'intérieur de cette sphère, la forme de  $\psi_i^{ps}$  est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dus à l'ortho normalisation des fonctions d'onde [15]. Les pseudo-fonctions d'onde peuvent être ainsi obtenues avec beaucoup moins d'ondes planes que les fonctions d'ondes de Kohn-Sham. Le potentiel subit

un traitement similaire. La singularité en  $(-\frac{1}{r})$  autour de l'atome est éliminée et la forme du pseudopotentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [17]. L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne écrantée par les électrons du cœur, celle des électrons de valence avec les noyaux, la répulsion cœur-valence due au principe de Pauli et les termes d'échange-corrélation. Celle-ci est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudopotentiel [15, 18].

La construction d'un pseudopotentiel est guidée par la volonté d'obtenir les mêmes énergies propres pour l'atome qu'avec un calcul incluant tous les électrons. Par ailleurs, le pseudopotentiel ne doit pas diverger au voisinage du noyau afin de ne pas faire apparaître de terme de fréquence élevée dans l'espace réciproque [19].

Hamman, Schluter et Chiang [20], puis Bachelet, Hamman et Schluter [21] ou Troullier et Martins [22] ont mis au point, dans ce contexte, une méthode qui garantit une description de la densité de charge de valence. Celle-ci consiste à conserver la norme : les pseudo-fonctions d'onde de valence sont normées à l'unité. Les pseudopotentiels associés ont été appelés pseudopotentiels à norme conservée (norm-conserving pseudopotentials).

Mais la conservation de la norme trouve ses limites dans l'étude des systèmes ayant des orbitales de valence localisées (plusieurs ondes planes sont nécessaires pour les décrire au voisinage du noyau).

D'autres classes de pseudopotentiels ont été proposées pour contourner la contrainte de conservation de la norme, ce sont les pseudopotentiels à norme non conservée ou relaxée.

### II.5.3 Pseudopotentiels à norme relaxée

Le rayon  $r_c$  délimite la région du cœur. Plus ce rayon sera grand, plus les pseudo-fonctions d'onde et le pseudopotentiel seront lisses, mais ils perdront en précision, puisqu'ils risqueront de dévier des grandeurs dont ils sont issus à des distances intervenant dans la liaison chimique, c'est-à-dire lorsque les orbitales de valence sont localisées, comme par exemple dans les métaux de transition ; dans ce cas le rayon de coupure  $r_c$  doit rester relativement faible. A cet effet, Vanderbilt a eu l'idée de relâcher la contrainte de la conservation de norme [23] qui était au centre de la génération des pseudopotentiels standard. En se débarrassant de la contrainte de la norme, Vanderbilt a construit une nouvelle classe de pseudopotentiels dans lesquels les pseudo-fonctions d'onde peuvent être arbitrairement lisses

dans la région du cœur. C'est pourquoi ceux-ci sont qualifiés d'ultrasoft. Ce changement a pour effet de réduire l'énergie de coupure ( $E_{cut}$ ) nécessaire pour décrire les orbitales localisées en autorisant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour les pseudopotentiels à norme conservée. Néanmoins, ces fonctions d'onde ne permettent pas de retrouver toute la charge du système et il est nécessaire d'augmenter la densité électronique autour des atomes afin de récupérer la charge manquante. Pour plus de détails, voir la Réf. 23.

L'approche de Vanderbilt est actuellement largement utilisée dans les calculs *Ab-initio*, plus particulièrement pour les métaux de transition. Le grand avantage des pseudopotentiels Ultrasoft (USPP) est leur convergence extrêmement rapide en fonction de l'énergie de coupure. Les temps de calcul et la mémoire nécessaire pour effectuer un calcul sont extrêmement réduits.

Malgré cet avantage, les pseudopotentiels Ultrasoft présentent un inconvénient qui vient surtout des difficultés qu'il y a à les générer, et pour certaines gammes de matériaux, les pseudopotentiels ainsi générés n'assurent pas une meilleure transférabilité, ce qui est le cas des matériaux à fort moment magnétique.

Pour contourner ces inconvénients, nous avons adopté, la méthode PAW développé par Blochl [24] avec une approche pseudopotentielle formulée par Kresse et Joubert [25]. Elle repose sur les mêmes idées que les pseudopotentiels ultrasoft mais considère une grille radiale autour de chaque atome pour reconstruire la densité. Les liens entre pseudopotentiels ultrasoft et la méthode PAW sont exposés dans la référence 25.

## II.6. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthodologie qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité et nécessitant un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans la majeure partie des simulations. En ce qui nous concerne, sa mise en œuvre est faite à l'aide du code de calcul VASP.

**Références**

- [1] P. Hohenberg, W. Khon, Phys. Rev.136 (1964) B864-B870.
- [2] L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23 (1927) 542.
- [3] E. Fermi, Rend. Accad. Lincei 6 (1927) 602.
- [4] W. Khon, L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133- A1133.
- [5] D.M. Ceperly, B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566-569.
- [6] S.J Vosco, L. Wilker, M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1991) 1200-1211.
- [7] G. Ortiz, P. Ballone, . Phys. Rev. B 43 (1991) 6376.
- [8] M. C. Holthausen, W. Koch. *A Chemist's Guide to density functional theory*. Wiley Vch, Weinheim, Allemagne (2000).
- [9] R.O. Jones, J. Chem. Phys. 71 (1979) 1300-1308.
- [10] P. Ballone, G. Galli, Phys. Rev. B 42 (1990) 1112-1123.
- [11] H. Stoll and A. Savin. *Density functional theory for correlation energies in atoms and molecules*. Dans R.M. Dreizler and J. Da, Providencia, éditeurs, Nto-Asi series, Plenum, Ny, Dordrecht (1985) 177- 207.
- [12] A.D. Becke, J. Chem. Phys.84 (1986) 4524-4529.
- [13] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 1665-1668.
- [14] R.G. Parr, W. Yang. *Density functional theory of atoms and molecules*. International Series of Monographs on Chemistry. Oxford University Press, New York (1989).
- [15] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, et al, Rev. Mod. Phys. 64 (1992) 1045.
- [16] H.J. Monkhorst et J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [17] U. Von Barth, C.D. Gellat, Phys. Rev. B 21 (1980) 2222.
- [18] M. Fuchs, M. Scheffler, Comput. Phys. Comm. 119 (1999) 67.
- [19] W.E. Pickett, Comput. Phys. Rep. 9 (1989) 115.
- [20] D.R. Hamman, M. Schluter, et C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1494.
- [21] G.B. Bachelet, D.R. Hamman, et M. Schluter, Phys. Rev. B 26 (1982) 4199.
- [22] N. Troullier, et J.L. Martins, Phys. Rev. B 43 (1991) 8861.
- [23] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892.
- [24] P. Blochl, . Phys. Rev. B 50 (1994) 17953.
- [25] G. Kresse, et D. Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758.

# **C**hapitre III

**RESULTATS ET DISCUSSIONS**

Ce chapitre est divisé en trois parties :

- Dans la première partie, nous présentons notre étude des propriétés structurales et électroniques ainsi que la stabilité des carbures des métaux de transition de formules générale  $M_2C$  ou  $M$  est un métal de transition de la colonne V ou VI du tableau périodique ( $M= V, Nb, Ta, Cr, Mo$  ou  $W$ ).
- Dans la seconde partie, nous exposons une étude comparative entre 3 familles de carbures  $MC$ ,  $M_2C$  et  $M_4C$ ,  $M$  étant toujours de l'une des colonnes V ou VI ( $M= V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ ).
- En fin, nous consacrons la troisième partie à l'étude des carbures à base d'Osmium (Os). L'intérêt particulier à ce carbure étant motivé par les études récentes sur la structure et la stabilité relative de ce dernier qui reste un sujet de controverse.

### III.1. Propriétés structurales et électroniques des semi-carbures $M_2C$

Les carbures formés par les métaux des colonnes V et VI du tableau périodique sont d'un intérêt croissant du fait de leurs propriétés remarquables [1-4]. Néanmoins, ces matériaux sont caractérisés par une large gamme de composition (du  $MC$  au  $MC_{0.5}$ ), qui diffèrent dans l'arrangement des atomes de carbone.

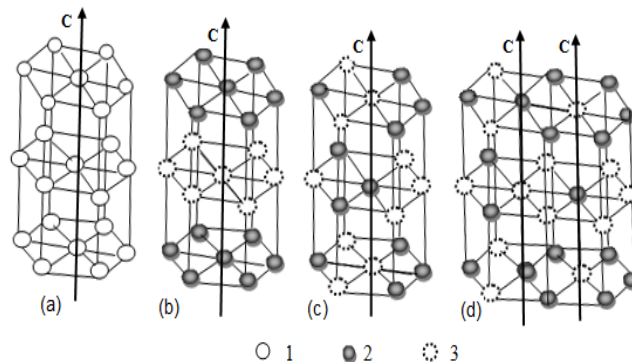
Les semi-carbures  $M_2C$  formés par ces éléments ont fait l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales,  $W_2C$  et  $Mo_2C$  sont les plus étudiés [5-11]. Notre objectif dans cette partie est de répondre à plusieurs insuffisances théoriques concernant notamment :

1. La compréhension de l'arrangement géométrique ainsi que la stabilité de ces complexes à l'état fondamental.
2. L'interprétation de la structure électronique de ces phases.

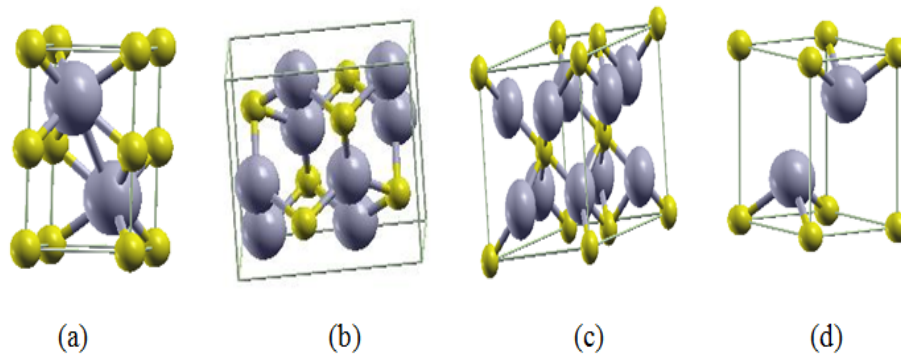
Dans la plupart des composés  $M_2C$ , les atomes du métal occupent une maille hcp, ou la moitié des sites octaédriques sont des sites vacants, de ce fait il existe plusieurs possibilités d'occuper ces sites par les atomes interstitiels, d'où l'existence de plusieurs phases (voir figure III.1.1 et figure III.1.2) [12-15]:



- La phase L'3 (symétrie hexagonale, groupe spatial No. 194/ P63mmc) : les deux atomes du métal occupent les positions 2c ( $1/3, 2/3, 1/4$  et  $2/3, 1/3, 3/4$ ), et les atomes de carbone occupent alternativement la moitié des positions 2a ( $0, 0, 0$  et  $0, 0, 1/2$ ).
- La structure C6 ou CdI<sub>2</sub> (symétrie hexagonale, groupe spatial No.164/ P3ml) : cette structure est constituée de deux types de couches, le long de l'axe-c ; une couche de carbone totalement occupée et une couche complètement vide. les deux atomes de métal occupent les positions 2d ( $1/3, 2/3, z$ ) et ( $2/3, 1/3, -z$ ) avec  $z = 0.25$ , les atomes de carbone se placent en 1a ( $0, 0, 0$ ), les sites vacants sont positionnés en 1b ( $0, 0, 1/2$ ).
- La structure  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>N (symétrie hexagonale, groupe spatial No. 162 /P-31m) : les atomes du métal occupent les positions 6k ( $0.33, 0, z=0.25$ ) et les atomes de carbone se placent en 2d ( $0.33, 0.66, 0.5$ ) et 1a ( $0, 0, 0$ ).
- La phase  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N ou  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> (symétrie orthorhombique, groupe d'espace No. 60/Pbcn) : les atomes du métal sont positionnés en 8d ( $1/4, 1/8, 1/2$ ) et les atomes de C occupent les positions 4c ( $0, 3/8, 1/4$ ).



**Figure III.1.1** Les différents arrangements des atomes de carbone dans (a) la phase L'3, (b) la phase C6, (c) la phase  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N et (d) la phase  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>N. (1) les sites interstitiel occupés au hasard par les atomes de carbone avec une occupation de 1/2, (2) les atomes de carbone, (3) les sites vacants de carbone, (les atomes de métal ne sont pas montrés).



**Figure III.1.2.** Les différentes structures cristallines des composés  $M_2C$  : (a) la phase L'3, (b) la phase  $\zeta$ - $Fe_2N$ , (c) la phase  $\varepsilon$ - $Fe_2N$ , (d) la phase C6.

### Détail du calcul

Les calculs ont été effectués à l'aide du code VASP [16-17] et en utilisant la méthode des PP-US de Vanderbilt [18] et l'approximation du gradient généralisé pour l'énergie d'échange et corrélation (GGA).

Les configurations électroniques des éléments ont été prises comme suit :  $[Ar] 3d^3 4s^2$  pour le Vanadium,  $[Ar] 3d^5 4s^1$  pour le Chrome,  $[Kr] 4d^4 5s^1$  pour le Niobium,  $[Kr] 4d^5 5s^1$  pour le Molybdène,  $[Xe] 5d^3 6s^2$  pour le Tantale,  $[Xe] 5d^4 6s^2$  pour le tungstène et  $[He] 2s^2 2p^2$  pour le Carbone. Nous avons utilisés une énergie de coupure de 500 eV et une grilles de  $(10 \times 10 \times 10)$  points spéciaux dans la zone de Brillouin pour les quatre structures respectivement. La convergence est considérée comme atteinte lorsque l'énergie ne varie plus avec un critère de convergence de  $10^{-4}$  eV. Pour la structure L'3, une super cellule de  $5 \times 5 \times 10$  est utilisée.

#### III.1.1. Propriétés structurales

L'optimisation structurale s'effectue en minimisant l'énergie totale en fonction du volume  $V$  et du rapport  $c/a$  pour les structures hexagonales et  $b/a$  pour les structures orthorhombiques. Le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Le module de compression à l'équilibre est évalué en ajustant la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue en fin de cycle à l'équation de Murnaghan [19] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B_0'} \left[ \frac{\left(\frac{V_0}{V}\right) B_0'}{B_0' - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B_0' - 1} \quad (1)$$

Où  $B_0$  et  $B_0'$  sont respectivement le module compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et  $V_0$  le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.

Les valeurs des paramètres de maille (a, b, c), et le module de compression (B) sont regroupés et comparés aux valeurs théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature dans les tableaux (III.1.1) et (III.1.2).

Comparés à l'expérience, les résultats de nos calculs par l'approche US-PP- GGA sont surestimés. D'autre part, ils restent comparables à d'autres travaux théoriques.

**Tableau III.1.1** Les valeurs des paramètres de maille a, b et c en angström (Å), et les modules de compression (B) en GPa pour les carbures  $V_2C$ ,  $Ta_2C$  et  $Nb_2C$  respectivement.

Carbure	Structure	Groupe spatial	Paramètres de maille			B
			a	b	c	
$V_2C$	C6(CdI <sub>2</sub> )	P3m1	2.900	2.900	4.524	206.50
	$\epsilon$ - Fe <sub>2</sub> N	P31m	4.980	4.980	4.656	191.10
	PbO <sub>2</sub> (or Mo <sub>2</sub> C)	Pbcn	4.305	6.031	5.080	244.17
	L'3 (W <sub>2</sub> C)	P63mmc	3.045	3.045	4.409	201.56
$Ta_2C$	C6(CdI <sub>2</sub> )	P3m1	3.13	3.13	4.933	246.45
	$\epsilon$ - Fe <sub>2</sub> N	P31m	5.668	5.668	4.670	204.00
	PbO <sub>2</sub> (or Mo <sub>2</sub> C)	Pbcn	5.072	6.089	5.320	303.57
	L'3 (W <sub>2</sub> C)	P63mmc	3.217	3.217	4.866	228.78
$Nb_2C$	C6(CdI <sub>2</sub> )	P3m1	3.14	3.14	4.973	211.93
	$\epsilon$ - Fe <sub>2</sub> N	P31m	5.59	5.59	4.882	173.66
	PbO <sub>2</sub> (or Mo <sub>2</sub> C)	Pbcn	5.25	6.062	5.311	252.92
	L'3 (W <sub>2</sub> C)	P63mmc	3.21	3.21	4.897	250.96

**Tableau III.1.2.** Les valeurs des paramètres de maille a, b et c en angström (Å), et les modules de compression (B) en GPa pour les carbures V<sub>2</sub>C, Ta<sub>2</sub>C et Nb<sub>2</sub>C respectivement.

Carbure	Structure	Groupe spatial	Paramètres de maille			B
			a	b	c	
W <sub>2</sub> C	C6(CdI <sub>2</sub> )	P3m1	3.060	3.060	4.703	284.03
			3.057 <sup>a</sup>	3.057 <sup>a</sup>	4.697 <sup>a</sup>	318.2 <sup>c</sup>
			3.001 <sup>b</sup>	3.001 <sup>b</sup>	4.728 <sup>b</sup>	
	ε- Fe <sub>2</sub> N	P31m	3.043 <sup>c</sup>	3.043 <sup>c</sup>	4.655 <sup>c</sup>	
			5.357	5.357	4.706	252.14
			5.253 <sup>a</sup>	5.253 <sup>a</sup>	4.772 <sup>a</sup>	339.8 <sup>c</sup>
	PbO <sub>2</sub> (or Mo <sub>2</sub> C)	Pbcn	5.184 <sup>b</sup>	5.184 <sup>b</sup>	4.721 <sup>b</sup>	
			5.211 <sup>c</sup>	5.211 <sup>c</sup>	4.752 <sup>c</sup>	
			4.745	6.088	5.211	331.62
	L'3 (W <sub>2</sub> C)	P63mmc	4.759 <sup>a</sup>	6.097 <sup>a</sup>	5.227 <sup>a</sup>	340.6 <sup>c</sup>
			4.728 <sup>b</sup>	6.009 <sup>b</sup>	5.193 <sup>b</sup>	
			4.725 <sup>c</sup>	6.057 <sup>c</sup>	5.195 <sup>c</sup>	
	L'3 (W <sub>2</sub> C)	P63mmc	3.19	3.19	4.626	209.98
			3.033 <sup>a</sup>	3.033 <sup>a</sup>	4.74 <sup>a</sup>	327.5 <sup>c</sup>
			3.002 <sup>b</sup>	3.002 <sup>b</sup>	4.75 <sup>b</sup>	
Mo <sub>2</sub> C	C6(CdI <sub>2</sub> )	P3m1	3.043 <sup>c</sup>	6.087 <sup>c</sup>	4.707 <sup>c</sup>	
			3.194	3.194	4.321	255.02
			5.299	5.299	4.869	238.83
	ε- Fe <sub>2</sub> N	P31m	4.793	6.030	5.211	302.35
			4.738 <sup>d</sup>	6.038 <sup>d</sup>	5.210 <sup>d</sup>	
			4.725 <sup>e</sup>	6.022 <sup>e</sup>	5.195 <sup>e</sup>	
	PbO <sub>2</sub> (or Mo <sub>2</sub> C)	Pbcn	4.707 <sup>f</sup>	6.040 <sup>f</sup>	5.247 <sup>f</sup>	
			4.724 <sup>g</sup>	6.004 <sup>g</sup>	5.199 <sup>g</sup>	
			4.707 <sup>f</sup>	6.040 <sup>f</sup>	5.247 <sup>f</sup>	
	L'3 (W <sub>2</sub> C)	P63mmc	3.38	3.38	4.149	223.48
			3.054 <sup>d</sup>	3.054 <sup>d</sup>	4.652 <sup>d</sup>	
			3.051 <sup>f</sup>	3.051 <sup>f</sup>	4.624 <sup>f</sup>	
	L'3 (W <sub>2</sub> C)	P63mmc	3.002 <sup>g</sup>	3.002 <sup>g</sup>	4.724 <sup>g</sup>	
			3.002 <sup>g</sup>	3.002 <sup>g</sup>	4.724 <sup>g</sup>	
			3.002 <sup>g</sup>	3.002 <sup>g</sup>	4.724 <sup>g</sup>	
Cr <sub>2</sub> C	C6(CdI <sub>2</sub> )	P3m1	2.80	2.80	4.491	355.10
	ε- Fe <sub>2</sub> N	P31m	4.97	4.97	4.555	213.59
	PbO <sub>2</sub> (or Mo <sub>2</sub> C)	Pbcn	4.08	5.981	4.898	274.805
	L'3 (W <sub>2</sub> C)	P63mmc	3.01	3.01	4.225	248.812

<sup>a</sup> Ref [6] LAPW-GGA.<sup>b</sup> Ref [9] Données expérimentales.<sup>c</sup> Ref [9]US-PP-GGA.<sup>d</sup> Ref [10]US-PP-GGA.<sup>e</sup> Ref [10] Données expérimentales.<sup>f</sup> Ref [11] US-PP-GGA.<sup>g</sup> Ref [11] Données expérimentales.

**Stabilité énergétique :**

L'enthalpie de formation d'un cristal  $E_{\text{form}}$  est la différence entre l'énergie du cristal et la somme des énergies des éléments dans leurs états standards (un corps est dit à l'état standard lorsqu'il est pur, non mélangé et dans son état physique le plus stable).

Afin de déterminer la stabilité thermodynamique, nous avons évalué les enthalpies de formation ( $E_{\text{form}}$ ) de ces carbures, définies par l'équation ci-dessous :

$$E_{\text{form}}(M_2C) = E_{\text{tot}}(M_2C) - [2E_{\text{tot}}(M) + E_{\text{tot}}(C^g)] \quad (2)$$

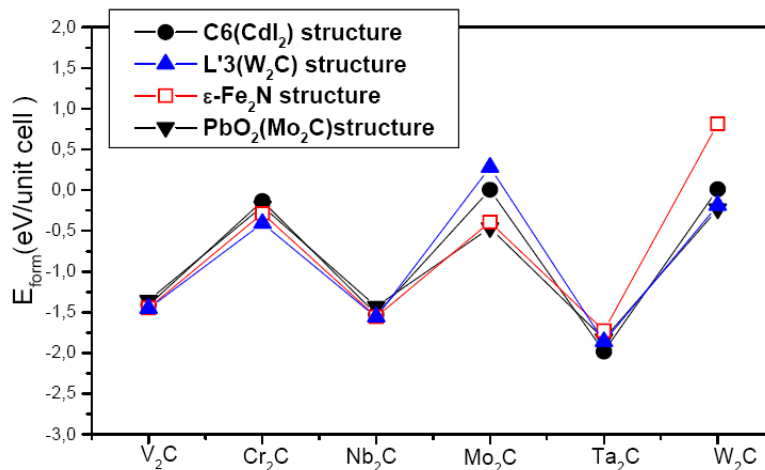
Où  $E_{\text{tot}}$  représente l'énergie totale de la maille unitaire.  $E_{\text{tot}}(M)$  et  $E_{\text{tot}}(C^g)$  sont les énergies par atome de M et de C dans la structure cubique centrée et graphite, respectivement. Une  $E_{\text{form}}$  négatif indique que la phase formée est stable. Les énergies de formation de ces composés calculées à partir de l'équation (2) sont regroupées dans le tableau (III.1.3).

**Tableau III.1.3.** Les valeurs des énergies de formation ( $E_{\text{form}}$ ) en eV pour les carbures  $M_2C$ .

Carbure	$E_{\text{form}}$			
	C6	$\varepsilon$ -Fe <sub>2</sub> N	$\zeta$ -Fe <sub>2</sub> N	L'3
V <sub>2</sub> C	-1.4105	-1.4465	-1.3535	-1.4522
Nb <sub>2</sub> C	-1.5255	-1.5551	-1.4270	-1.5587
Ta <sub>2</sub> C	-1.9825	-1.7261	-1.8272	-1.8592
Cr <sub>2</sub> C	-0.1335	-0.2852	-0.1987	-0.4090
Mo <sub>2</sub> C	0.0055	-0.3908	-0.4627	0.2825
W <sub>2</sub> C	0.0105	0.8156	-0.2310	-0.1867

Nous pouvons constater que les énergies de formation de la majorité des phases étudiées prennent des valeurs négatives (à l'exception du W<sub>2</sub>C et Mo<sub>2</sub>C), ceci signifie l'existence et la stabilité de ces composés. Ta<sub>2</sub>C est le plus stable.

Comme le montre la figure (III.1.3), les carbures de la colonne V possèdent des énergies de formations plus grandes en valeurs absolue que ceux de la colonne VI, impliquant une relation entre le nombre des électrons de valence et la stabilité énergétique.



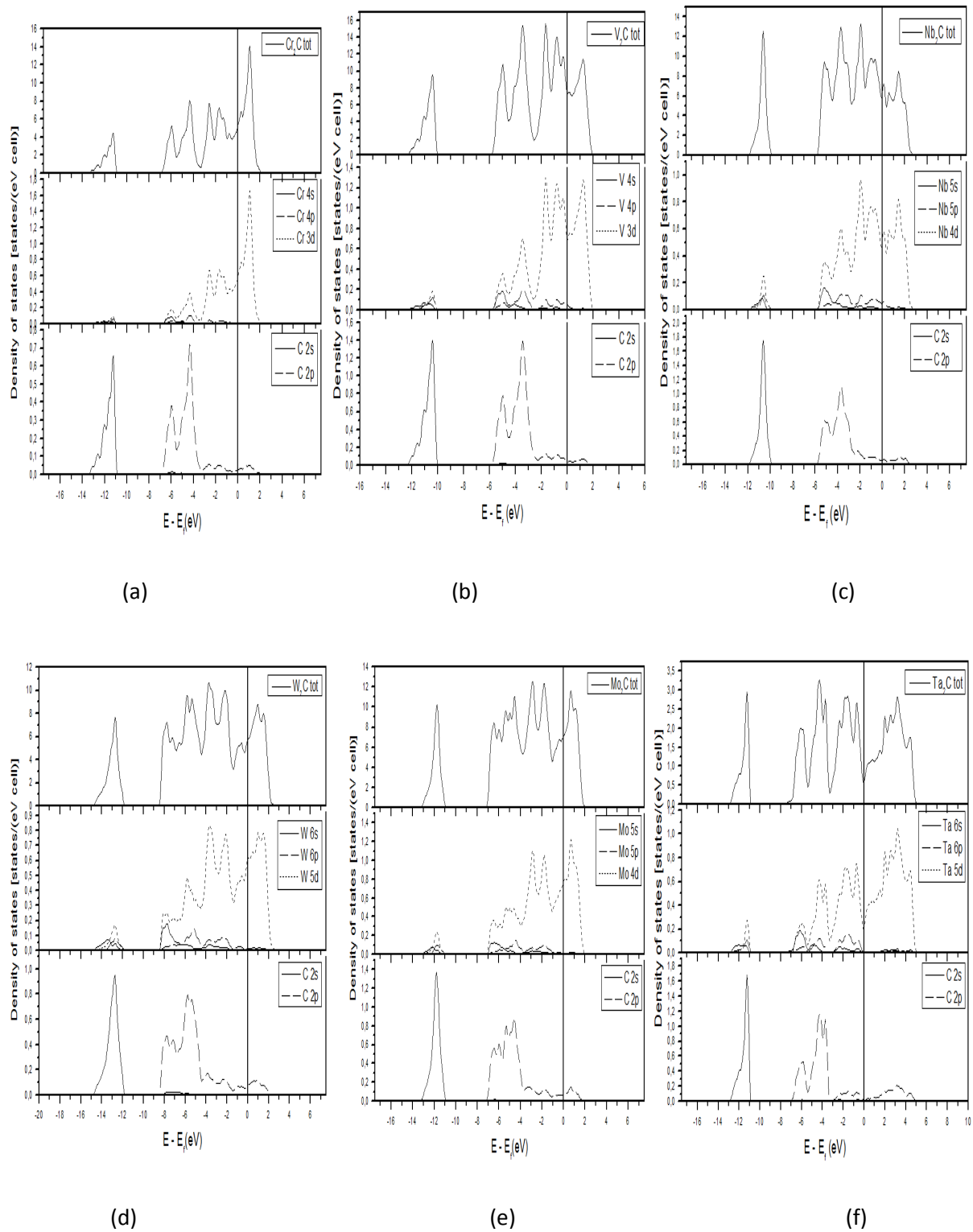
**Figure III.1.3.** Variation des énergies de formation pour les carbures  $M_2C$ .

### III.1.2. Propriétés électroniques :

Les densités d'états électroniques (DOS) totales et partielles des carbures  $M_2C$ , dans les phases les plus énergétiquement favorables, ont été calculées et présentées sur la figure (III.1.4). Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

Les densités d'états renferment trois zones :

- Les états du cœur constitués principalement des états 2s du carbone.
- Les états de valence proches du niveau de Fermi caractérisés par une hybridation des états 2p du carbone avec les états d du métal. Il s'agit des états liés et des états anti-liés. Il est à noter que le niveau de Fermi est situé dans la région des états anti-liés.
- Les états de conduction au-delà du niveau de Fermi constitués principalement des états d du métal. Le caractère métallique est conféré par l'absence d'un gap énergétique au niveau de Fermi. La nature ionique de la liaison M-C est déterminée par un important transfert de densité de charge des atomes M vers les atomes C qui sont plus électronégatifs. Enfin, la présence d'une liaison covalente est indiquée par l'hybridation des états p du carbone et des états d du métal bien visible à partir du DOS partielle.



**Figure III.1.4.** Densités d'états électroniques totales et partielles pour : (a)  $V_2C$ , (b)  $Nb_2C$ , (c)  $Cr_2C$  dans la phase  $L'3$ , (d)  $Ta_2C$  dans la phase  $CdI_2$ , (e)  $Mo_2C$ , (f)  $W_2C$  dans la phase  $PbO_2$ , respectivement.

Par définition, la stabilité d'un composé dépend de la position du niveau de Fermi ( $E_F$ ), et de la valeur de la densité d'états  $N(E_F)$  à ce niveau [20-21]. Le tableau (III.1.4) regroupe les valeurs des DOS totales et partielles au niveau de Fermi pour l'ensemble des carbures.

**Tableau III.1.4.** DOS totale et partielles au niveau de Fermi  $N(E_F)$ ,  $N(E_F)_{M-d}$  et  $N(E_F)_{C-2p}$  (en état/ eV) pour les carbures  $M_2C$ .

Système	DOS au niveau de Fermi		
	$N(E_F)$	$N(E_F)_{M-d}$	$N(E_F)_{C-2p}$
$V_2C$ (L'3 phase)	1.84	0.69	0.03
$Nb_2C$ (L'3 phase)	1.69	0.55	0.06
$Ta_2C$ (CdI <sub>2</sub> phase)	0.65	0.24	0.01
$Cr_2C$ (L'3 phase)	1.37	0.61	0.02
$Mo_2C$ (PbO <sub>2</sub> phase)	1.78	0.78	0.07
$W_2C$ (PbO <sub>2</sub> phase)	1.44	0.65	0.08

Il est clair que le carbure le plus stable ( $Ta_2C$ ) possède la valeur minimale du DOS au niveau de Fermi,  $N(E_F)$ . L'augmentation du nombre des électrons de valence en se déplaçant de la colonne V vers la colonne VI implique une augmentation de la population des états anti-liés. Par conséquent la diminution de la valeur de l'énergie de formation  $E_{form}$ (en valeur absolue) est du essentiellement au remplissage des états anti-liés.

Pour visualiser la nature du caractère des liaisons des composés étudiés, nous avons calculé la densité de charge électronique. Les figures (III.1.5) et (III.1.6) présentent les densités de charges électroniques calculées pour les six carbures dans leurs phases les plus favorables.

La liaison est métallique avec toutefois un mélange d'un caractère covalent entre les atomes de nature différente, et avec un degré non négligeable d'ionicté puisque la répartition de charge n'est pas homogène mais plus concentrée autour d'un atome par rapport à l'autre. Ceci confirme ce qui est observé sur les densités d'états électroniques calculées précédemment.



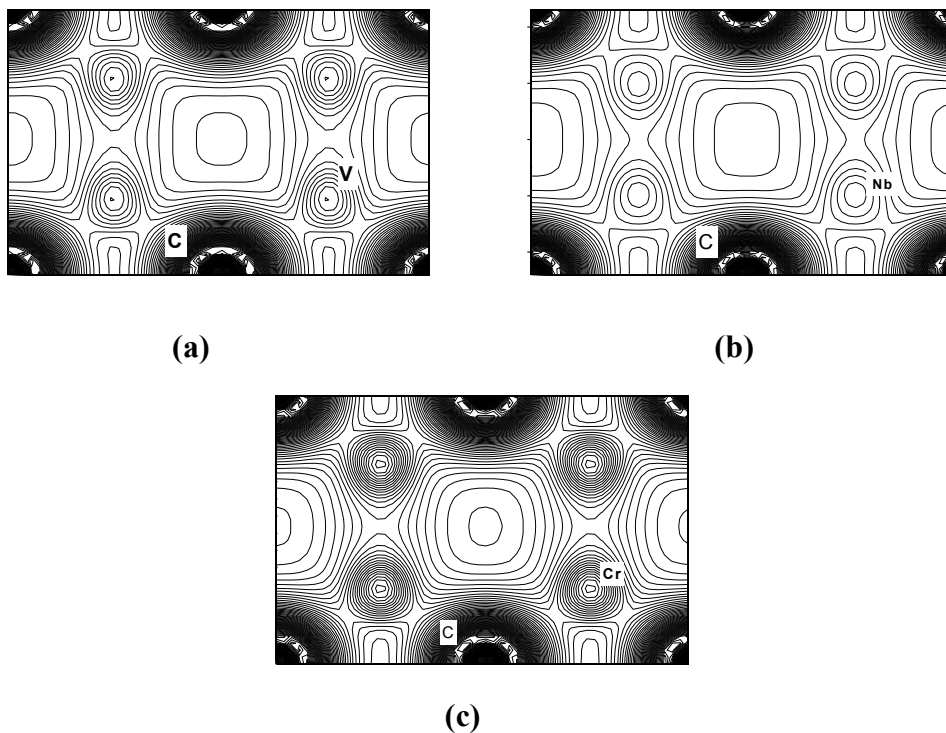


Figure III.1.5. Contours des densités de charge du (a)  $V_2C$ , (b)  $Nb_2C$ , (c)  $Cr_2C$  (phase L'3) respectivement, dans le plan(110).

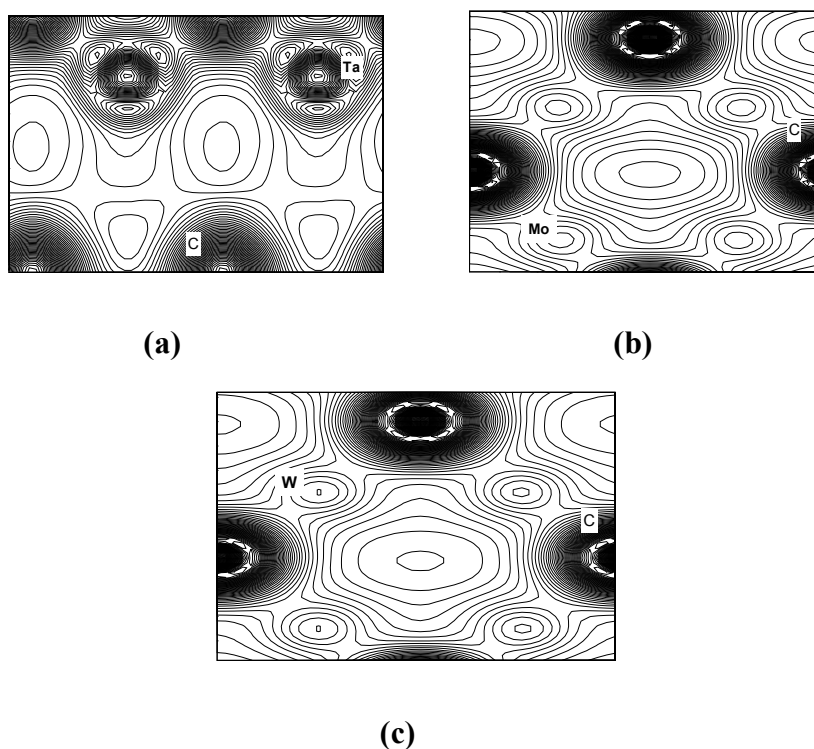


Figure III.1.6. Contours des densités de charge du (a)  $Ta_2C$  (phase  $CdI_2$ ) dans le plan (030), (b)  $Mo_2C$  et (c)  $W_2C$  (phase  $PbO_2$ ) respectivement dans le plan (004).

Afin d'obtenir une compréhension plus approfondie de la structure électronique de ces carbures, nous avons analysé la densité de charge en utilisant l'approche QTAIM : la théorie quantique des atomes dans les molécules. C'est un modèle de chimie quantique caractérisant la liaison chimique d'un système en se basant sur une approche topologique de la densité de charge [22-23]. En plus de la liaison, l'AIM permet le calcul de certaines propriétés physiques sur une base par atome, en divisant l'espace en volumes atomiques contenant chacun exactement un noyau (voir annexe 1).

Cette approche nous a permis de déterminer le degré d'ionicté  $\alpha$ , qui est le rapport entre la charge atomique  $Q(\Omega)$  et les états nominaux d'oxydation  $OS(\Omega)$  [22] :

$$\alpha = \frac{1}{N} \sum_{\Omega} \frac{Q(\Omega)}{OS(\Omega)} \quad (3)$$

Ainsi  $(1-\alpha)$  est le degré de covalence.

Il existe un troisième paramètre à déterminer, notamment le degré de métallicité, définie par [22]:

$$f = \frac{\rho_c^{\min}}{\rho_b^{\max}} \quad (4)$$

Où  $\rho_c^{\min}$  est la densité électronique minimale (elle correspond nécessairement à un point critique) et  $\rho_b^{\max}$  est la densité électronique maximale parmi les points critiques de liaison. Ce degré est proche de 1 pour les composés métalliques, et il se rapproche de 0 pour des composés à liaisons localisés [22]. Dans le tableau (III.1.7) sont reportées les charges atomiques  $Q(\Omega)$ , l'électronégativité, le degré d'ionicté ( $\alpha$ ), le degré de covalence  $(1-\alpha)$ , le degré de métallicité ( $f$ ).

On remarque bien que les carbures de la colonne 5 ont un degré de covalence plus élevé que ceux de la colonne 6, aussi nous remarquons que  $Ta_2C$  a le caractère covalent le plus fort. D'autre part, le degré de métallicité est faible, proche de 0, ce qui confirme que la liaison dans ces matériaux est plutôt covalente que métallique avec un aspect ionique non négligeable.

Cette analyse nous a permis aussi d'évaluer le taux de transfert de charge  $C(\Omega)$  défini par [22] :

$$C(\Omega) = 1 - [(OS(\Omega) - Q(\Omega)) / OS(\Omega)] \quad (5)$$

Ainsi on peut vérifier que le transfert de charge se fait des atomes du métal vers les atomes de carbone (voir tableau III.1.5).

**Tableau III.1.5.** Les positions de Wyckoff, la charge atomique  $Q$  ( $\Omega$ ), l'électronégativité ( $\chi$ ), le degré d'ionocité ( $\alpha$ ), le degré de covalence ( $1-\alpha$ ), le degré de métallicité( $f$ ) et le taux de transfert de charge  $C(\Omega)$ .

	Wyck.	$Q$	$\chi$	$\alpha$	$1-\alpha$	$F$	$C(\Omega)$
<b>Cr<sub>2</sub>C</b>							
Cr	2a	+0.730	1.66	39.59%	60.41%	23.94%	0.2433
Cr	2b	+0.730	1.66				0.2433
Cr	2c	+0.730	1.66				0.2432
Cr	2d	+0.729	1.66				0.2431
C	1e	-1.472	2.55				0.3676
C	1f	-1.470	2.55				0.3676
C	2g	-1.471	2.55				0.3677
<b>Nb<sub>2</sub>C</b>							
Nb	2a	+0.867	1.6	30.70%	69.30%	21.17%	0.1734
Nb	2b	+0.867	1.6				0.1734
Nb	2c	+0.866	1.6				0.1734
Nb	2d	+0.867	1.6				0.1734
C	1e	-1.756	2.55				0.439
C	1f	-1.755	2.55				0.4388
C	2g	-1.756	2.55				0.4388
<b>V<sub>2</sub>C</b>							
V	2a	+0.878	1.63	30.2%	69.60%	26.16%	0.1756
V	2b	+0.878	1.63				0.1756
V	2c	+0.878	1.63				0.1755
V	2d	+0.879	1.63				0.1757
C	1e	-1.768	2.55				0.4420
C	1f	-1.767	2.55				0.4417
C	2g	-1.768	2.55				0.4418
<b>Mo<sub>2</sub>C</b>							
Mo	4a	+0.678	2.16	39.58%	60.42%	26.55%	0.113
Mo	4b	+0.678	2.16				0.112
C	4c	-1.379	2.55				0.344
<b>W<sub>2</sub>C</b>							
W	4a	+0.948	2.36	35.75%	64.25%	19.10%	0.1581
W	4b	+0.950	2.36				0.1580
C	4c	-1.695	2.55				0.423
<b>Ta<sub>2</sub>C</b>							
Ta	2a	+1.245	1.5	10.96%	89.04%	28.81%	0.249
C	1b	-2.124	2.55				0.530

### III.1.3. Conclusion

Six semi-carbures  $V_2C$ ,  $Nb_2C$ ,  $Ta_2C$ ,  $Cr_2C$ ,  $Mo_2C$ , et  $W_2C$  dans quatre structures cristallines (la phase désordonnée L'3, la phase  $\zeta$ - $Fe_2N$ , la phase  $\varepsilon$ - $Fe_2N$  et la phase C6) ont été examinés en utilisant des calculs Ab initio par la méthode des pseudopotentiels.

Dans un premier temps, les paramètres structuraux ont été obtenus ainsi que les énergies de formation. Nous avons constaté que :

- la majorité des phases étudiées sont favorables (à l'exception du  $W_2C$  dans la structure  $\varepsilon$ - $Fe_2N$  et  $Mo_2C$  dans la phase L'3).
- l'énergie de formation diminue avec l'augmentation du nombre des électrons de valence. Ceci peut être attribué au remplissage des états anti-liés.

D'autre part, les densités d'états et les densités de charge électroniques de ces carbures ont été analysées. Le type de liaison dans ces matériaux est un mélange d'un caractère métallique avec une mixture des liaisons covalentes à caractère ioniques.

En fin et pour obtenir une compréhension plus approfondie de la structure électronique de ces matériaux, nous avons analysé la densité de charge en utilisant l'approche QTAIM.

Cette approche nous a permis de constater que la nature de liaison est plutôt covalente que métallique avec toutefois un aspect ionique. Le caractère ionique de la liaison M-C est déterminé par un important transfert de densité de charge des atomes M vers les atomes C qui sont plus électronégatifs.

## III.2. Etude comparative entre les trois familles de carbures : MC, M<sub>2</sub>C et M<sub>4</sub>C

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le premier chapitre, une des propriétés essentielles des carbures est leur grand écart possible à la stœchiométrie qui est essentiellement dû à la présence des lacunes, en particulier sur le sous-réseau métalloïde. Cet écart peut induire des variations considérables des propriétés de ces composés, ce qui leur confère un grand intérêt du point de vue physique et technologique. Par conséquent, une étude comparative entre les trois classes des matériaux ayant les stœchiométries métal-carbone suivantes : (1:1), (2:1) et (4:1) (où M= V, Nb, Ta, Cr, Mo, W) sera d'une grande utilité et importance pratique.

### Détailles de calcul

Nous avons recours au trois concentration en carbone suivantes :

- $x=0.25$ , lorsque les atomes du carbone occupent le quart (1/4) des sites octaédriques, les carbures M<sub>4</sub>C se forment. La structure cristalline est de type Fe<sub>4</sub>N (groupe spatial Pm3m) où les atomes du métal occupent une maille cubique centrée et l'atome du carbone se place au centre du cube.
- $x=0.5$ , lorsque les atomes du carbone occupent la moitié des sites octaédriques, les carbures M<sub>2</sub>C se forment.
- et  $x=1$ , lorsque les sites octaédriques sont totalement occupés, les carbures MC se forment. La structure cristalline est de type NaCl (B1, groupe spatial Fm3m).

Tous les calculs ont été effectués avec la même fonctionnelle GGA utilisée dans l'étude des carbures M<sub>2</sub>C. L'énergie de coupure est également fixée à 500 eV pour les MC et les M<sub>4</sub>C. Nous avons utilisé une grille de (12x12x12) et de (15x15x15) points spéciaux pour les MC et les M<sub>4</sub>C respectivement.

### III.2.1. Propriétés structurales

La première partie de l'étude consiste à calculer les paramètres de maille de l'état d'équilibre puis le module de compression, les distances interatomiques et l'énergie de

formation. Les résultats obtenus pour l'ensemble des carbures sont regroupés dans le tableau (III.2.1).

**Tableau III.2.1.** Les valeurs des paramètres de maille (a, b et c en Å), les modules de compression (B en GPa), les distances interatomiques ( $d_{M-C}$ ,  $d_{M-M}$ ,  $d_{C-C}$  en Å) et les énergies de formation ( $E_{\text{form}}$  en eV) pour les carbures MC,  $M_2C$  et  $M_4C$  respectivement.

Carbur e	Paramètres de maille			B	distances interatomiques			$E_{\text{form}}$
	a	b	c		d (M-C)	d(M-M)	d (C-C)	
TaC	4.46 4.52 <sup>a</sup> 4.48 <sup>b</sup>	----	----	318 318 <sup>a</sup> 318.98 <sup>b</sup>	2.230	3.150	3.150	-1.390
Ta <sub>2</sub> C	3.13	3.13	4.933	228.78	2.195	3.047	3.130	-1.982
Ta <sub>4</sub> C	4.307	----	----	230.46	2.153	3.045	4.307	-0.866
VC	4.168 4.182 <sup>c</sup> 4.208 <sup>d</sup>	----	----	313.25	2.084	2.947	2.947	-0.933
V <sub>2</sub> C	3.045	3.045	4.409	201.56	1.433	1.423	1.422	-1.452
V <sub>4</sub> C	3.973	3.973	3.973	175.05	1.987	2.809	3.973	-0.488
NbC	4.485 4.429 <sup>e</sup> 4.470 <sup>f</sup>	----	----	296.77 333.10 <sup>e</sup> 302 <sup>f</sup>	2.243	3.171	3.171	-1.157
Nb <sub>2</sub> C	3.21	3.21	4.897	250.96	1.525	1.607	1.605	-1.558
Nb <sub>4</sub> C	4.329	----	----	203.40	2.164	3.061	4.329	-0.349
CrC	4.078	----	----	330.97	2.039	2.884	2.884	0.234
Cr <sub>2</sub> C	3.01	3.01	4.225	248.81	1.395	1.506	1.505	-0.409
Cr <sub>4</sub> C	3.811	----	----	179.88	1.906	2.695	3.811	0.868
MoC	4.377 4.316 <sup>e</sup>	----	----	333.73 363.30 <sup>e</sup>	2.075	2.934	2.934	0.287
Mo <sub>2</sub> C	4.793	6.03	5.211	302.35	1.218	1.776	3.00	-0.462
Mo <sub>4</sub> C	4.141	----	----	260.30	2.070	2.928	4.149	0.793
WC	4.380 4.398 <sup>g</sup> 4.266 <sup>h</sup>	----	----	378.39	2.188	3.095	3.095	0.458
W <sub>2</sub> C	4.745	6.088	5.211	331.62	2.108	2.995	2.912	-0.231
W <sub>4</sub> C	4.377	----	----	221.41	2.075	2.934	4.149	1.179

<sup>a</sup> Ref [24] US-PP-GGA.

<sup>b</sup> Ref [25] FP-LAPW+LO-GGA.

<sup>c</sup> Ref [26] Données expérimentales.

<sup>d</sup> Ref [26] FP-LAPW-GGA.

<sup>e</sup> Ref [27] FP-LAPW-LDA.

<sup>f</sup> Ref [27] Données expérimentales.

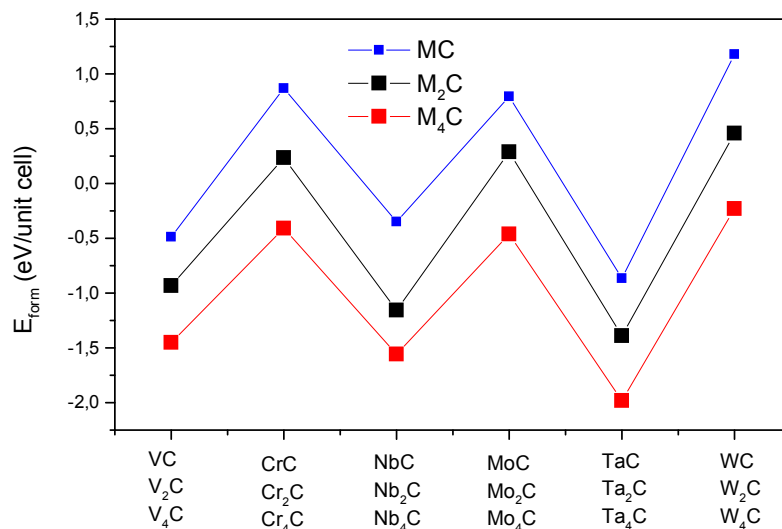
<sup>g</sup> Ref [6] GGA-LAPW.

<sup>h</sup> Ref [6] Données expérimentales.

Les valeurs des paramètres de maille et des modules de compression pour les mono-carbures MC sont proches des résultats théoriques et/ou expérimentaux existants. Tandis que pour les carbures  $M_4C$ , à notre connaissance, il n'existe pas de résultats théoriques et/ou expérimentaux disponibles.

Vu les résultats trouvés, on constate que les carbures MC et  $M_4C$  formés par les éléments de la colonne V ont des énergies de formation négatives alors que ceux formés par les éléments de la colonne VI prennent des valeurs positives des énergies de formation, ce qui confirme que ce sont ces métaux de la colonne V (c.à.d. le Vanadium, le Niobium et le Tantale) qui forment les carbures MC et  $M_4C$ .

D'autre part, et d'après la figure (III.2.1), il est clair que les carbures  $M_2C$  sont plus stables que les composés MC et  $M_4C$  :  $|E_{\text{form}}(M_2C)| > |E_{\text{form}}(MC)| > |E_{\text{form}}(M_4C)|$ . Et si on examine les distances interatomiques des différentes phases, on remarque bien que la distance C-C augmente dans l'ordre suivant :  $d_{\text{C-C}}(M_2C) < d_{\text{C-C}}(MC) < d_{\text{C-C}}(M_4C)$  ; ceci prouve que la distance interatomique dans le sous réseau de carbone est étroitement liée à la stabilité de ces carbures.



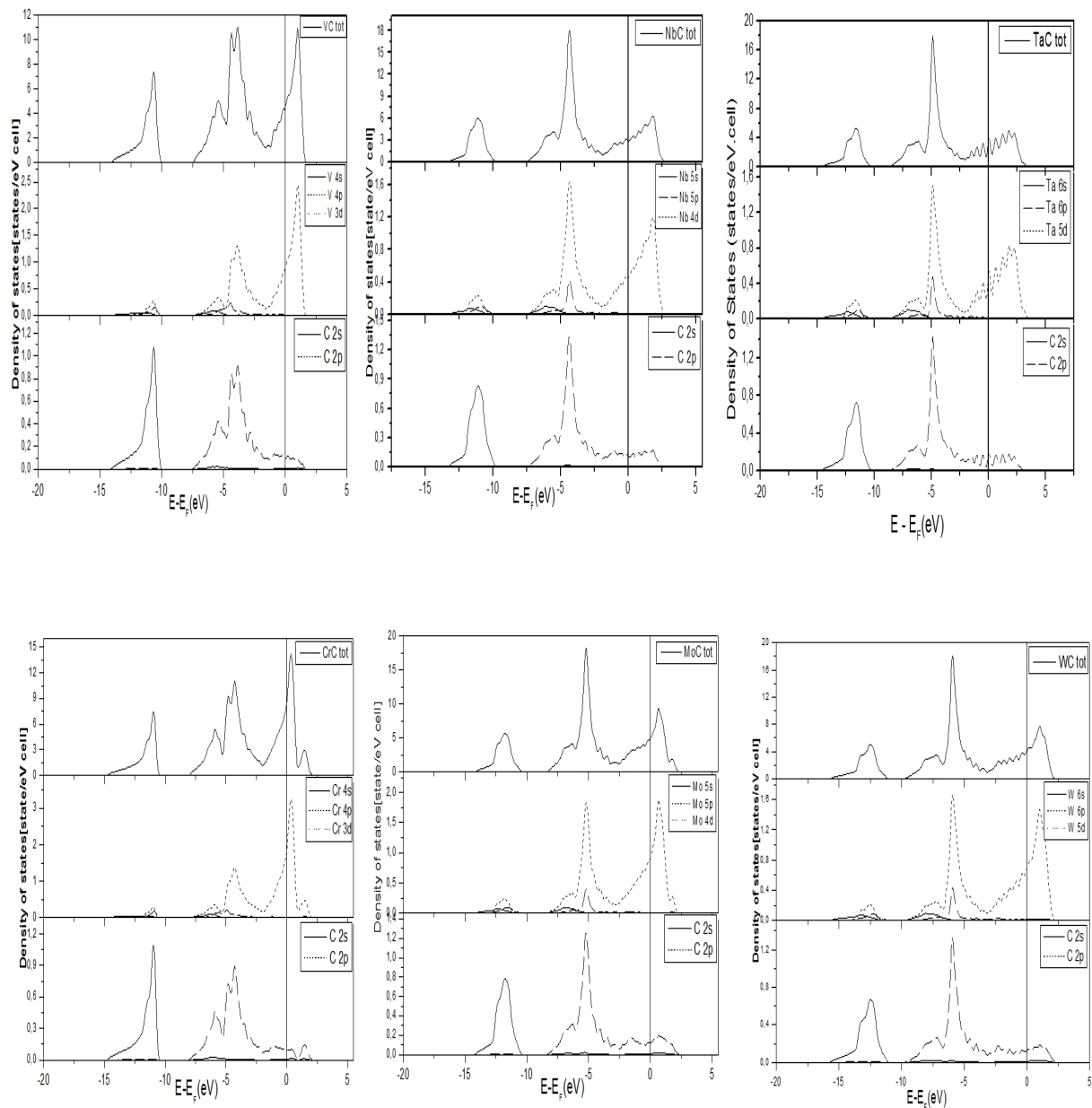
**Figure III.2.1.** Variation des énergies de formation pour les carbures MC,  $M_2C$  et  $M_4C$ , respectivement.

### III.2.2. Propriétés électroniques

Les densités d'états électroniques totales et partielles des carbures MC et  $M_4C$  ont été calculées et illustrées sur les figures (III.2.2) et (III.2.3).

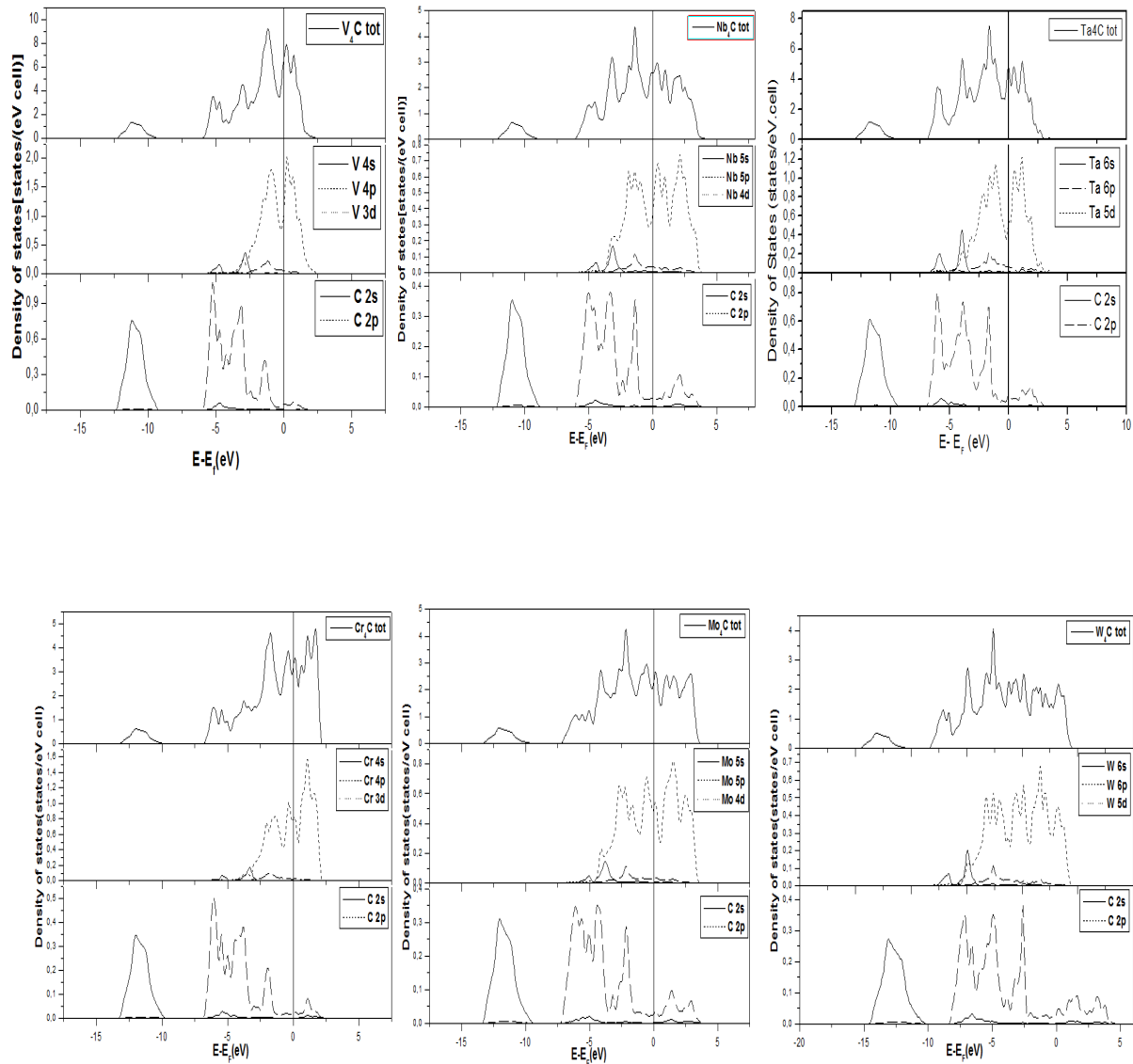
Pour les deux familles de carbures MC et  $M_4C$ , les densités d'états montrent des comportements similaires à ceux des semi-carbures  $M_2C$ . Ces composés ont un caractère métallique bien visible expliqué par la continuité de la DOS au niveau de Fermi  $N(E_F)$ .

La DOS peut être divisée en trois régions : i) des états de basses énergies bien séparés des autres régions constituées des états 2s du carbone, ii) la partie centrale du DOS, caractérisée principalement par une hybridation des états 2p du carbone avec les états d du métal, responsable du caractère covalent de la liaison, et iii) les états de conduction au-delà du niveau de Fermi formés avec les états d du métal.



**Figure III.2.2.** Densités d'états totales et partielles dans l'ordre de gauche à droite et de haut en bas : VC, NbC, TaC, CrC, MoC et WC, respectivement.

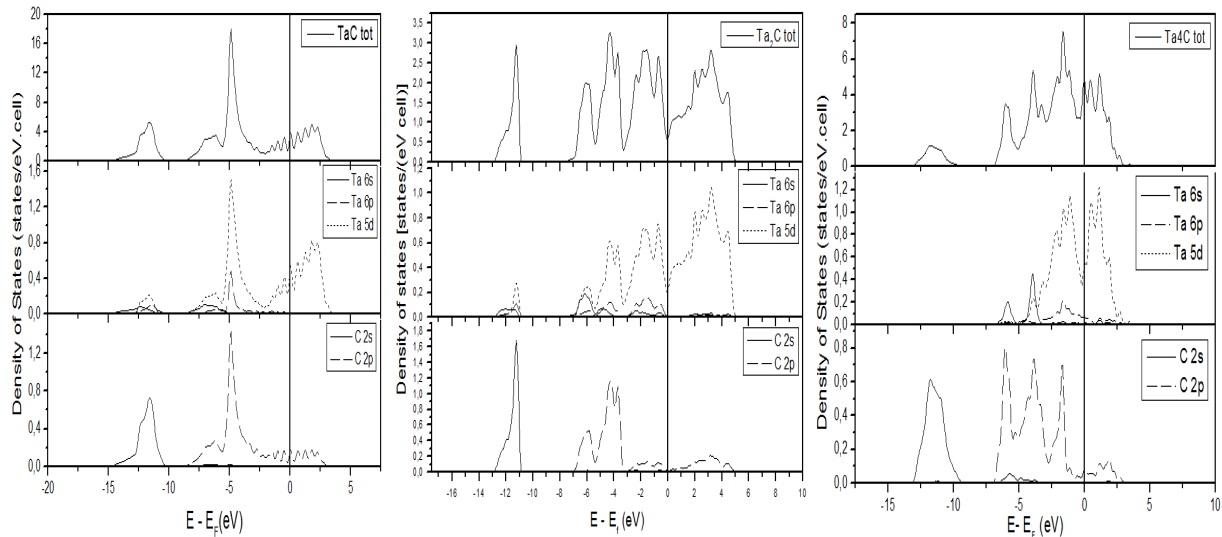




**Figure III.2.3.** Densités d'états totales et partielles dans l'ordre de gauche à droite et de haut en bas :  $V_4C$ ,  $Nb_4C$ ,  $Ta_4C$ ,  $Cr_4C$ ,  $Mo_4C$  et  $W_4C$ , respectivement.

La différence qui existe entre les DOS des trois familles de carbures est due essentiellement au degré de chevauchement des états 2p du carbone avec les états d du métal dans la région de valence. En effet, le centre de gravité des états 2p de carbone ne coïncide pas complètement avec celui des états d du métal. L'hybridation est plus importante dans les phases MC et  $M_2C$  que dans les composés  $M_4C$  du fait que les orbitales d du métal et 2p du métalloïde dans les carbures  $M_4C$  sont plus délocalisés que ceux dans les carbures MC et  $M_2C$

dans cette gamme d'énergie. A titre de comparaison sur la figure (III.2.4) sont regroupées les DOS des carbures TaC, Ta<sub>2</sub>C et Ta<sub>4</sub>C.



**Figure III.2.4.** Densités d'états totales et partielles dans l'ordre de gauche à droite : TaC, Ta<sub>2</sub>C et Ta<sub>4</sub>C, respectivement.

### III.2.3. Les carbures de Tantalé

Le mono-carbure de Tantalé TaC est l'un des principaux carbures des métaux de transition. Il présente en effet une grande dureté, une température de fusion élevée (3380°k) et une haute résistance à la corrosion [24]. D'autre part les carbures de tantalé possèdent une haute stabilité énergétique.

Le diagramme de phase du system (Ta-C) montre l'existence d'une autre phase, le semi-carbure M<sub>2</sub>C, celui là est aussi caractérisé par une température de fusion élevée (3327°k) [28-30]. En plus, ce matériau présente une résistance à l'oxydation plus haute que celle du mono-carbure TaC [31]. D'après nos calcul, une autre phase, le sous carbure Ta<sub>4</sub>C, peut également exister.

Vu l'absence des travaux théoriques consacrés à l'étude des carbures Ta<sub>2</sub>C et Ta<sub>4</sub>C, une étude complémentaire des propriétés mécaniques serait importante en vu d'identifier la possibilité d'applications industrielles et technologiques.

### III.2.3.1. Les constantes élastiques

La réponse linéaire d'un cristal élastique de symétrie arbitraire à une déformation infiniment petite est déterminée par les constantes élastiques [32-34]. Pour une structure hexagonale (comme le Ta<sub>2</sub>C) il existe cinq constantes élastiques: C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>13</sub>, C<sub>33</sub> et C<sub>44</sub>. En outre, pour une structure cubique (comme TaC et Ta<sub>4</sub>C) il existe seulement trois constantes élastiques : C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub>, et C<sub>44</sub>. En fait, il existe un grand nombre de méthodes *ab-initio* existantes dans la littérature pour le calcul du module d'élasticité [35-42]. Dans cette section, nous adoptons une approche fondée sur les travaux de Mehl [37,38].

Afin de déterminer les constantes élastiques d'un cristal à l'aide du calcul de l'énergie totale, on déforme la maille élémentaire en changeant le vecteur du réseau de Bravais de la cellule unitaire non déformée  $R = (a, b, c)$  en une autre, déformée,  $R' = (a', b', c')$  et cela en utilisant une matrice de contrainte  $\delta$  telle que:

$$\tilde{R} = R(1 + \delta) \quad (6)$$

Où 1 est la matrice unité.

La matrice de contrainte  $\delta$  est définie comme suit :

$$\delta = \begin{pmatrix} \delta_{11} & \delta_{12} & \delta_{13} \\ \delta_{21} & \delta_{22} & \delta_{23} \\ \delta_{31} & \delta_{32} & \delta_{33} \end{pmatrix}$$

L'énergie de déformation est donnée dans la notation de Voigt par :

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \sum_{k=2}^n \sum_{i_1, \dots, i_k} \frac{1}{k!} C_{i_1, \dots, i_k} \delta_{i_1, \dots, i_k} \quad (7)$$

$E(V_0, 0)$  est l'énergie du cristal non déformé.  $V_0$  et  $V$  sont, respectivement, les volumes du cristal avant et après l'application de la contrainte.  $C_{i_1, \dots, i_k}$  étant la  $k^{\text{ième}}$  constante élastique du cristal. Les composantes de déformation sont définis par :

$$\begin{cases} \delta_k = \delta_{ij} \text{ pour } k = 1, 2, 3 \\ \delta_k = 2\delta_{ij} \text{ pour } k = 4, 5, 6 \end{cases}$$

L'énergie  $E(V, \delta)$  est évaluée en utilisant des calculs du premier principe. Un développement aux limites de Taylor de second ordre est employé pour l'ajustement des données numériques. Les constantes élastiques pour  $Ta_2C$  sont calculées en considérant cinq contraintes différentes  $\delta$  auquel correspondent cinq expressions différentes de l'énergie totale. Pour chacune des contraintes appliquées, l'énergie totale du système a été calculée pour sept déformations différentes ( $x = \pm 0.01 \cdot n$ ;  $n = 1, 4$ ). La relaxation des positions internes a été également effectuée pour l'ensemble des calculs. Les énergies  $E_i$  sont ensuite ajustées en fonction de la déformation  $x_i$  en utilisant le polynôme :

$$E(x) = a + b(x - x_0)^2 + c(x - x_0)^3 + (x - x_0)^4 \quad (8)$$

Une procédure similaire est utilisée pour déterminer les trois constantes élastiques des phases cubiques  $TaC$  et  $Ta_4C$ . Les contraintes de déformation appliquées sont regroupées dans les tableaux (III.2.2) et (III.2.3) pour les systèmes hexagonaux et cubiques, respectivement.

**Tableau III.2.2.** Contraintes de déformation utilisées pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl pour la structure hexagonale. Les  $\delta_{ij}$  non motionnées sont nulles.

Contrainte	Paramètres	$\Delta E/V_0$
1	$\delta_{11} = \delta_{22} = x$	$(C_{11} + C_{12}) x^2$
2	$\delta_{11} = -\delta_{22} = x$	$(C_{11} - C_{12}) x^2$
3	$\delta_{33} = x$	$\frac{1}{2} C_{33} x^2$
4	$\delta_{23} = \delta_{32} = x$	$2C_{44} x^2$
5	$\delta_{11} = \delta_{22} = \delta_{33} = x$	$\frac{1}{2} (2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}) x^2$

**Tableau III.2.3.** Contraintes de déformation utilisées pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl pour la structure cubique. Les  $\delta_{ij}$  non motionnées sont nulles. En calculant la constante de cisaillement tétragonale,  $C_{11} - C_{12}$ , et en utilisant la formule  $B = 1/3 (C_{11} + 2C_{12})$ , il est possible d'extraire  $C_{11}$  et  $C_{12}$ .

Contrainte	Paramètres	$\Delta E/V_0$
1	$\delta_{11} = -\delta_{22} = x$ ; $\delta_{33} = \frac{x^2}{1-x^2}$	$(C_{11} - C_{12}) x^2$
2	$\delta_{12} = \delta_{21} = x$ ; $\delta_{33} = \frac{x^2}{4-x^2}$	$\frac{1}{2} C_{44} x^2$

Le tableau (III.2.4) regroupe les constantes élastiques calculées pour les trois carbures TaC, Ta<sub>2</sub>C et Ta<sub>4</sub>C. Pour le TaC, ces résultats sont en bonne accord avec les données expérimentales. Toutefois, à notre connaissance, il n'y a pas de résultats expérimentaux ou théoriques concernant les propriétés élastiques de Ta<sub>2</sub>C et Ta<sub>4</sub>C.

La première remarque à faire est que l'ensemble des constantes élastiques  $C_{ij}$  satisfassent les critères de stabilité de Born-Huang [43] ci-dessous, indiquant une certaine stabilité mécanique pour Ta<sub>2</sub>C, TaC, et Ta<sub>4</sub>C :

$C_{11} > 0$ ,  $(C_{11} - C_{12}) > 0$ ,  $C_{44} > 0$ ,  $(C_{11} + C_{12}) C_{33} - 2(C_{12})^2 > 0$ , pour un cristal hexagonal [43] ;

Et  $(C_{11} - C_{12}) > 0$ ,  $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$ ,  $C_{44} > 0$ , pour un cristal cubique (TaC et Ta<sub>4</sub>C) [43].

**Tableau III.2.4.** Constantes élastiques  $C_{ij}$ , module de compression (B), module de cisaillement (G) et module de Young (E) en GPa et le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) pour les carbures TaC, Ta<sub>2</sub>C et Ta<sub>4</sub>C respectivement.

Systems	TaC	Ta <sub>2</sub> C	Ta <sub>4</sub> C
C <sub>11</sub>	666 621 <sup>a</sup> 732.86 <sup>b</sup>	720	258
C <sub>12</sub>	144 155.3 <sup>a</sup> 112.04 <sup>b</sup>	37	216
C <sub>13</sub>		119	
C <sub>33</sub>		181	
C <sub>44</sub>	175 166.8 <sup>a</sup> 315.47 <sup>b</sup>	95	24
B	318	246 [241.2]	
G	205	196	23
G/B	0.64	0.80	0.10
E	443 550 <sup>a</sup>	464	69
N	0.27 0.21 <sup>a</sup>	0.18	0.45

<sup>a</sup> Ref [24] US-PP-GGA.

<sup>b</sup> Ref [25] FP-LAPW+LO-GGA.

Le comportement élastique des matériaux est souvent décrit en utilisant le module uniforme de compression et de cisaillement. Pour les cristaux simples, ces paramètres peuvent être déterminés en utilisant les constantes  $C_{ij}$  dans le cadre des approximations de Voigt ( $\nu$ ) [44] ou de Reuss ( $r$ ) [45]. Pour la structure hexagonale Ta<sub>2</sub>C, le module de compression a été calculé via l'approximation de Voigt suivante :

$$B = \frac{1}{9} [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] \quad (9)$$

La valeur calculée est mise entre crochets dans le tableau III.2.4. Les valeurs du module de compression calculées à partir des constantes élastiques et à partir de l'ajustement de l'équation de Murnaghan sont remarquablement proches. La différence d'environ 5 GPa est à priori due aux erreurs commises lors du calcul des constantes élastiques.

Il est possible d'estimer, pour chaque structure étudiée, le module de cisaillement isotrope,  $G_{Iso}$ , défini par A. Reuss en 1929 [45] :

$$G_{Iso} = \frac{1}{15} [(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{23} + C_{31} + C_{12}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})] \quad (10)$$

Tenant compte des relations de symétrie, ce module est défini pour des systèmes hexagonaux et cubiques, respectivement comme suis :

$$G_h = \frac{1}{30} (C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 12C_{66}) \quad (11)$$

$$G_c = \frac{1}{15} (3C_{11} - 3C_{12} + 9C_{44}) \quad (12)$$

Selon la théorie d'A. P. Gerk [46], plus la valeur de  $G$  est grande, plus le matériau est dur. Les valeurs de  $G$  pour les phases TaC et de Ta<sub>2</sub>C sont proches (205 et 196 GPa respectivement) indiquant la dureté de ces matériaux.

Pour le Ta<sub>4</sub>C la valeur de  $G$  trouvée est de 23 GPa, impliquant que ce matériau est moins dur. Pour tous les carbures on a  $B > G$ , c.-à-d., la stabilité mécanique de ces matériaux est limitée par le module de cisaillement.

Le rapport  $G/B$  peut être défini comme un critère simplifié pour la description du comportement fragile/ductile des matériaux. Pugh [47] a suggéré qu'un matériau est ductile si  $G/B < 0.5$ , autrement il devrait être fragile. Dans notre cas, selon ce critère, Ta<sub>4</sub>C a un rapport de  $G/B = 0.10$  c.-à-d. que c'est un matériau ductile.

Pour TaC et Ta<sub>2</sub>C, on a  $G/B = 0.64$  et  $0.80$  respectivement c.-à-d. ces matériaux sont fragiles. Ces résultats sont en accord avec les mesures de ductilité utilisant le coefficient de Poisson ( $\nu$ ). La valeur de  $\nu$  est petite pour les matériaux covalents ( $\nu \sim 0.1$ ), tandis que pour les matériaux métalliques  $\nu$  est typiquement de l'ordre de 0.33 [48]. Pour Ta<sub>4</sub>C, le coefficient de Poisson est proche de la dernière valeur ( $\nu = 0.45$ ). Pour TaC et Ta<sub>2</sub>C, les valeurs de  $\nu$  se situent dans l'intervalle de 0.27 (TaC) et 0.18 (Ta<sub>2</sub>C), c.-à-d. TaC et Ta<sub>2</sub>C ont un caractère plutôt covalent que métallique.

### III.2.4. Conclusion

Une étude comparative entre trois classes de carbures MC, M<sub>2</sub>C et M<sub>4</sub>C (ou M= V, Nb, Ta, Cr, Mo et W) est effectuée en utilisant des calculs Ab initio fondés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Le calcul des énergies de formation a montré que les métaux de la colonne 5 (c.à.d. le Vanadium, le Niobium et le Tantale) ont tendance à former des carbures MC et M<sub>4</sub>C contrairement aux métaux de la colonne 6.

D'autre part, nous avons constaté que les carbures M<sub>2</sub>C sont plus stables que les composés MC et M<sub>4</sub>C :  $|E_{\text{form}}(\text{M}_2\text{C})| > |E_{\text{form}}(\text{MC})| > |E_{\text{form}}(\text{M}_4\text{C})|$ .

Les densités d'états électroniques des carbures MC et M<sub>4</sub>C montrent des comportements similaires à ceux des semi-carbures M<sub>2</sub>C. La différence existant entre les DOS des trois familles de carbures est due essentiellement au degré de chevauchement des états 2p du carbone avec les états d du métal dans la région de valence.

Le calcul des propriétés élastiques des carbures TaC, Ta<sub>2</sub>C et Ta<sub>4</sub>C nous a permis de déceler les conclusions suivantes :

- ✓ Les trois carbures sont stables mécaniquement.
- ✓ La ductilité de ces composés suit l'ordre suivant Ta<sub>2</sub>C < TaC < Ta<sub>4</sub>C.
- ✓ Alors que Ta<sub>4</sub>C a un caractère métallique dominant, le semi-carbure Ta<sub>2</sub>C est caractérisé par une forte contribution des liaisons covalentes.

### III.3. Structure et stabilité des carbures à base d'osmium

Récemment, les études ont montré que l'osmium (Os) a un module de compression très élevé (383- 462 GPa) [49-50], comparable à celui du diamant (446 GPa) [51]. Cependant, sa dureté (4GPa) [52-53] est très inférieure à celle du diamant (78.4 –98GPa) [53] en raison des liaisons métalliques pures présentes dans sa structure. Par la suite, les borures, les carbures et les nitrures d'osmium ont attiré beaucoup d'attention en tant que matériaux super durs.

#### Objectifs du travail

Cette partie est subdivisée en trois sections :

- La première étape consiste en une étude comparative de la structure électronique ainsi que la stabilité du mono-carbure d'osmium (OsC) et ceci en considérant plusieurs structures cristallines.
- Dans la seconde, nous présentons une étude du carbure non stœchiométrique  $\text{OsC}_x$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ).
- Enfin, la troisième partie est dédiée à une analyse du complexe  $\text{Os}_3\text{C}$ , et l'effet d'insertion des éléments magnétiques en particulier le Mn sur sa stabilité.

#### Détailles du calcul

Les résultats présentés dans les trois sections ont été obtenus en utilisant des calculs effectués à l'aide du code VASP [17] avec la méthode des ondes augmentées projetées (PAW) [54] dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour l'énergie d'échange et corrélation. Nous avons utilisé une énergie de coupure de 500 eV.

#### III.3.1. Structure et stabilité du mono carbure OsC

Le carbure d'osmium (OsC) (dans la structure cristalline WC) a été synthétisé en 1960 à pression ambiante et à température élevée [55]. Depuis ce jour, aucune étude expérimentale n'a, à notre connaissance, été réalisée. Les études théoriques réalisées ces dernières années, sur ce matériau ont montré que la structure WC du carbure d'osmium est mécaniquement



instable [56]. Zhang et ces collaborateurs [57] ont étudié l'OsC dans les deux structures WC et NaCl. Ils ont conclu que dans la structure WC il est plus stable énergétiquement comparé à la structure NaCl. Entre temps, Liang et ces collègues [58] ont simulé l'OsC dans les structures WC et ZnS (zinc blende). D'après leurs résultats, les deux structures sont mécaniquement stables, mais la stabilité énergétique n'a pas été discutée. Plus tard, il s'est avéré que les structures WC et NiAs sont dynamiquement instable à pression ambiante [59]. Une phase plus favorable qui est la structure orthorhombique  $Pmn2_1$  a été examinée par la suite en utilisant la technique des phonons-gelés. La structure  $Pmn2_1$  est stable jusqu'à environ 80 GPa avant de se transformer vers la structure WC. Par ailleurs, Zhao et ses collègues [60] ont étudié l'OsC dans neuf structures possibles. Ils ont remarqué que la structure zinc blende est la plus stable parmi les structures considérées dans les conditions ambiantes. Récemment, des calculs du premier principe sur les propriétés mécaniques du carbure d'osmium dans les structures WC et l'arséniure de nickel (NiAs) ont été effectués [61]. Il a été constaté que la structure WC est stable à l'état fondamental. Ainsi, la structure et la stabilité relative de ce carbure restent un sujet de controverse. Par conséquent l'étude de la structure, la stabilité et les propriétés électroniques du carbure d'osmium nous a paru être d'une utilité confirmée.

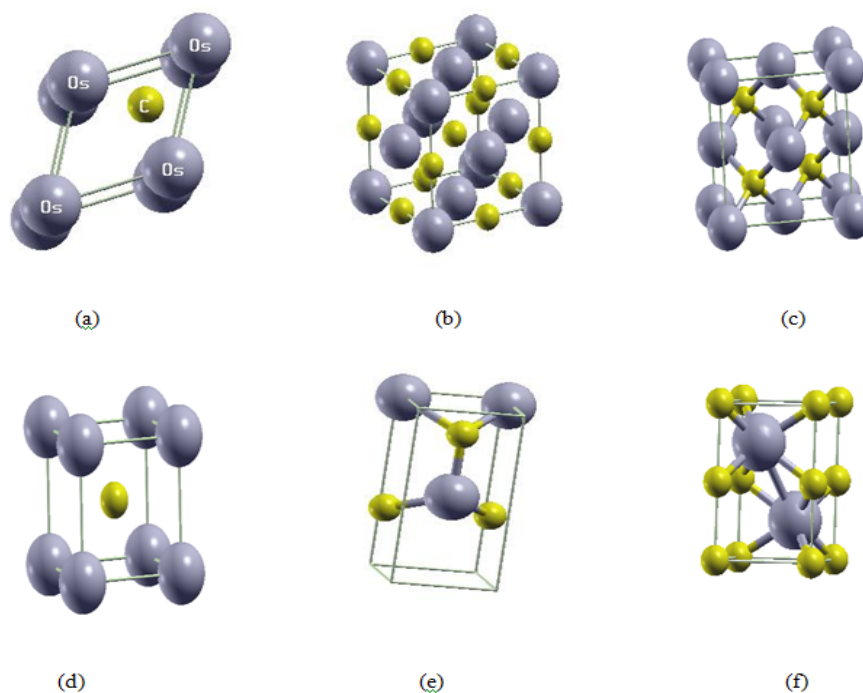
### III.3.1.1. Propriétés structurales

Nous avons considéré six structures possibles : la structure WC, la structure orthorhombique  $Pnm2_1$ , la structure NiAs-B8, la structure NaCl-B1, la structure CsCl-B2 et la structure ZnS-B3. La figure (III.3.1).

illustre l'ensemble de ces structures.

Ces structures présentent les nombres atomiques de coordination suivant : la structure B3 avec un nombre de coordination  $NC=4$ , la structure orthorhombique  $Pnm2_1$  avec un nombre de coordination  $NC=5$ , les structures B1, B8 et WC avec  $NC=6$ , et enfin la structure B2 avec  $NC=8$ . Une grille de  $14 \times 14 \times 14$  points spéciaux dans la zone de Brillouin a été utilisée pour les différentes structures.

La détermination de la structure d'équilibre constitue l'étape première et fondamentale dans tout calcul. L'énergie totale a été calculée en variant le volume dans le but de déterminer les paramètres d'équilibre du réseau et le module de compression. Les courbes obtenues ont été ajustées à l'équation d'état de Murnaghan.



**Figure III.3.1.** Structures cristallines de l'OsC en phase: (a) WC, (b) NaCl, (c) Zinc blende, (d) CsCl, (e) orthorhombique et (f) NiAs, respectivement

Dans le tableau III.3.1, sont reportées les valeurs calculées des paramètres du réseau, le module de compression  $B_{eq}$ , les distances interatomiques et les énergies de formation aussi bien que d'autres valeurs théoriques et données expérimentales.

Ces résultats nous permettent de faire les remarques suivantes :

- i. La bonne concordance de nos résultats avec les autres travaux théoriques disponibles. L'instabilité thermodynamique de toutes les structures considérées. Ceci est discernable à leurs énergies de formation positives. La stabilité relative des structures examinées diminue dans l'ordre suivant: ZnS > orthorhombique > WC > NiAs > NaCl > CsCl. Ceci suggère que la phase zinc blende est la plus stable. Si on examine les distances interatomiques des différentes phases, on remarque bien que la structure ZnS avec  $NC=4$  a la distance Os-C la plus courte ( $d_{Os-C}=2.00 \text{ \AA}$ ).

**Tableau III.3.1.** Les valeurs des paramètres de maille a, b et c, les distances interatomiques en Å, les modules de compression (B) en GPa, les énergies de formation ( $E_{\text{form}}$ ) en eV et le nombre de coordination NC pour le mono-carbure OsC dans les différentes phases.

Système	Groupe spatial	NC	Paramètres de maille			Distance interatomique			B	$E_{\text{form}}$	
			a	b	c	$d_{\text{Os-C}}$	$d_{\text{Os-Os}}$	$d_{\text{C-C}}$			
OsC(WC)	P6m2	6	2.946	2.946	2.758	2.189	2.758	2.946	359.68	1.802	
			2.907 <sup>a</sup>	2.907 <sup>a</sup>	2.771 <sup>a</sup>						390 <sup>a</sup>
			2.951 <sup>b</sup>	2.951 <sup>b</sup>	2.728 <sup>b</sup>						375.6 <sup>b</sup>
			2.955 <sup>c</sup>	2.955 <sup>c</sup>	2.738 <sup>c</sup>						393 <sup>c</sup>
			2.953 <sup>d</sup>	2.953 <sup>d</sup>	2.729 <sup>d</sup>						383 <sup>d</sup>
2.908 <sup>exp</sup>	2.908 <sup>exp</sup>	2.821 <sup>exp</sup>									
OsC(NaCl)	Fm3m	6	4.368	4.368	4.368	2.183	3.088	3.088	370.45	2.721	
			4.361 <sup>b</sup>	4.361 <sup>b</sup>	4.361 <sup>b</sup>						355.6 <sup>b</sup>
			4.363 <sup>d</sup>	4.363 <sup>d</sup>	4.363 <sup>d</sup>						
OsC (ZnS)	F43m	4	4.621	4.621	4.621	2.00	3.274	3.274	287.19	1.380	
			4.63 <sup>c</sup>	4.63 <sup>c</sup>	4.63 <sup>c</sup>						292 <sup>c</sup>
OsC (CsCl)	Pm3m	8	2.67	2.67	2.67	2.312	2.670	2.670	390.41	2.943	
OsC (ortho)	Pmn2 <sub>1</sub>	5	2.831	2.802	5.549	2.014	2.802	2.831	352.73	1.446	
			2.816 <sup>c</sup>	2.816 <sup>c</sup>	5.526 <sup>c</sup>						355 <sup>c</sup>
OsC (NiAs)	P63mmc	6	3.092	3.092	5.016	2.167	3.068	2.507	349.62	2.418	
									375 <sup>c</sup>		

<sup>a</sup> Ref [56] FP-LAPW-GGA, <sup>b</sup> Ref [57] PAW-GGA, <sup>c</sup> Ref [58]US-PP-GGA, <sup>d</sup> Ref [62] US-PP-GGA, <sup>e</sup> Ref [59] PAW-GGA.

Ensuite vient la structure orthorhombique avec NC=5 et une distance  $d_{\text{Os-C}}=2.014$  Å. Pour les structures WC, NiAs et CsCl, qui ont le même nombre de coordination NC=6, c'est la distance  $d_{\text{Os-Os}}$  qui affecte la stabilité de ces carbures :

$d_{\text{Os-Os}}(\text{WC})=2.758\text{Å} < d_{\text{Os-Os}}(\text{NiAs})=2.068\text{Å} < d_{\text{Os-Os}}(\text{NaCl})=3.088$  Å. En fin la structure CsCl avec un NC=8 et la plus longue distance  $d_{\text{Os-C}}= 2.312$  Å.

### III.3.1.2. Propriétés électroniques

Les densités d'états électroniques (DOS) totales et partielles des différentes phases du carbure d'osmium sont illustrées sur la figure (III.3.2).

Sur les diagrammes, les énergies sont rapportées au niveau de Fermi  $E_F$ . Il est clair que ces matériaux ont un caractère métallique, expliqué par la continuité de la DOS au niveau de

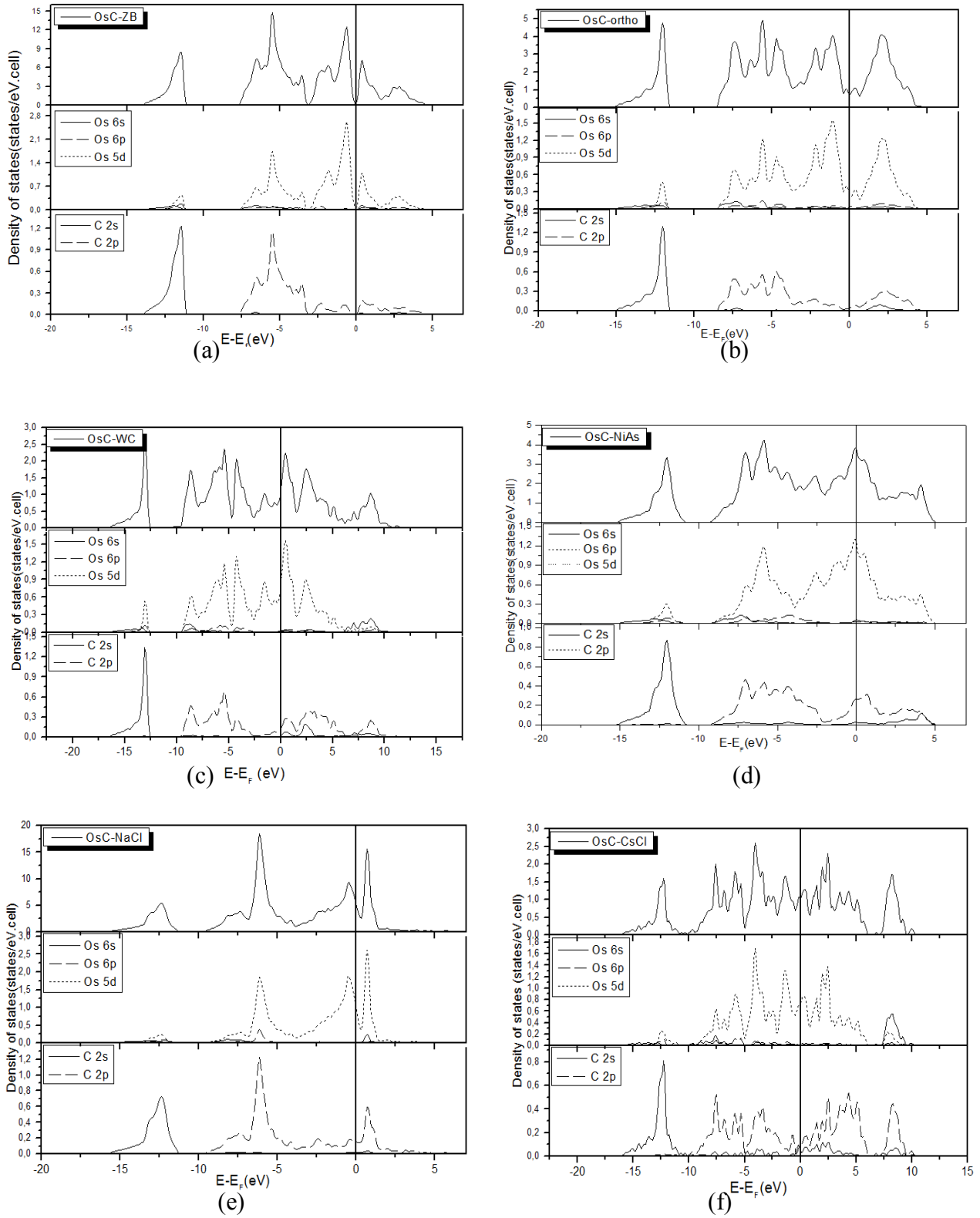
Fermi. Les valeurs de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi  $N(E_F)$  sont reportées sur le tableau III.3.2.

**Tableau III.3.2.** DOS totale au niveau de Fermi  $N(E_F)$  (en état/ eV) pour les différentes structures de OsC.

Structure	Zb	Ortho	Wc	NiAs	NaCl	CsCl
$N(E_F)$	0.143	0.358	1.174	1.859	1.072	1.069

Nous constatons également que les structures électroniques de ces matériaux sont gouvernées par une forte hybridation entre les orbitales  $2p$  des atomes de carbone et  $5d$  des atomes d'osmium formant ainsi les états liés et anti liés. Alors que les états anti-liés se situent dans la région de conduction, la région de valence est constituée des états liés et non liés. Il est à noter que le niveau de fermi se situe dans la région des états non liés, ce qui explique l'instabilité de ce matériau.

Comme proposé par Gelatt et ces collaborateurs [63-66], il existe deux facteurs qui définissent la stabilité de ce composé : (i) l'hybridation entre les états  $d$  du métal et les états  $2p$  du carbone ; (ii) l'affaiblissement de la liaison entre les atomes d'osmium due à l'insertion des éléments non métallique. Dans la région des états non liés, c'est le second facteur qui se manifeste.



**Figure III.3.2.** Densités d'états électroniques totales et partielles pour l'OsC dans les phases : (a) ZB, (b) orthorhombique, (c) WC, (d) NiAs, (e) NaCl et (f) CsCl.

La force de la liaison peut être argumentée en fonction des distances interatomiques obtenues par les calculs d'optimisation géométriques (tableau III.3.1). En effet, plus la séparation entre deux atomes est petite plus l'interaction entre ces deux atomes est forte.

Par ailleurs, le critère liant la force d'interaction à la distance interatomique des atomes interagissant est vérifié pour l'OsC dans les différentes structures. Allant de la structure CsCl (NC=8) à la structure ZnS (NC=4) passant par la structure WC (NC=6) et la structure orthorhombique (NC=5) c.à.d. en considérant les structures qui ont des nombres de coordination différents, la séparation entre les atomes d'Os et de C diminue résultant en une liaison liante plus forte dominante dans la bande de valence (BV). Cette dernière interaction devient responsable de la stabilité du système.

Néanmoins, Pour les structures NaCl, NiAs, WC, et qui ont un même nombre de coordination (NC=6) c'est la séparation entre les atomes Os-Os qui diminue. Le caractère non liant de la liaison Os-Os observé dans la BV à partir de -3 eV compense en partie le caractère liant au dessous de -3 eV et intervient dans l'instabilité de ces phases.

D'autre part, comme il a été mentionné auparavant, la stabilité d'un matériau est aussi liée à la valeur de la DOS au niveau de Fermi  $N(E_F)$ . Ainsi, pour la structure ZnS (la plus stable), le niveau de Fermi coïncide avec un minimum de la DOS (tableau III.3.2). De plus, Nous remarquons que les états liés sont séparés des états non-liés par un pseudo gap situé à environ -3.026 eV.

### III.3.2. Etude du carbure non-stœchiométrique $OsC_x$

#### III.3.2.1. Propriétés structurales

Le carbure non-stœchiométrique  $OsC_x$  a été simulé en substituant les atomes de carbone distribués périodiquement dans la structure ZnS en utilisant l'approche de la supercellule. Nous avons utilisé une supercellule de 16 atomes [ $Os_8C_8$ ] et nous avons choisi d'effectuer nos calculs avec une grille de (7x14x14). Ceci permet d'examiner différentes concentrations de carbone ( $x=0.25, 0.5$  et  $0.75$ ) qui correspondent aux compositions suivantes:  $OsC_{0.75}, OsC_{0.5}$  à  $OsC_{0.25}$ .

Nous avons calculé les valeurs du paramètre de maille (a) et du module de compression (B) en utilisant dans chaque cas l'ajustement de la variation de l'énergie en fonction du volume à l'équation de Murnaghan. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.3.3.

L'énergie de formation du matériau est donnée par l'expression suivante :

$$E_{form}(OsC_x) = [E_{tot}(OsC_x) - E_{tot}(Os) - xE_{tot}(C^g)]$$

Où  $E_{tot}$  sont les énergies des substances correspondantes (par cellule unitaire).

**Tableau III.3.3.** Les valeurs du paramètre de maille  $a$  en Å, du module de compression (B) en GPa et de l'énergie de formation  $E_{form}$  en eV pour les carbures OsC, OsC<sub>0.75</sub>, OsC<sub>0.5</sub>, OsC<sub>0.25</sub>, respectivement.

Phase/paramètre	OsC	OsC <sub>0.75</sub>	OsC <sub>0.5</sub>	OsC <sub>0.25</sub>
A	4.62	4.45	4.27	4.18
B	287.19	300	320.176	293.812
$E_{form}$	1.380	0.805	0.732	1.209

D'après ces résultats, nous pouvons constater que la diminution de la concentration du carbone engendre une diminution du paramètre de maille. Le module de compression augmente jusqu'à la composition OsC<sub>0.5</sub> après quoi il diminue. De même, la stabilité relative de ces phases suit un comportement similaire, elle augmente toute en diminuant la concentration du carbone jusqu'à la composition OsC<sub>0.5</sub>, puis elle diminue. Ainsi, la phase OsC<sub>0.5</sub> est plus cohésive que la phase stœchiométrique OsC.

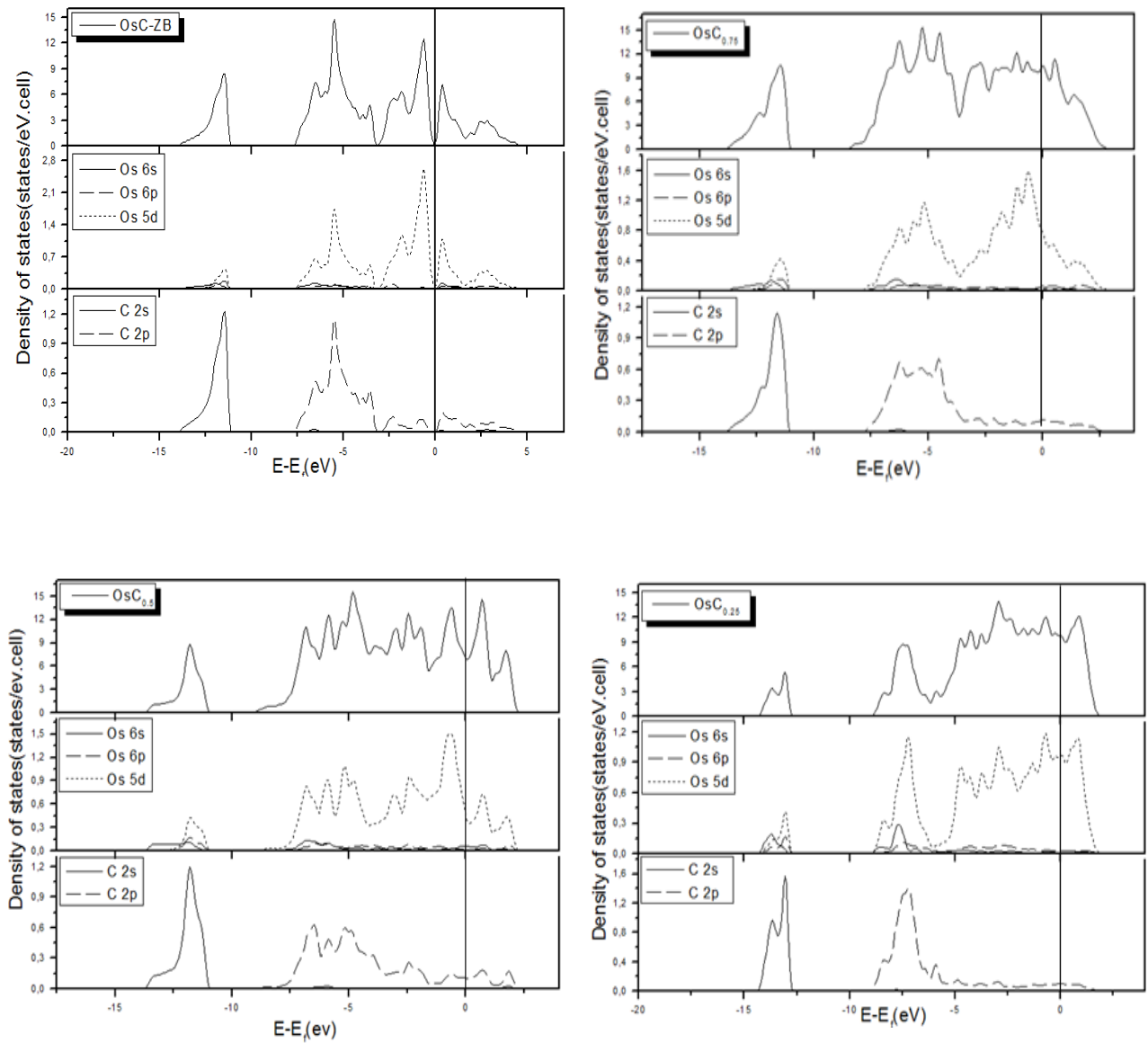
### III.3.2.2. Propriétés électroniques

Les densités d'états électroniques totales et partielles des trois composés d'osmium non stœchiométrique ont été calculées et représentées sur la figure III.3.3. Les DOS montrent un comportement similaire à celui du carbure stœchiométrique OsC (dans la structure ZnS). La différence majeure est l'apparition de nouveaux pics proche du niveau de Fermi dans la région des états non liés et la disparition du pseudo gap. L'origine de ces pics se trouve dans les états vacants, qui sont bien connus dans la théorie des composés non-stœchiométriques [4, 67, 68].

Pour la composition OsC<sub>0.5</sub>, le niveau de Fermi coïncide avec un minimum de la DOS, ce qui explique la stabilité de cette phase comparativement aux autres (voir tableau III.3.4).

**Tableau III.3.4** DOS totale au niveau de Fermi  $N(E_F)$  en état/eV pour les compositions : OsC<sub>0.25</sub>, OsC<sub>0.5</sub> et OsC<sub>0.75</sub>.

structure	OsC <sub>0.25</sub>	OsC <sub>0.5</sub>	OsC <sub>0.75</sub>
$N(E_F)$	1.947	1.141	1.475



**Figure III.3.3.** Densités d'états électroniques totales et partielles pour : OsC-ZB, OsC<sub>0.75</sub>, OsC<sub>0.5</sub> et OsC<sub>0.25</sub>, respectivement de gauche vers la droite et de haut vers le bas.

### III.3.3. Etude du carbure Os<sub>3</sub>C et l'effet d'insertion du Mn sur sa stabilité

Alors que plusieurs travaux théoriques ont été consacrés à l'étude du mono-carbure d'osmium OsC, la structure, la stabilité et les propriétés structurales et électroniques des carbures complexes d'osmium ont reçu moins d'attention. Des calculs Abinitio des propriétés structurales et mécaniques du semi carbure Os<sub>2</sub>C ont été mené par E.A. Juarez-Arellano et ses collègues [69]. Les résultats montrent que la phase Os<sub>2</sub>C est plus stable que l'OsC dans les deux structures WC et NiAs. Par ailleurs, la stabilité, les propriétés électroniques et



mécaniques de l'OsC<sub>2</sub> dans différentes structures ont été analysées [70]. Récemment, X. P. Du et Y. X. Wang [71] ont étudié des carbures d'osmium dans différentes stœchiométries, notamment OsC, Os<sub>2</sub>C<sub>3</sub> et OsC<sub>2</sub>. Néanmoins, toutes les phases étudiées étaient thermodynamiquement instables avec des énergies de formation positives.

Dans notre travail, nous examinons un nouveau matériau hypothétique Os<sub>3</sub>C, et l'effet d'insertion des éléments magnétique, en particulier le manganèse (Mn) sur la stabilité de ce dernier en simulant l'alliage Os<sub>3</sub>Mn<sub>x</sub>C.

### Détaille de calculs

Le composé Os<sub>3</sub>C, s'il cristallisait, aurait probablement la structure cubique anti-ReO<sub>3</sub> avec un groupe spatial Pm3m. Les atomes d'osmium occupent les positions 3d (0.5, 0, 0) et les atomes de carbone se placent en 1a (0, 0, 0).

Afin de simuler l'alliage Os<sub>3</sub>Mn<sub>x</sub>C, il est indispensable de faire usage de la technique de la supercellule. Nous avons utilisé une super cellule de 16 atomes constituée de quatre cubes de la cellule unitaire : Os<sub>12</sub>C<sub>4</sub>, et nous avons choisi d'effectuer nos calculs avec une grille de (12x6x6). Les atomes de Mn sont insérés en positions interstitielles au centre des cubes. Ceci permet d'examiner des concentrations pour x = 0, 0.25, 0.5 et 0.75. La polarisation du spin est prise en considération.

### Propriétés structurales

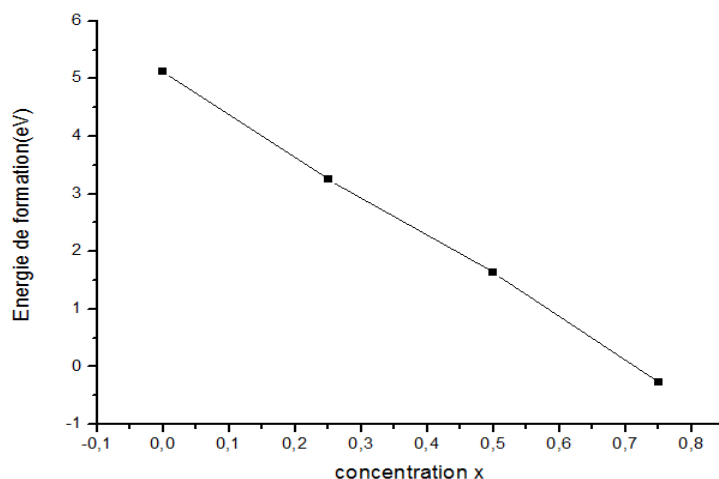
L'optimisation structurale des quatre phases s'effectue en minimisant l'énergie totale en fonction de volume V. Le module de compression à l'équilibre est évalué en ajustant la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue en fin de cycle à l'équation de Murnaghan. Les résultats des paramètres de maille, des modules de compression et des énergies de formation sont regroupés dans le tableau (III.3.5).

**Tableau III.3.5.** Les valeurs des paramètres de maille (a) en Å, modules de compression (B) en GPa et énergies de formation (E<sub>form</sub>) en eV pour Os<sub>3</sub>C, Os<sub>3</sub>Mn<sub>0.25</sub>C, Os<sub>3</sub>Mn<sub>0.5</sub>C et Os<sub>3</sub>Mn<sub>0.75</sub>C.

Phase/paramètre	Os <sub>3</sub> C	Os <sub>3</sub> Mn <sub>0.25</sub> C	Os <sub>3</sub> Mn <sub>0.5</sub> C	Os <sub>3</sub> Mn <sub>0.75</sub> C
A	4.00	4.009	4.008	4.030
B	252.32	269.36	286.4	298.01
E <sub>form</sub>	5.123	3.245	1.638	-0.267

On constate d'après les résultats trouvés que le module de compression augmente relativement en augmentant la concentration du manganèse.

Dans le but de vérifier la stabilité énergétique, nous avons représenté sur la figure (III.3.4) la variation de l'énergie de formation du composé  $\text{Os}_3\text{Mn}_x\text{C}$  en fonction de la concentration. Nous remarquons que le complexe  $\text{Os}_3\text{C}$  est instable. Ce qui est important à noter c'est que l'insertion des atomes de Mn améliore la stabilité progressivement. En effet, la stabilité thermodynamique est atteinte pour une concentration  $x = 0.75$ .



**Figure III.3.4.** Variation de l'énergie de formation en fonction de la concentration du dopant magnétique pour le composé  $\text{Os}_3\text{Mn}_x\text{C}$ .

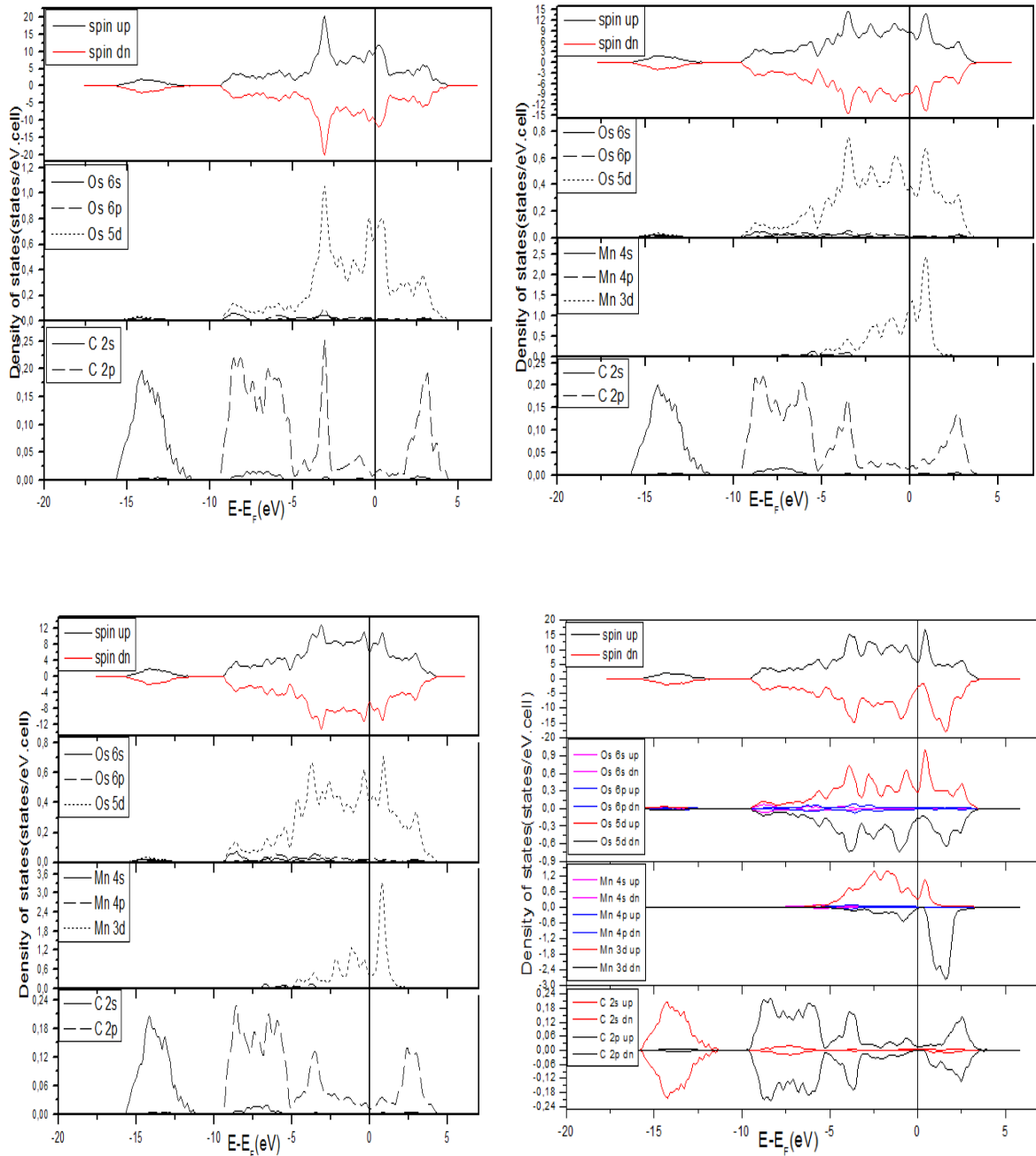
### Propriétés électroniques

Les densités d'états électroniques totales et partielles polarisées de l' $\text{Os}_3\text{Mn}_x\text{C}$ , sont illustrées entre -20 et 7eV sur la figure (III.3.5). Le niveau de Fermi est pris comme référence des énergies.

Pour le carbure  $\text{Os}_3\text{C}$ , le bas de la BV, c'est-à-dire entre -9 et -5 eV, est marqué par un recouvrement des états  $2p$  du carbone avec les états  $5d$  d'osmium formant ainsi les états liés. Les états anti-liés s'étalent de -5eV jusqu'à 5 eV au dessus du niveau de Fermi.

L'inspection visuelle des densités d'états des composés  $\text{Os}_3\text{Mn}_{0,25}\text{C}$  et  $\text{Os}_3\text{Mn}_{0,5}\text{C}$  montre des tendances similaires à celle discutées dans le complexe  $\text{Os}_3\text{C}$  pur. Dans ce cas les pics de DOS montrent une allure plus intense dans l'intervalle énergétique entre [-5, 5 eV]. Ceci est dû à l'insertion des atomes de Mn.

Fait important, nous pouvons voir qu'il y a une symétrie entre la densité d'états up et down impliquant un moment magnétique nul malgré la présence de l'élément magnétique.



**Figure III.3.5.** Densités d'états électroniques totales et partielles pour:  $\text{Os}_3\text{C}$ ,  $\text{OsMn}_{0.25}\text{C}$ ,  $\text{OsMn}_{0.5}\text{C}$  et  $\text{OsMn}_{0.75}\text{C}$ , dans cet ordre de gauche vers la droite et de haut vers le bas.

En revanche, la densité d'états électroniques du complexe  $\text{Os}_3\text{Mn}_{0.75}\text{C}$  est asymétrique (i.e. la différence entre les densités des états up et down n'est plus nulle). Il est bien clair que les états apparus dans la région anti-liante sont majoritairement engendrés par l'atome de manganèse, une contribution des atomes de carbone négligeable. Les atomes d'osmium, contribuent de manière collective nettement supérieure comparés aux atomes de carbone. Le moment magnétique calculé pour la supercellule est de  $6.28\mu_B$ . La majeure partie est concentrée sur les atomes de Mn, et le reste est distribué sur les atomes d'osmium et les

atomes de carbone portent un moment magnétique presque négligeable. Le tableau III.3.6 présente les valeurs des moments magnétiques sur tous les sites atomiques non équivalents de la supercellule.

**Tableau III.3.6.** valeurs du moment magnétique total et sur les sites atomiques dans le composé  $\text{Os}_3\text{Mn}_{0.75}\text{C}$ .

$M_{\text{total}} (\mu_B)$	6.28	$M_{\text{Os}(7)} (\mu_B)$	-0.285
$M_{\text{Mn}(1)} (\mu_B)$	3.034	$M_{\text{Os}(8)} (\mu_B)$	-0.285
$M_{\text{Mn}(2)} (\mu_B)$	3.109	$M_{\text{Os}(9)} (\mu_B)$	-0.251
$M_{\text{Mn}(3)} (\mu_B)$	3.073	$M_{\text{Os}(10)} (\mu_B)$	-0.246
$M_{\text{Os}(1)} (\mu_B)$	-0.231	$M_{\text{Os}(11)} (\mu_B)$	-0.246
$M_{\text{Os}(2)} (\mu_B)$	-0.280	$M_{\text{Os}(12)} (\mu_B)$	-0.251
$M_{\text{Os}(3)} (\mu_B)$	-0.231	$M_{\text{C}(1)} (\mu_B)$	0.032
$M_{\text{Os}(4)} (\mu_B)$	-0.280	$M_{\text{C}(2)} (\mu_B)$	0.032
$M_{\text{Os}(5)} (\mu_B)$	-0.241	$M_{\text{C}(3)} (\mu_B)$	0.032
$M_{\text{Os}(6)} (\mu_B)$	-0.241	$M_{\text{C}(4)} (\mu_B)$	0.032

## Conclusion

Dans cette partie, des carbures à base d'osmium ont été étudiés dans le cadre théorique de la DFT. Les calculs d'optimisation géométrique sur les structures WC, orthorhombique  $\text{Pnm}2_1$ , NiAs-B8, NaCl-B1, CsCl-B2 et ZnS-B3 du mono-carbure d'osmium montrent que la phase ZnS est la plus stable énergétiquement. L'analyse des énergies de formation montre que toutes les phases étudiées sont thermodynamiquement instable. L'examen des structure électronique nous a permis de discerner l'existence de deux facteurs qui contribuent principalement à la stabilité de ce composé: (i) l'hybridation entre les états d du métal et les états 2p du carbone dans la région des états liés et (ii) l'affaiblissement de la liaison entre les atomes d'osmium dans la région des états non liés.

Par ailleurs, l'étude du carbure non stœchiométrique  $\text{OsC}_x$  montre que la phase  $\text{OsC}_{0.5}$  est plus cohésive que la phase stœchiométrique  $\text{OsC}$ . Les DOS montrent un comportement similaire à celui du carbure stœchiométrique  $\text{OsC}$ . L'apparition des nouveaux pics proche du niveau de Fermi participe à la stabilité de ce polymorphe.

Nous avons présenté par la suite une étude des effets de l'insertion d'impureté de manganèse sur la stabilité et la structure électronique du complexe  $\text{Os}_3\text{C}$  en tenant compte de la polarisation du spin. L'addition des atomes de Mn améliore progressivement la stabilité avec toutefois une augmentation considérable du module de compression. Les calculs à spin polarisé indiquent un caractère non magnétique du complexe  $\text{Os}_3\text{C}$  pur. De même pour les

composés  $\text{Os}_3\text{Mn}_{0.25}\text{C}$  et  $\text{Os}_3\text{Mn}_{0.5}\text{C}$ . En revanche, la densité d'états électroniques du carbure  $\text{Os}_3\text{Mn}_{0.75}\text{C}$  est asymétrique indiquant un caractère magnétique. Le moment magnétique calculé pour la supercellule est de  $6.28\mu_{\text{B}}$ . La majeure partie est concentrée sur les atomes de Mn, et le reste est distribué sur les atomes d'osmium alors que les atomes de carbone portent un moment magnétique presque négligeable.

**Références**

- [1] H. J. Goldschmidt, *Interstitial Alloys*, Butterworth, London (1967).
- [2] E.K. Storms, *The Refractory Carbides*, Academic, New York (1967).
- [3] L.E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic, New York (1971).
- [4] V.A. Gubanov, A.L. Ivanovskii, V.P. Zhukov, *Electronic Structure of Refractory Carbides and Nitrides*, second ed., Cambridge University Press, Cambridge (1994).
- [5] A.S. Kurlov, A.I. Gusev, *Russ. Chem. Rev.* 75 (2006) 617.
- [6] D.V. Suetin, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, *J. Phys. Chem. Solids* 70 (2009) 64-71.
- [7] D.V. Suetin, I.R. Shein, A.S. Kurlov, A.I. Gusev, A.L. Ivanovskii, *Phys. Solid State* 50 (2008) 1420.
- [8] D.V. Suetin, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, *Russ. Chem. Rev.* 79 (2010) 611-634.
- [9] Y. Li, Y. Gao, B. Xiao, T. Min, Z. Fan, S. Ma, L. Xu, *J. All. Compd.* 502 (2010) 28.
- [10] H. Liu, J. Zhu, Z. Lai, R. Zhao, D. He, *Scr. Materialia* 60 (2009) 949.
- [11] X.R. Wang, M.F. Yan, H.T. Chen, *J. Mater. Sci. Technol.* 25 (2009) 419.
- [12] H. Nowotny, P. Ettmayer, *Journal Institute of Metals* 97 (1969) 180.
- [13] E. Parthé, K. Yvon, *Acta Crystallogr. B* 26 (1970) 153.
- [14] J. Dubois, T. Epicier, C. Esnouf, G. Fantozzi, P. Convert, *Acta Metall.* 36 (1988) 1891.
- [15] T. Epicier, *Crystal-chemistry of transition-metal hemicarbides*, in: R. Freer (Ed.), *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides*, Kluwer (1989) p. 215.
- [16] G. Kresse, J. Furthmuller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15.
- [17] G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
- [18] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 8412.
- [19] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 5390.
- [20] J. H. Xu, T. Oguchi, A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 4186.
- [21] T. Hong, T.J. Watson-Yang, A.J. Freeman, T. Oguchi, J.H. Xu, *Phys. Rev. B* 41(1990) 12462.
- [22] T. Ouahrani, A. Otero-de-la-Roza, A.H. Reshak, R. Khenata, H.I. Faraoun, B. Amrani, M. Mebrouki, V. Luana, *Physica B* 405 (2010) 3658.
- [23] P. Mori-Sanchez, A. Martin Pendas, V. Luana, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 14721.
- [24] L. Lopez-de-la-Torre, B. Winkler, J. Schreuer, K. Knorr, M. Avalos-Borja, *S.S.Com.* 134 (2005) 245–250.
- [25] M. Sahnoun, C. Daul, M. Driz, J. Parlebas, C. Demangeat, *Comp. Mat. Sci.* 33 (2005) 175-183.
- [26] Y. Zhang, J. Li, L. Zhou, S.Xiang, *Solid State Communications* 121 (2002) 411-416.
- [27] A. Zaoui, S. Kacimi, M. Zaoui, B. Bouhafis, *Comp. Mat. Sci.* 44 (2009) 1071-1075.
- [28] A. L. Bowman, T. C. Wallace, J. L. Yarnell, R. G. Wenzel, E. K. Storms, *Acta Crystal.* 19 (1965) 6-9.
- [29] K. Hiraga, M. Hirabayashi, *Journal de Physique* 38(1977) 224-226.
- [30] K. Frisk, A. Fernandez Guillermet, *J. Alloy. Comp.* 238 (1996) 167-179.
- [31] M. Desmaison-Brut, N. Alexandre, J. Desmaison, *J. Eur. Ceram. Soc.* 17 (1997) 1325-1334.
- [32] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals, Their Representation by Tensors and Matrices*, Oxford Univ. Press, Oxford, USA (1985).

- [33] S. Bhagavantam, *Crystal symmetry and physical properties* (Academic Press), London, New York (1996).
- [34] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford: Clarendon, Oxford, UK) (1954).
- [35] Y. Le Page and P. Saxe, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 174103.
- [36] Y. Le Page and P. Saxe, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 104104.
- [37] M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 2493.
- [38] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, et al. *Phys. Rev. B* 41 (1990) 10311.
- [39] F. Jona and P. M. Marcus, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 094113.
- [40] L. Fast and J. M. Wills, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 17431.
- [41] M. Catti, *Acta Crystallogr. A* 41 (1985) 494.
- [42] M. Catti, *Acta Crystallogr. A* 45, (1989) 20.
- [43] M. Born , K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon, Oxford (1956).
- [44] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik* , Leipzig, Teubner (1928).
- [45]reuss
- [46] A. P. Gerk, *J. Mater. Sci.* 12 (1977) 735.
- [47] S.F. Pugh, *Phil. Mag.* 45 (1954) 823.
- [48] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, *Annu. Rev. Mater. Res.* 31 (2001) 1.
- [49] Y. Liang, Z. Fang, *J. Phys. Condens. Matter* 18 (2006) 8749.
- [50] H. Cynn, J.E. Klepeis, C.S. Yoo, D.A. Young, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 135701.
- [51] J.J. Gilman, R.W. Cumberland, R.B. Kaner, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 24 (2006) 1-5.
- [52] V.V. Brazhkin, A.G. Lyapin, L.J. Hemley, *Philos. Mag. A* 82 (2002) 231-253.
- [53] F. Ocellli, P. Loubeyre, R.L. Toullec, *Nature Mat.* 2 (2003) 151.
- [54] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- [55] Kempter, C. P.; Nadler, M. R. *J Chem Phys*, 33(1960) 1580.
- [56] M. Zemzemi, M. Hebbache, *Inter. J. of Refractory Metals & Hard Materials* 26 (2008) 61-67.
- [57] M. Zhang, M. Wang, T. Cui, Y. Ma, Y. Niu, G. Zou, *J. Phy. Chem. Sol.* 69 (2008) 2096-2102.
- [58] Y. Liang, J. Zhao, B. Zhang, *Solid State Communications* 146 (2008) 450-453.
- [59] Y. Li, J. Yue, X. Liu, Y. Ma, T. Cui, G. Zou, *Physics Letters A* 374 (2010) 1880-1884.
- [60] E. Zhao, J. Wang, Z. Wu, *Journal of Computational Chemistry* 31(2010) 2883-2888.
- [61] F. Peng, D. Chen, H. Fu, T. Gao, *physica status solidi (b)* 248 (2011) 1222-1226.
- [62] C. Wang, B. Yu, D. Chen, *Physica B* 404 (2009) 4229-4232.
- [63] C.D. Gelatt Jr., A.R. Williams, V.L. Moruzzi, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 2005.
- [64] A. Pasturel, C. Colinet, P. Hicter, *Physica B+C* 132B (1985) 177.
- [65] J.H. Xu, A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 1927.
- [66] A.R. Williams, C.D. Gelatt Jr., J.W.D. Connolly, V.L. Moruzzi, in: L.H. Bennett, T.B. Massalski, B.C. Giessen (Eds.), *Alloy Phase Diagrams*, North-Holland, New York (1983) p. 17.
- [67] L.E. Ramos, J. Furthmuller, F. Bechstedt, L.M.R. Scolfaro, J. Leite, *J. Phys.: Cond.*

Matt. 14 (2002) 2577.

[68] M.C. Qian, M. Gothelid, B. Johansson, S. Mirbt, Phys. Rev. B 66 (2002) 155326.

[69] E. A. Juarez-Arellano, B. Winkler, A. Friedrich, L. Bayarjargal, V. Milman, J. Yan, S. M. Clark, J. Alloy. Comp. 481 (2009) 577–581.

[70] J. Cai, E. Zhao, Z. Wu, Comp. Mat. Sci. 46 (2009) 1098-1101

[71] X. P. Du, Y. X. Wang, J. Appl. Phys. 107 (2010) 053506.



# *Conclusions générales*

L'objectif de cette thèse a été de présenter une étude théorique au sein de la DFT de différentes classes de carbures complexes de métaux de transition en tenant compte de deux majeurs aspects : i) La compréhension de l'arrangement géométrique ainsi que la stabilité de ces matériaux à l'état fondamental. ii) L'interprétation de la structure électronique de ces phases.

Dans ce contexte nous avons examiné en premier lieu les semi-carbures  $M_2C$  où  $M$  est un métal de transition des colonnes 5 ou 6 du tableau périodique ( $M = V, Nb, Ta, Cr, Mo$  ou  $W$ ). Quatre structures cristallines ont été considérées : la phase désordonnée  $L3$ , la phase  $\zeta$ - $Fe_2N$ , la phase  $\epsilon$ - $Fe_2N$  et la phase  $C6$ . La majorité des phases étudiées sont thermodynamiquement stables, néanmoins la stabilité est reliée au nombre des électrons de valence. Par ailleurs, l'étude comparative entre les trois familles de carbures  $MC$ ,  $M_2C$  et  $M_4C$  ( $M$  étant toujours un élément de la colonne 5 ou 6 du tableau périodique) nous a permis de prévoir d'une part que les carbures  $M_2C$  sont plus stables que les composés  $MC$  et  $M_4C$ , et d'autre part que les éléments de la colonne 5 ont tendance à former des carbures  $MC$  et  $M_4C$  contrairement aux éléments de la colonne 6. Au delà de ces résultats, nous avons examiné la stabilité du mono-carbure d'osmium  $OsC$  ainsi que du carbure non stœchiométrique  $OsC_x$ . Les calculs montrent que la phase  $OsC_{0.5}$  est plus cohésive que la phase stœchiométrique  $OsC$ . Finalement, une étude des effets de l'insertion de manganèse sur la stabilité et la structure électronique du complexe  $Os_3C$  en tenant compte de la polarisation du spin a fait l'objet de notre travail dans la dernière partie. Il s'est avéré que l'addition des atomes de Manganèse améliore progressivement la stabilité avec en même temps une augmentation considérable du module de compression. Nous avons constaté également l'apparition d'un moment magnétique pour la phase  $Os_3Mn_{0.75}C$ .

L'examen des structures électroniques de différents carbures montre que les liaisons chimiques, dans ces matériaux mettent en jeu les électrons  $d$  de la couche externe des métaux et les électrons  $2p$  du carbone. Le caractère covalent prédomine dans les liaisons métal- metalloïde avec toutefois un léger aspect ionique. L'origine de ce

## *Conclusions générales*

---

caractère ionique est un transfert de charge du métal vers le carbone. En revanche, les liaisons métal- métal possèdent un caractère métallique bien marqué. Il est important de signaler que l'interaction métal-carbone liante est dominante et par suite responsable en partie de la stabilisation des systèmes étudiés.

## Résumé

Les carbures de métaux de transition jouent un rôle important aussi bien dans le domaine des alliages métalliques que dans celui des céramiques, faisant ainsi l'objet de d'un très grand nombre de travaux relatifs entre autre à leur cristalochimie, leurs défauts de structure, et leur stabilité. Alors que la plupart des mono-carbures sont largement étudiés dans la littérature, il existe relativement peu de travaux consacrés à l'étude des carbures complexes. Cette thèse présente une étude par simulation abinitio au sein de la DFT de deux classes de carbures : d'une part ceux des phases binaires MC, M<sub>2</sub>C et M<sub>4</sub>C (où M=V, Nb, Ta, Cr, Mo et W), et d'autre part ceux des composés à base d'osmium. Nous proposons d'examiner les propriétés structurales et les énergies de formation comme indicateurs de la stabilité, et d'étudier par la suite les structures électroniques pour clarifier la modification des liaisons chimiques responsables de la formation de ces phases.

## Abstract

Transition metal carbides play a significant role as well in the domain of metal alloys and in that of ceramics, thus being the subject of great number of works in relation to their crystal-chemistry, their defect structure, and their stability. Whereas the majority of mono-carbides are largely studied in the literature, there exists relatively few works devoted to the study of complex carbides. This thesis presents an abinitio simulation within DFT of two classes of carbides: binary phases MC, M<sub>2</sub>C and M<sub>4</sub>C (where M=V, Nb, Ta, Cr, Mo or W), and osmium based compounds. We propose to examine the structural properties and formation energies as indicators of stability, and thereafter to study the electronic structures to clarify the modification of the chemical bonding responsible of the formation of these phases.

# *Annexe*

L'élaboration des concepts d'analyse topologique développés par Bader [1] et par Silvi et Savin [2] repose essentiellement sur la recherche d'un moyen de caractériser d'une façon rigoureuse les liaisons ou les paires électroniques non liantes dans les molécules et les solides.

L'introduction de la notion de liaison chimique a pour origine les travaux de Lewis [3]. La théorie de la valence de Lewis est basée sur le postulat que le pair d'électrons constitue l'acteur principal de la liaison chimique. Le principe d'exclusion de Pauli a permis, une dizaine d'années plus tard, de rationaliser l'existence d'un appariement des électrons au sein d'une liaison. L'avènement de la mécanique quantique en 1927 a ensuite fourni des preuves formelles de l'existence des liaisons sur la base des approches de type orbitales moléculaires (OM) ou de type « Valence Bond » (VB). Ces approches ont par la suite été modifiées de façon à élaborer une théorie prédictive en matière de réactivité, i.e. règles de Woodward-Haffmann et théorie des Orbitales Frontières. Cependant, ces diverses procédures étaient dépendante de la méthode de calcul utilisée dans la mesure où elles étaient basées sur les différentes approximations réalisées pour calculer la fonction d'onde approchée, par exemple en développant les orbitales moléculaires sur une base d'orbitales atomiques. Une approche plus rigoureuse consistait de ce fait à rechercher cette information directement sur la base de la distribution de la densité électronique dans l'espace, qui doit permettre de rendre compte de manière directe et cartographique des effets de liaison chimique. La théorie des loges de Daudel [4] a constitué l'une des premières tentatives de partition de l'espace en volumes maximisant la probabilité d'y trouver un nombre donné d'électrons. Cependant, cette première approche s'est heurtée à la difficulté de déterminer les frontières de ces volumes. Bader [1] à par la suite proposé une procédure de partition de l'espace relativement satisfaisant, basée sur le gradient de la densité électronique  $\nabla\rho(\vec{r})$ . Dans cette méthodologie appelée « Atoms in molécules » (AIM), l'identification des régions de l'espace caractérisées par un gradient de la densité électroniques nul ( $\nabla\rho(\vec{r})=0$ ) permet la construction des surfaces appelées « surfaces de flux nul » qui partagent l'espace en bassins atomiques. Au sein de ce formalisme, le laplacien de la densité électronique,  $\nabla^2\rho(\vec{r})$ , traduisant l'accumulation ou la déplétion de densité de charge locale, est par ailleurs utilisé pour extraire des informations importantes concernant la liaison chimique et la réactivité atomique. Silvi et Savin [2] ont ensuite défini une fonction dérivant de la fonction de localisation électronique proposée par Becke et Edgecombe [5]. Cette fonction, baptisée « ELF » (Electron

Localisation Function), tient compte explicitement de la nature fermionique des électrons et mesure l'influence de la répulsion de Pauli sur le comportement des électrons. Elle permet ainsi de déterminer le degré d'appariement des électrons et de localiser les régions de l'espace qui sont dominées par un comportement de paire électronique.

L'étude de la topologie des champs scalaires construits à partir de la fonction d'onde, tels que la densité électronique  $\rho(\bar{r})$  ou la fonction ELF, notée  $\eta(\bar{r})$ , a ainsi permis d'atteindre l'objectif longuement recherché d'une caractérisation des phénomènes de liaison chimique au moyen de calculs quantiques indépendants de la méthode utilisée pour déterminer  $\rho(\bar{r})$ . La notion d'analyse topologique est essentiellement reliée à celle de vecteurs gradients des champs scalaires  $\nabla\rho(\bar{r})$  et  $\nabla\eta(\bar{r})$ . Chaque ligne des vecteurs gradients de ces champs débute ou se termine en un point critique du champ scalaire, i.e. en un point où son gradient est nul. La section suivante fournit un aperçu des potentialités offertes par l'approche topologique AIM.

### La théorie « Atoms in Molécules »

La densité de charge,  $\rho(\bar{r})$ , est une quantité physique qui possède une valeur finie en chaque point de l'espace. Il s'agit d'un champ scalaire défini dans l'espace tridimensionnel. Les propriétés topologiques d'un tel champ scalaire sont caractérisées en termes de nombre et de catégorie de ses points critiques. Les points critiques correspondent à des points stationnaires du vecteur gradient du champ associé à la densité de charge, i.e.  $\nabla\rho(\bar{r}_c) = 0$ . Un point critique est caractérisé par deux grandeurs : son rang  $w$ , et sa signature  $\sigma$ , i.e. il est défini par le couple  $(w, \sigma)$ .

Le rang d'un point critique est égal au nombre de valeurs propres non nulles de la matrice Hessienne de  $\rho(\bar{r}_c)$  ( $\nabla^2\rho(\bar{r}_c)$ ), i.e. au nombre de courbures non nulles  $\rho(\bar{r})$  au point critique. La signature correspond à la somme algébrique des signes des valeurs propres, i.e. des signes des courbures de  $\rho(\bar{r})$  au point critique.

Les trois valeurs propres principales de la matrice Hessienne de  $\rho(\bar{r}_c)$ ,  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  caractérisent les courbures le long des trois directions orthogonales mutuelles au niveau du point critique.

A quelques très rares exceptions près, les points critiques des distributions de charge des molécules ou solides ayant des configurations nucléaires géométriques stables sur le plan énergétique ou étant proches de ces configurations stables sont tous de rang trois.

Dans l'espace tridimensionnel, quatre catégories de point critiques de rang trois non-dégénérés peuvent exister :

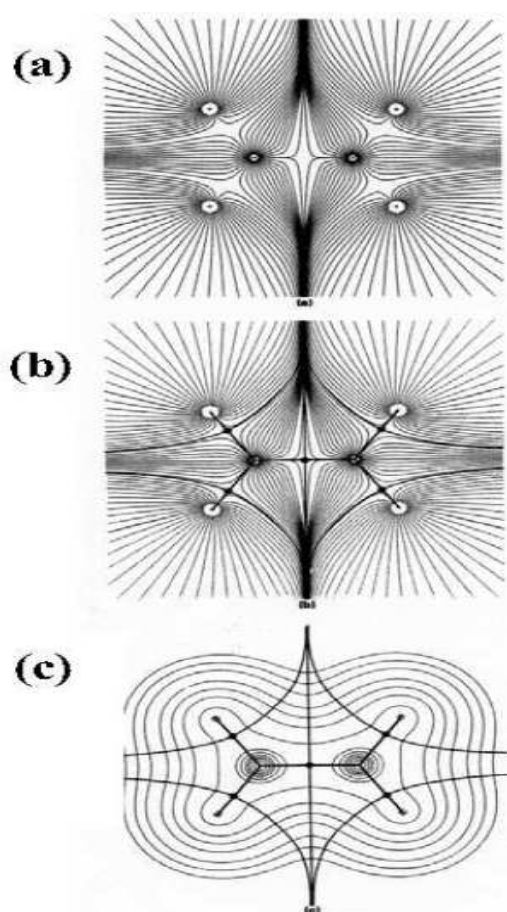
- i)  $(w, \sigma) = (3, -3)$  : toutes les courbures sont négatives et  $\rho(\vec{r})$  est un maximum local en  $\vec{r}_c$  → le point critique correspond à un maximum local de  $\rho(\vec{r})$  au point  $\vec{r}_c$  ;
- ii)  $(w, \sigma) = (3, +3)$  : toutes les courbures sont positives et  $\rho(\vec{r})$  est un minimum local en  $\vec{r}_c$  → le point critique correspond à un minimum local de  $\rho(\vec{r})$  au point  $\vec{r}_c$  ;
- iii)  $(w, \sigma) = (3, -1)$  : deux courbures sont négatives et  $\rho(\vec{r})$  est un maximum local en  $\vec{r}_c$  dans le plan défini par les axes correspondant à ces deux courbures ;  $\rho(\vec{r})$  est un minimum en  $\vec{r}_c$  le long du troisième axe qui est perpendiculaire à ce plan → le point critique correspond à une première catégorie de point selle de  $\rho(\vec{r})$  au point  $\vec{r}_c$  ;
- iv)  $(w, \sigma) = (3, +1)$  : deux courbures sont positives et  $\rho(\vec{r})$  est un minimum local en  $\vec{r}_c$  dans le plan défini par les axes correspondant à ces deux courbures ;  $\rho(\vec{r})$  est un maximum en  $\vec{r}_c$  le long du troisième axe qui est perpendiculaire à ce plan → le point critique correspond à une deuxième catégorie de points selle de  $\rho(\vec{r})$  au point  $\vec{r}_c$  .

Du point de vue topologique, un point critique  $(3, -3)$ , qui correspond à un maximum local, est un attracteur tridimensionnel du champ et le lieu géométrique de tous les points dont les lignes de gradient du champ se terminent en ce site définit le bassin d'attraction du point critique. Les attracteurs tridimensionnels de la densité électronique sont usuellement situés sur des positions nucléaires et leurs bassins sont ainsi fréquemment appelés bassins atomiques, notés  $\Omega^p$  (figure 1a). Les noyaux agissent en effet comme des attracteurs ponctuels de la densité électronique. Cela signifie que les électrons sont distribués à travers l'espace en conséquence du champ attractif exercé par les noyaux. Cependant, il se peut qu'exceptionnellement, des attracteurs  $(3, -3)$  non associés à un noyau existent [1, 6]. Ils sont appelés maxima non nucléaires. Dans le cas le plus général d'attracteurs correspondant à des



positions nucléaires, deux bassins atomiques voisins,  $\Omega_a^\rho$  et  $\Omega_b^\rho$ , sont nécessairement séparés par une surface interatomique,  $S_{ab}^\rho$ , caractérisée par un flux local nul du vecteur gradient de la densité. Ces surfaces sont ainsi dites « surfaces de flux nul » et sont définies par l'équation :  $\nabla\rho(\vec{r}_s) \cdot n_{ab}^\rho(\vec{r}_s) = 0 \quad \forall r \in S_{ab}^\rho(\vec{r}_s)$  dans laquelle  $n_{ab}^\rho(\vec{r}_s)$  représente un vecteur unitaire normal à la surface en  $\vec{r}_s$ .

Chaque autre point critique du champ est situé sur ces surfaces interatomiques et chaque fois que deux bassins atomiques partagent une portion de séparatrice, un point de selle critique (3, -1) apparaît dans cette surface séparatrice signalant la présence d'une liaison chimique entre les deux bassins. Ces points sont par conséquent appelés points critiques de liaison (figure 1b). Deux lignes de gradient et de champ uniques débutent en ces points et se terminent sur les deux noyaux liés (figure 1b et 2). L'union de ces deux lignes est appelée chemin de liaison.



**Fig.1.** Cartes du vecteur gradient de la densité électronique dans le plan comportant les noyaux de la molécule d'éthylène. Chaque ligne représente une trajectoire de  $\nabla\rho(\vec{r})$  :

- (a) seules les trajectoires se terminant au niveau des noyaux (représentés par des cercles blancs) sont représentées. Les jeux de trajectoires qui se terminent en un noyau donné définissent le bassin ou l'attracteur de la densité électronique.
- (b) les trajectoires se terminant et débutant sur les points critiques de liaison ont été ajoutées aux trajectoires visualisées sur la figure (a). les points critiques de liaison sont représentés par un cercle noir. les chemins de liaison qui correspondent aux chemins de gradient débutant sur les points critique de liaison sont représentés par des lignes larges.
- (c) Schéma représentant une superposition d'une carte de contour de la densité électronique et des trajectoires associées aux points critiques de liaison. Ces trajectoires définissent les enveloppes atomiques d'après Bader [1].

Ainsi, les différentes catégories de points critiques peuvent être couramment qualifiées de points critiques de noyaux, de liaisons, de cycles et de cages dans les systèmes à plusieurs noyaux et plusieurs électrons

(3, -3) : point critique du noyau (i.e. position nucléaire).

(3, -1) : point critique de liaison.

(3, +1) : point critique de cycle.

(3, +3) : point critique de cage.

En dehors des points critiques qui existent dans toute catégorie de molécules ou de solides (i.e. points critiques de noyaux et de liaisons), les points critiques de cycles et de cages sont explicitement liés aux aspects géométriques des molécules ou solides considérés. Les points critiques de cycle sont présents notamment lorsqu'une molécule se présente sous la forme d'un cycle étant donné qu'il a été démontré qu'un « cercle » de liaisons génère un point critique « de cercle » situé entre les noyaux formant « le cercle ». Les points critiques de cage n'existent que lorsqu'au moins deux cycles non-coplanaires sont présents : ces cycles forment une cavité dans laquelle se situe un point critique « de cage ».

Toutes ces catégories de points critiques sont présentes dans les molécules et les cristaux, leurs positions étant restreintes par le groupe d'espace et leur catégorie et leur nombre remplissant la relation de Poincare- Hopf- Morse [1] :

$n-b+r-c=1$  relation de Poincare- Hopf valable pour le cas des molécules.

$n-b+r-c=0$  relation de Morse correspondant au cas des réseaux cristallins.

Avec:  $n \geq 1, b \geq 3, r \geq 3$  et  $c \geq 1$

Dans laquelle  $n, b, r$  et  $c$  représentent respectivement le nombre de points critiques de noyaux, de liaisons, de cycles et de cages.

Un aspect important de la théorie topologique concerne la distribution spatiale du Laplacien de la densité électronique,  $\nabla^2 \rho(\vec{r})$ , caractérisant la concentration et la déplétion d'électrons en chaque point d'un système. Le laplacien correspond à la trace de la matrice Hessienne de  $\rho(\vec{r})$  diagonalisée, i.e.  $\nabla^2 \rho(\vec{r}) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$ . Le signe du Laplacien est particulièrement intéressant sur le plan du concept de la liaison chimique : il dépend de la relation entre les principales courbures de la densité électronique en  $\vec{r}$  et de ce fait reflète la nature des interactions atomiques. Les valeurs propres négatives,  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  au niveau du point critique de liaison correspondent aux directions normales aux chemins de liaison et mesurent le degré de contraction de la densité électronique vers ce point tandis que la valeur propre  $\lambda_3$  reliée à une direction parallèle au chemin de liaison, est positive et mesure le degré de contraction de la

densité électronique vers chacun des noyaux liés. Dans le domaine de l'étude du signe du Laplacien de la densité électronique, la discussion topologique utilise toujours la quantité  $-\nabla^2\rho(\bar{r})$ . Les régions caractérisées par une accumulation de densité de charge, pour lesquelles  $\nabla^2\rho(\bar{r}) < 0$ , correspondent ainsi à des maxima locaux de  $-\nabla^2\rho(\bar{r})$ . À l'inverse, les régions pour lesquelles  $\nabla^2\rho(\bar{r}) > 0$  reflètent des minima locaux de  $-\nabla^2\rho(\bar{r})$ . La délimitation de ces différents domaines fournit une cartographie de la structure de couche. Une sphère uniforme de concentration de charge présente dans la couche de valence d'un atome libre est distordue par la liaison chimique pour former des maxima et des minima locaux. Plusieurs études réalisées sur différentes molécules ont démontré que le nombre et le positionnement relatif des maxima locaux de  $-\nabla^2\rho(\bar{r})$  dans la couche de valence est en accord avec les domaines de localisation électronique décrits dans la théorie VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) [7].

En outre, la valeur du Laplacien aux points critiques de liaison fournit une information précise sur la nature de la liaison chimique : une valeur positive et une faible densité de charge sont caractéristiques d'une interaction à couche fermée (liaison ionique ou liaison hydrogène ou interaction de Van der Waals) tandis qu'une valeur faible ou négative de  $\nabla^2\rho(\bar{r})$  et une densité de charge relativement importante sont indicatrices d'une liaison covalente [8]. Dans une liaison métallique,  $\nabla^2\rho(\bar{r})$  possède une valeur positive, comme dans le cas d'une liaison ionique, mais en revanche toutes les composantes de courbures au niveau du point critique de liaison présentent une amplitude relativement faible.

Par ailleurs, le Laplacien de la densité électronique,  $\nabla^2\rho(\bar{r})$ , peut être utilisé pour évaluer la réactivité atomique en termes d'acido-basicité selon la théorie de Lewis. Une concentration de charge ( $\nabla^2\rho(\bar{r}) < 0$ ) non liée est une base de Lewis, constituant un centre nucléophile, tandis qu'un point critique de cycle, dans la mesure où il définit le site le moins concentré en charge, est un acide de Lewis, correspondant à un centre électrophile.

D'autre part, le rapport entre les courbures parallèle et perpendiculaire au chemin de liaison en un point critique de liaison,  $\lambda_3 / \lambda_1$ , constitue une mesure de la directivité de la liaison. Un rapport proche de zéro indique une forte directivité de la liaison.

Par ailleurs, les surfaces séparatrices, représentant les zones de frontière entre les différents atomes constituant une molécule ou un solide, permettent de partager l'espace physique en

régions de non recouvrement qui correspondent aux bassins attracteurs. Dans la mesure où ces zones de non recouvrement comportent en général un seul atome, l'existence de telles surfaces conduit à la délimitation des surfaces atomiques qui sont définies par la limite de chaque bassin atomique. La délimitation des surfaces atomiques apportées par cette théorie permet de donner accès à la charge atomique à partir de l'intégration de la densité de charge sur l'ensemble du volume correspondant au bassin atomique.

### **Références**

- [1] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford (1990).
- [2] B. Silvi, A. Savin, *Nature* 371 (1994) 683.
- [3] G. N. Lewis, *Valence and the structure of Atoms in Molecules*, Dover, New York (1966).
- [4] R. Daudel, *Quantum Theory of the Chemical Bond*, Reidel, Dordrecht (1974).
- [5] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J.Chem.Phys.*92 (1991) 5397.
- [6] R.F.W. Bader, T.T. Nguyen-Dang, Y.Tal, *Rep. Prog. Phys.* 44 (1982) 893.
- [7] R.J. Gillespie, I. Hargittai, *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyn and Bacon, Boston, MA(1991).
- [8] R. Bader, H. Essen, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 1943.

## Résumé

Les carbures de métaux de transition jouent un rôle important aussi bien dans le domaine des alliages métalliques que dans celui des céramiques, faisant ainsi l'objet de d'un très grand nombre de travaux relatives entre autre à leur cristallographie, leurs défauts de structure, leur et leur stabilité. Alors que la plupart des mono-carbures sont largement étudiés dans la littérature, il existe relativement peu de travaux consacrés à l'étude des carbures complexes. Cette thèse présente une étude modélisatrice au sein de la DFT de deux classes de carbures : d'une part ceux des phases binaires MC, M<sub>2</sub>C et M<sub>4</sub>C (ou M=V, Nb, Ta, Cr, Mo et W), d'autre part ceux des composés à base d'osmium. Nous proposons d'examiner les propriétés structurales et les énergies de formation comme indicateurs de la stabilité, et d'étudier par la suite les structures électroniques pour clarifier la modification des liaisons chimiques responsables de la formation de ces phases.

**Mots clés :** Calculs Ab initio, carbures des métaux de transition, stabilité et structure électronique.

## Abstract

Transition metal carbides play a significant role as well in the domain of metal alloys as in that of ceramics, thus being the subject of a great number of works relating to their crystallography, their defects of structure, and their stability. Whereas the majority of mono-carbides are largely studied in the literature, there exists relatively little of work devoted to the study of complex carbides. This thesis presents a modeling study within DFT of two classes of carbide: on the one hand those of the binary phases MC, M<sub>2</sub>C and M<sub>4</sub>C (or M=V, Nb, Ta, Cr, Mo and W), those of based osmium compounds, on the other hand. We propose to examine the structural properties and formation energies as indicators of stability, and thereafter to study the electronic structures to clarify the modification of the chemical bonding responsible to the formation of these phases.

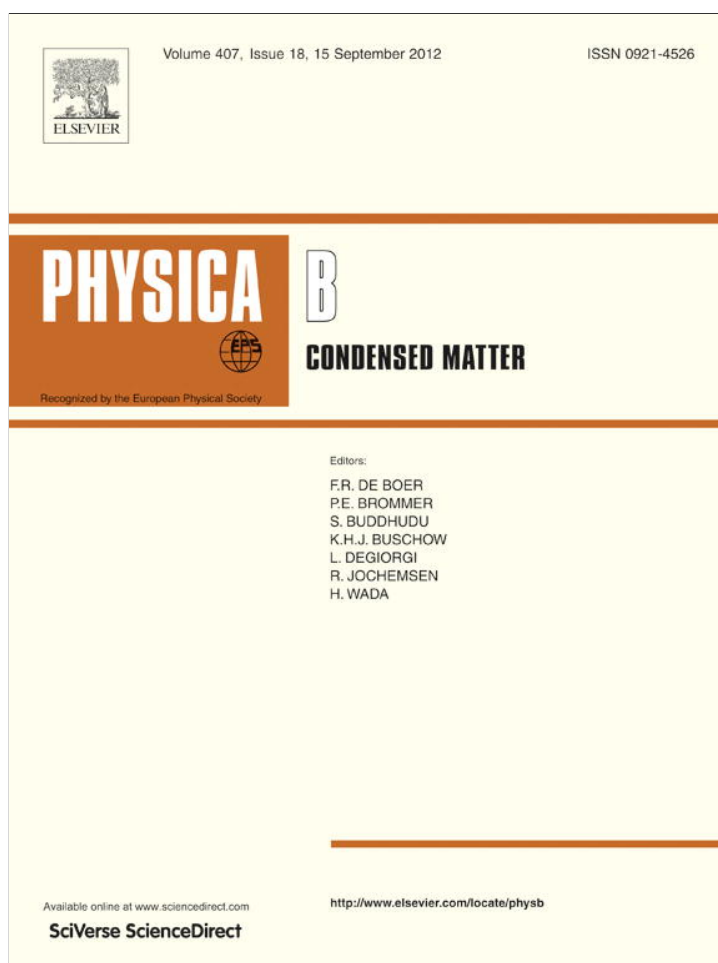
**Keywords:** Ab initio calculations, transition metal carbides, stability and electronic structure.

## ملخص

تلعب كبريتات المعادن الانتقالية دورا هاما في مجال المركبات الانتقالية و كذا السيراميك مشكلة بذلك موضوع كثير من الابحاث المتعلقة ببنيته البلوركيمايية شوايب البنية و استقرارها. بينما تناولت الكثير من الدراسات الكبريتات البسيطة يوجد القليل من الاعمال المتعلقة بالكبريتات المركبة. هذا البحث هو دراسة في اطار نظرية *DFT* لقسمين من الكبريتات من جهة المركبات الثنائية ( $MC, M_2C, M_4C$  ( $M = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ ) ومن جهة اخرى المركبات المبنية على اساس الاسميوم. نفتح دراسة الخواص البنيوية و طاقة التشكل كمؤشر عن الاستقرار وكذلك دراسة الخواص الالكترونية لتبيان التغيرات الحاصلة على مستوى الروابط الكيمايية المسؤولة عن تشكل هذه المركبات.

**الكلمات المفتاح :** حساب Ab initio , كبريتات المعادن الانتقالية , الاستقرار و البنية الالكترونية.

Provided for non-commercial research and education use.  
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



# Structure, bonding and stability of semi-carbides $M_2C$ and sub-carbides $M_4C$ ( $M=V, Cr, Nb, Mo, Ta, W$ ): A first principles investigation

F.Z. Abderrahim<sup>a,\*</sup>, H.I. Faraoun<sup>a</sup>, T. Ouahrani<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup> Unité de Recherche Matériaux et Energie Renouvelables, URMER, Université de Tlemcen, Algeria

<sup>b</sup> Laboratoire de Physique Théorique, Université de Tlemcen B.P. 230, 13000 Tlemcen, Algeria

<sup>c</sup> École Préparatoire en Sciences et Techniques, B.P. 230, 13000 Tlemcen Algeria

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 4 March 2012

Received in revised form

15 May 2012

Accepted 17 May 2012

Available online 9 June 2012

### Keywords:

Ab initio calculations

Transition metal carbides

Phase stability

Electronic structure

Quantum theory of atoms in molecules

## ABSTRACT

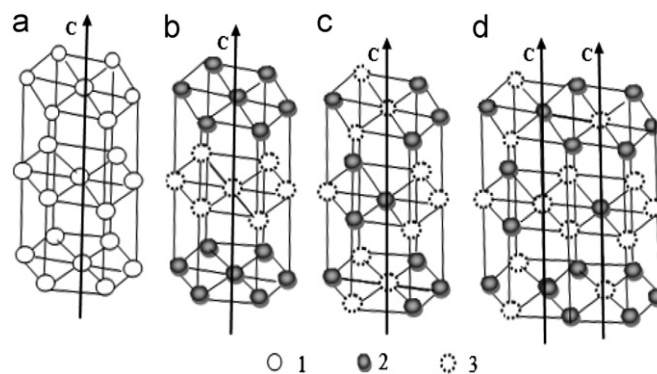
Density functional theory within the generalized gradient approximation (GGA) is used to investigate the electronic structure and formation energies of semi-carbides  $M_2C$  and sub-carbides  $M_4C$  (where  $M=V, Cr, Nb, Mo, Ta$  and  $W$ ). Our results show that  $M_2C$  carbides are more stable than  $M_4C$ . Total and partial densities of states were obtained and analyzed systematically for these phases. Moreover, the bonding nature of  $M_2C$  polymorphs is studied from the point of view of the Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM). It is found that inter-atomic interactions in these carbides are of mixed type including ionic, covalent and metallic components.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Group V–VI transition metal (TM) carbides exhibit various combinations of interesting physicochemical properties and unusual catalytic and magnetic characteristics [1–4]. Owing to this, they are widely used in structural materials capable of working at high temperatures, in aggressive environments, and under high loads. Nonetheless, these materials are characterized by a wide homogeneity range (from  $MC$  to  $MC_{0.5}$ , owing to carbon vacancies). Recently, a large body of theoretical and experimental studies had been conducted for  $M_2C$  carbides. The most extensively examining materials among them are  $W_2C$  and  $Mo_2C$  carbides. Kurlov and Gusev [5] summarized the phase equilibrium in the  $W$ – $C$  binary system and the crystal structures of all  $W$ – $C$  carbides. Electronic spectra, microscopic analysis and prediction of a large number of physicochemical properties—including structural, cohesive, mechanical and magnetic ones—of  $W_2C$  and its derivatives have been performed by Suetin et al. [6–8]. Meanwhile, the abrasive resistance of  $WC/W_2C$ –(Co, Ni) alloys, the properties of cermets coatings and the  $WC$ /Metal matrix composites were investigated by other articles [9–11]. Recently, the chemical stability, electronic structures, mechanical properties (especially elastic modulus and hardness), and heat capacity of all  $W$ – $C$  binary compounds were investigated [12]. In the same

way, first-principles full-potential linear muffin-tin orbital calculations have been done by Hugosson et al. [13] to investigate the formation energy of the 4d transition metal carbides  $Zr_2C$ ,  $Nb_2C$ , and  $Mo_2C$ . In this study, authors presented modification of bonding and electronic structures of these compounds from a point of view of phases and stoichiometry mechanisms. Moreover, the structural, electronic and elastic properties of orthorhombic and hexagonal  $Mo_2C$  were investigated using first principles with a pseudopotential plane-wave method [14]. Furthermore, the melting



**Fig. 1.** The stacking types of carbon: (a) L3 type, (b) C6 type, (c)  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N type and (d)  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N type. (1) Interstitial positions occupied at random by carbon atoms with a site occupancy of 1/2, (2) carbon atoms, (3) carbon vacancies (TM atoms are not shown).

\* Corresponding author. Tel./fax: +213 43 21 58 87.

E-mail address: sara\_ais@yahoo.fr (F.Z. Abderrahim).

point and hardness of  $\text{Mo}_2\text{C}$  have been calculated based on density functional theory [15].

However, up to now, due to the limited published works on  $\text{M}_4\text{C}$  carbides, the knowledge of these materials is rather scarce, e.g., their structural stability, and chemical bonding are still unknown. Therefore, a systematic investigation on this class of hard and refractory materials is of great practical interest and importance.

It is one of our aims in this work to present comparative and complementary first principle study of structural and electronic properties of a number of semi-carbides  $\text{M}_2\text{C}$  and sub-carbides  $\text{M}_4\text{C}$  (M being V, Cr, Nb, Mo, Ta or W). Then, in order to get deeper insight into the bonding nature in  $\text{M}_2\text{C}$  materials and to understand the differences between their physical properties, topological analysis on the electron densities has been done within

Bader's quantum topological theory of atoms in molecules (QTAIM) [16–17].

The rest of the paper is organized as follows. Section 2 gives the details of our DFT calculation method. In Section 3, we firstly present the crystalline structures of the studied compounds, then the results for the structural, and electronic properties mainly including total density of states (DOS), projected density of states (PDOS), and the topological analysis on the electron densities. Finally, the conclusions of the work are given in Section 4.

## 2. Computational method

Calculations have been carried out using first principles plane wave pseudopotential method as implemented in the Vienna Ab

**Table 1**

Optimized lattice parameters ( $a, b, c$  in Å), bulk modulus ( $B$  in GPa), formation energies ( $E_{\text{form}}$  in eV) for semi-carbides  $\text{M}_2\text{C}$  (where  $\text{M}=\text{V, Cr, Nb, Mo, Ta}$  and  $\text{W}$ ).

Carbides	Structural type	Space group	Lattice parameters			$B$	$E_{\text{form}}$	
			$a$	$b$	$c$			
$\text{W}_2\text{C}$	C6(CdI <sub>2</sub> )	P3m1	3.060	3.060	4.703	284.03	0.010	
			3.057 <sup>a</sup>	3.057 <sup>a</sup>	4.697 <sup>a</sup>	318.2 <sup>c</sup>		
			3.001 <sup>b</sup>	3.001 <sup>b</sup>	4.728 <sup>b</sup>	4.655 <sup>c</sup>		
	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$	P31m	5.357	5.357	4.706	252.14	0.815	
			5.253 <sup>a</sup>	5.253 <sup>a</sup>	4.772 <sup>a</sup>	339.8 <sup>c</sup>		
			5.184 <sup>b</sup>	5.184 <sup>b</sup>	4.721 <sup>b</sup>			
	$\text{PbO}_2$ (or $\text{Mo}_2\text{C}$ )	Pbcn	5.211 <sup>c</sup>	5.211 <sup>c</sup>	4.752 <sup>c</sup>	331.62	−0.231	
			4.745	6.088	5.211			340.6 <sup>c</sup>
			4.759 <sup>a</sup>	6.097 <sup>a</sup>	5.227 <sup>a</sup>			
	L'3 ( $\text{W}_2\text{C}$ )	P63mmc	4.728 <sup>b</sup>	6.009 <sup>b</sup>	5.193 <sup>b</sup>	209.98	−0.186	
			4.725 <sup>c</sup>	6.057 <sup>c</sup>	5.195 <sup>c</sup>			
			3.19	4.626	4.74 <sup>a</sup>			327.5 <sup>c</sup>
3.033 <sup>a</sup>			3.033 <sup>a</sup>	4.74 <sup>a</sup>				
3.002 <sup>b</sup>			3.002 <sup>b</sup>	4.75 <sup>b</sup>				
3.043 <sup>c</sup>			6.087 <sup>c</sup>	4.707 <sup>c</sup>				
$\text{V}_2\text{C}$	C6(CdI <sub>2</sub> )	P3m1	2.900	2.900	4.524	206.50	−1.410	
	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$	P31m	4.980	4.980	4.656	191.10	−1.446	
	$\text{PbO}_2$ (or $\text{Mo}_2\text{C}$ )	Pbcn	4.305	6.031	5.080	244.17	−1.353	
	L'3 ( $\text{W}_2\text{C}$ )	P63mmc	3.045	3.045	4.409	201.56	−1.452	
$\text{Ta}_2\text{C}$	C6(CdI <sub>2</sub> )	P3m1	3.13	3.13	4.933	246.45	−1.982	
	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$	P31m	5.668	5.668	4.670	204.00	−1.726	
	$\text{PbO}_2$ (or $\text{Mo}_2\text{C}$ )	Pbcn	5.072	6.089	5.320	303.57	−1.827	
	L'3 ( $\text{W}_2\text{C}$ )	P63mmc	3.217	3.217	4.866	228.78	−1.859	
$\text{Mo}_2\text{C}$	C6(CdI <sub>2</sub> )	P3m1	3.194	3.194	4.321	255.02	0.005	
			5.299	5.299	4.869	238.83		
			4.793	6.030	5.211	302.35		
	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$	P31m	4.738 <sup>d</sup>	6.038 <sup>d</sup>	5.210 <sup>d</sup>	223.48	0.282	
			4.725 <sup>e</sup>	6.022 <sup>e</sup>	5.195 <sup>e</sup>			
			4.707 <sup>f</sup>	6.040 <sup>f</sup>	5.247 <sup>f</sup>			
			4.724 <sup>g</sup>	6.004 <sup>g</sup>	5.199 <sup>g</sup>			
			3.38	3.38	4.149			
			3.054 <sup>d</sup>	3.054 <sup>d</sup>	4.652 <sup>d</sup>			
	L'3 ( $\text{W}_2\text{C}$ )	P63mmc	3.051 <sup>f</sup>	3.051 <sup>f</sup>	4.624 <sup>f</sup>			
			3.002 <sup>g</sup>	3.002 <sup>g</sup>	4.724 <sup>g</sup>			
$\text{Nb}_2\text{C}$	C6(CdI <sub>2</sub> )	P3m1	3.14	3.14	4.973	211.93	−1.525	
	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$	P31m	5.59	5.59	4.882	173.66	−1.555	
	$\text{PbO}_2$ (or $\text{Mo}_2\text{C}$ )	Pbcn	5.25	6.062	5.311	252.92	−1.427	
	L'3 ( $\text{W}_2\text{C}$ )	P63mmc	3.21	3.21	4.897	250.96	−1.558	
$\text{Cr}_2\text{C}$	C6(CdI <sub>2</sub> )	P3m1	2.80	2.80	4.491	355.10	−0.133	
	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$	P31m	4.97	4.97	4.555	213.59	−0.285	
	$\text{PbO}_2$ (or $\text{Mo}_2\text{C}$ )	Pbcn	4.08	5.981	4.898	274.805	−0.198	
	L'3 ( $\text{W}_2\text{C}$ )	P63mmc	3.01	3.01	4.225	248.812	−0.409	

<sup>a</sup> Ref. [5].

<sup>b</sup> Experimental data summarized in Ref. [11].

<sup>c</sup> Ref. [11].

<sup>d</sup> Ref. [14].

<sup>e</sup> Experimental data summarized in Ref. [14].

<sup>f</sup> Ref. [15].

<sup>g</sup> Experimental data summarized in Ref. [15].



initio Simulation Package (VASP) [18–19]. The exchange–correlation functional was treated by the generalized gradient approximation (GGA) parameterized by Perdew and Wang [20]. Electron–ion interaction was represented by the Vanderbilt ultrasoft pseudopotential (USPP) [21]. The electronic configurations were taken as [Ar] 3d<sup>3</sup>4s<sup>2</sup> for Vanadium, [Ar] 3d<sup>5</sup>4s<sup>1</sup> for Chromium, [Kr] 4d<sup>4</sup>5s<sup>1</sup> for Niobium, [Kr] 4d<sup>5</sup>5s<sup>1</sup> for Molybdenum, [Xe] 5d<sup>3</sup>6s<sup>2</sup> for Tantalum, [Xe] 5d<sup>4</sup>6s<sup>2</sup> for Tungsten and [He]2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup> for Carbon. The energy cutoff used for the plane-wave expansions was 500 eV. The integration in the Brillouin zone was done by using Monkhorst Pack [22] (10 × 10 × 10) and (12 × 12 × 12) k-points for M<sub>2</sub>C and M<sub>4</sub>C respectively. Accordingly, monitoring of the numerical convergence the stacking fault calculations was aimed to achieve as far as possible the convergence of (10<sup>−4</sup> eV) for the different aspects of the calculation. For hexagonal L'3 phase, a super cell model with

four formula units (Z=4) per unit cell was taken. All structures were relaxed to their ground state by minimizing the Hellmann Feynman forces [23]. Spin polarization was considered at each calculation.

### 3. Results and discussions

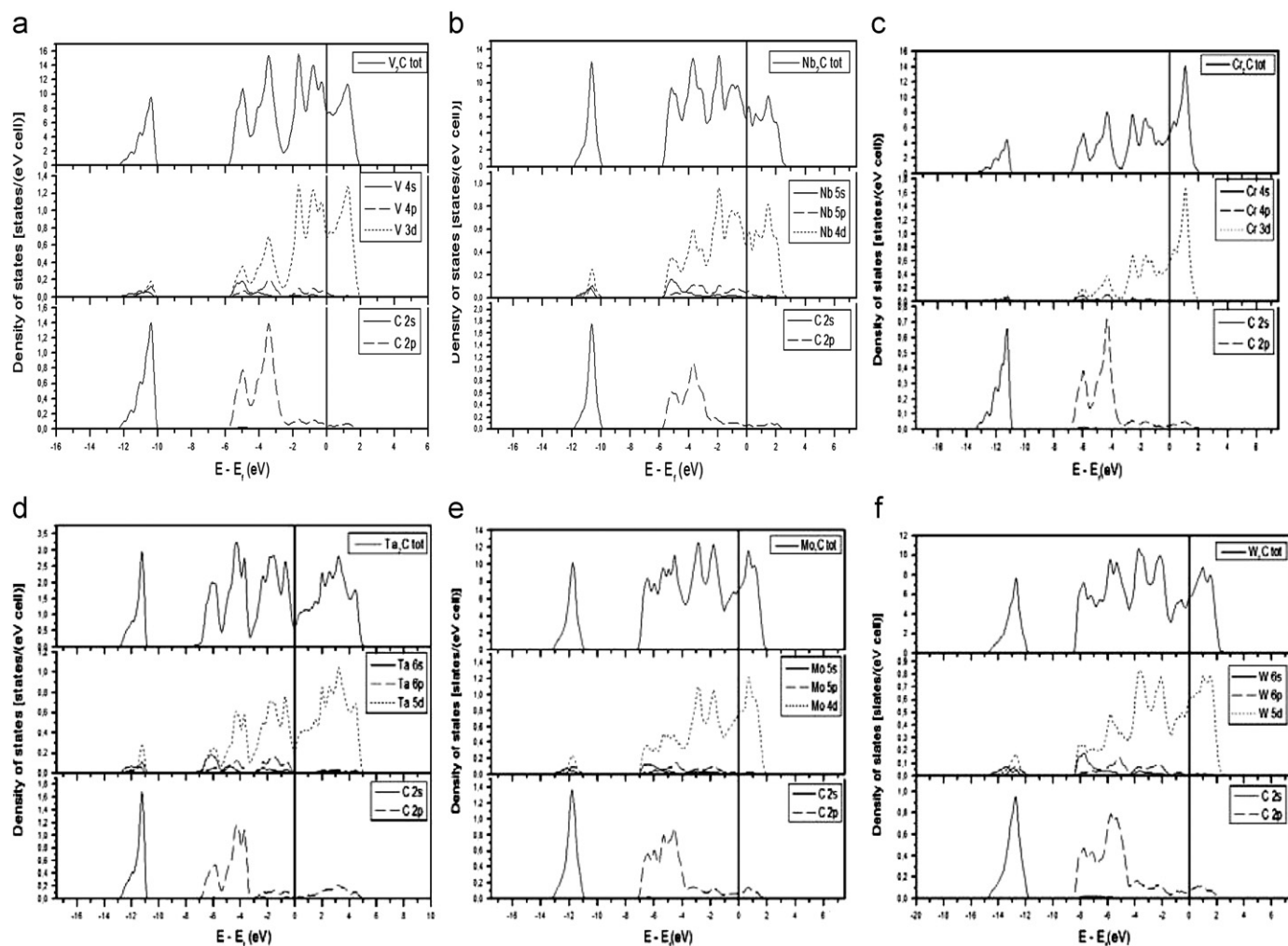
Four M<sub>2</sub>C polymorphs differing in the type of distribution of carbon atoms over octahedral interstices of the metal sublattice (Fig. 1) are known [24–27]. So, for disordered L'3 phase (hexagonal symmetry, SG no. 194/P63mmc) carbon atoms randomly (with 50% probability) fill sites in the carbon sublattice. The structure of ordered C6-type or CdI<sub>2</sub> antitype (hexagonal symmetry, SG no. 164/P3m1), comprises layers of carbon atoms and vacancies alternating along the c axis. In the other two intermediate polymorphs (ε-Fe<sub>2</sub>N type, ζ-Fe<sub>2</sub>N type) carbon atoms and vacancies are distributed over all planes of the nonmetal sublattice in some ordered manner.

For sub-carbide M<sub>4</sub>C, the model Fe<sub>4</sub>N-like crystal structure (space group Pm3m) is assumed, which may be considered as an fcc metal lattice with an additional carbon atom in the center of the cell [28].

At the first stage the equilibrium lattice constants and the bulk modulus for all polymorphs were found (see Tables 1 and 2). For more comparison, we have included the results of other ab-initio calculations and experimental data when available. The stability

**Table 2**  
Optimized lattice parameters (*a* in Å), bulk modulus (*B* in GPa), formation energies (*E<sub>form</sub>* in eV) for sub-carbides M<sub>4</sub>C (where M=V, Cr, Nb, Mo, Ta and W).

Carbides	<i>a</i>	<i>B</i>	<i>E<sub>form</sub></i>
V <sub>4</sub> C	3.973	175.04	−0.493
Nb <sub>4</sub> C	4.329	203.39	−0.349
Ta <sub>4</sub> C	4.30	230.46	−0.866
Cr <sub>4</sub> C	3.811	179.87	0.868
Mo <sub>4</sub> C	4.142	260.30	0.793
W <sub>4</sub> C	4.149	221.41	1.179



**Fig. 2.** Total and partial densities of state DOS for: (a) V<sub>2</sub>C, (b) Nb<sub>2</sub>C, (c) Cr<sub>2</sub>C in the L'3 phase, (d) Ta<sub>2</sub>C in CdI<sub>2</sub> phase, (e) Mo<sub>2</sub>C and (f) W<sub>2</sub>C in PbO<sub>2</sub> phase.

can then be discussed following the formation energies ( $E_{\text{form}}$ ) defined as:

$$E_{\text{form}}(\text{M}_2\text{C}) = E_{\text{tot}}(\text{M}_2\text{C}) - [2E_{\text{tot}}(\text{M}) + E_{\text{tot}}(\text{C}^{\text{G}})] \quad (1)$$

$$E_{\text{form}}(\text{M}_4\text{C}) = E_{\text{tot}}(\text{M}_4\text{C}) - [4E_{\text{tot}}(\text{M}) + E_{\text{tot}}(\text{C}^{\text{G}})] \quad (2)$$

Where  $E_{\text{tot}}$  refers to the total energy of the unit crystal cell used in the present calculation, and

$E_{\text{tot}}(\text{M})$  and  $E_{\text{tot}}(\text{C}^{\text{G}})$  are the energies per M and C atom in the solid state of the body-centered cubic (bcc) structure and graphite structure, respectively. The results shown in Tables 1 and 2 give the following conclusions:

- (i) The calculated formation energies of the  $\text{M}_2\text{C}$  compounds have negative values which clearly indicate that they are thermodynamically stable crystals. Exceptions are made for  $\text{W}_2\text{C}$  in  $\text{CdI}_2$  and  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$  phases ( $E_{\text{form}}=0.010$  and  $0.815$  eV, respectively) and  $\text{Mo}_2\text{C}$  in  $\text{CdI}_2$  and  $\text{L}'3$  phases ( $E_{\text{form}}=0.005$  and  $0.282$  eV respectively). The maximal negative  $E_{\text{form}}$  was obtained for  $\text{Ta}_2\text{C}$ ; this later is then thought to have the highest stability among all the considered compounds.
- (ii) For sub-carbides  $\text{M}_4\text{C}$ , the negative formation energies are obtained for  $\text{V}_4\text{C}$ ,  $\text{Nb}_4\text{C}$  and  $\text{Ta}_4\text{C}$ . Whereas  $\text{Cr}_4\text{C}$ ,  $\text{Mo}_4\text{C}$  and

$\text{W}_4\text{C}$  are characterized by positive values of  $E_{\text{form}}$  and should therefore be considered metastable. The most stable compound in the  $\text{M}_4\text{C}$  family is  $\text{Ta}_4\text{C}$ .

- (iii) It can also be pointed that carbides of column V show notably higher values of the formation energies compared to those of column VI. The decrease in  $E_{\text{form}}$  on going from group V to VI in the Periodic Table is partially due to an increased valence electrons.
- (iv) Note that for all the considered  $\text{M}_2\text{C}$  carbides,  $E_{\text{form}}$  is greater than that for  $\text{M}_4\text{C}$ , so the introduction of carbon tends to strengthen inter-atomic bonds.

Let us discuss the electronic properties of these polymorphs. The calculated total and partial DOSs for all carbides are shown in Figs. 2 and 3. Our spin-polarized calculations lead to non-magnetic ground state. For all structures, the DOS can be divided into three main regions: the lowest lying band has mainly carbon 2s character and is well separated from other states. Further, the dominant contributions to the central part of the valence energy spectrum come from carbon 2p and TM d states. We distinguish a low energy part which contains p–d hybridized states and a region which mostly consists of states with the TM d character. Accordingly, most of the bonding in these compounds

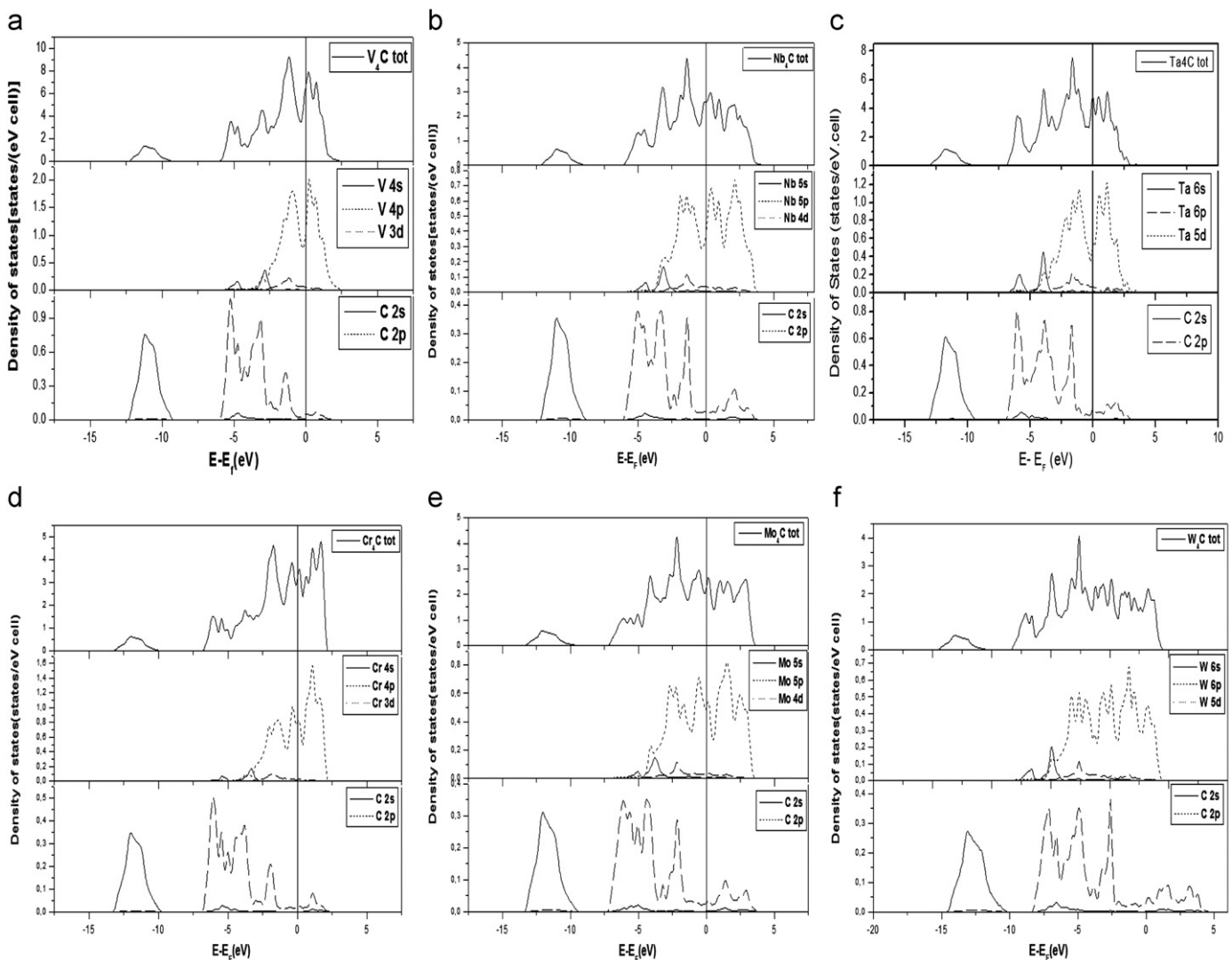


Fig. 3. Total and partial densities of state DOS for: (a)  $\text{V}_4\text{C}$ , (b)  $\text{Nb}_4\text{C}$ , (c)  $\text{Ta}_4\text{C}$ , (d)  $\text{Cr}_4\text{C}$ , (e)  $\text{Mo}_4\text{C}$  and (f)  $\text{W}_4\text{C}$ . Optimized lattice parameters ( $a$ ,  $b$ ,  $c$  in Å), bulk modulus ( $B$  in GPa), formation energies ( $E_{\text{form}}$  in eV) for semi-carbides  $\text{M}_2\text{C}$  (where  $\text{M}=\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Ta}$  and  $\text{W}$ ).

is constituted by the strong hybridization between the carbon 2p and TM d states, suggesting significant covalent bonding. The absence of an energy gap near the Fermi level indicates a metallic nature for both  $M_2C$  and  $M_4C$ . It is also noted that the Fermi level is located in the anti-bonding region of the DOS and the valence electrons occupy all bonding states and some anti-bonding states. The calculated  $N(E_F)$  for  $M_2C$  (in the most energetically favorable structures) and  $M_4C$  are listed in Table 3. Obviously, the phase stability of the compounds depends on the location of the Fermi level and the value of the DOS at the Fermi level,  $N(E_F)$  [29,30]. For  $M_2C$ , it is interesting to note that the most stable carbide, namely  $Ta_2C$ , possesses a lower  $N(E_F)$ . For  $M_4C$ , as going from column V to column VI, the Fermi level shifts into the region of weaker binding energies with relatively small densities of states. Therefore, the values of  $N(E_F)$  for  $Cr_4C$ ,  $Mo_4C$  and  $W_4C$  are significantly smaller than those for  $V_4C$ ,  $Nb_4C$  and  $Ta_4C$  (Table 3).

As can be seen from Figs. 2 and 3, the DOS differences between  $M_2C$  and  $M_4C$  show the different bonding effects between M-d and C-2p orbit electrons. However, the center of gravity of non-metal atoms 2p bands does not completely coincide with the M-d bands. The hybridization effect is much strong in  $M_2C$  phase than in  $M_4C$  one because the M-d and C-2p orbit electrons in  $M_4C$  are more delocalized than that in  $M_2C$  in that energy range, which also means the M–C bonds in  $M_2C$  are stronger than that in  $M_4C$ .

To further explore the chemical bonding of  $M_2C$  carbides, the topological analysis of the electron densities has been carried out, since it gives a rather quantitative picture on the chemical bonding of compounds and provides a convenient mathematical framework enabling an unambiguous characterization of bonds.

We can determine the ionicity index describing the global charge transfer by averaging the ratios between the actual charges  $Q(\Omega)$  and the nominal oxidation states  $OS(\Omega)$  [15]:

$$\alpha = \frac{1}{N} \sum_{\Omega=1}^N \frac{Q(\Omega)}{OS(\Omega)} \quad (3)$$

$(1 - \alpha)$  being a degree of covalency. Table 4 regroups all atomic charges contributions  $Q(\Omega)$  as well as their corresponding Pauling electronegativities. From the calculated degree of ionicity reported in Table 4, we confirm that crystals from column V in the Mendeleiev Table are more covalent compared to those of column IV. We also predict that  $Ta_2C$  has the strongest covalent character.

On the other hand, the charge transfer can be determined through the integration of the electron density within the atomic basins. We can compare, for instance, the topological charge  $Q(\Omega)$

**Table 3**

Calculated total densities of states at the Fermi level  $N(E_F)$ , the contributions from the valence states  $N(E_F)_{M-d}$  and  $N(E_F)_{C-2p}$  (in states/eV cell) for  $M_2C$  (in the most energetically favorable structure) and  $M_4C$ , respectively.

System	Density of states at the Fermi level		
	$N(E_F)$	$N(E_F)_{M-d}$	$N(E_F)_{C-2p}$
$V_2C$ (L'3 phase)	1.84	0.69	0.03
$Nb_2C$ (L'3 phase)	1.69	0.55	0.06
$Ta_2C$ (CdI <sub>2</sub> phase)	0.65	0.24	0.01
$Cr_2C$ (L'3 phase)	1.37	0.61	0.02
$Mo_2C$ (PbO <sub>2</sub> phase)	1.78	0.78	0.07
$W_2C$ (PbO <sub>2</sub> phase)	1.44	0.65	0.08
$V_4C$	6.58	0.006	0.0006
$Nb_4C$	2.56	0.007	0.001
$Ta_4C$	4.68	0.01	0.005
$Cr_4C$	3.28	0.003	0.0002
$Mo_4C$	2.44	0.006	0.0007
$W_4C$	2.26	0.01	0.001

**Table 4**

In column order: the multiplicity in the conventional unit cell, Wyckoff positions, the actual topological charge, Pauling electronegativities  $\chi$ , ionicity index  $\alpha$ , and the charge-transfer index of the atom in crystal.

	Wyck	Q	X	$\alpha$	$C(\Omega)$
$Cr_2C$				39.59%	
Cr	2a	+0.730	1.66		0.2433
Cr	2b	+0.730	1.66		0.2433
Cr	2c	+0.730	1.66		0.2432
Cr	2d	+0.729	1.66		0.2431
C	1e	-1.472	2.55		0.3676
C	1f	-1.470	2.55		0.3676
C	2g	-1.471	2.55		0.3677
$Nb_2C$				30.70%	
Nb	2a	+0.867	1.6		0.1734
Nb	2b	+0.867	1.6		0.1734
Nb	2c	+0.866	1.6		0.1734
Nb	2d	+0.867	1.6		0.1734
C	1e	-1.756	2.55		0.439
C	1f	-1.755	2.55		0.4388
C	2g	-1.756	2.55		0.4388
$V_2C$				30.2%	
V	2a	+0.878	1.63		0.1756
V	2b	+0.878	1.63		0.1756
V	2c	+0.878	1.63		0.1755
V	2d	+0.879	1.63		0.1757
C	1e	-1.768	2.55		0.4420
C	1f	-1.767	2.55		0.4417
C	2g	-1.768	2.55		0.4418
$Mo_2C$				39.58%	
Mo	4a	+0.678	2.16		0.113
Mo	4b	+0.678	2.16		0.112
C	4c	-1.379	2.55		0.344
$W_2C$				35.75%	
W	4a	+0.948	2.36		0.1581
W	4b	+0.950	2.36		0.1580
C	4c	-1.695	2.55		0.423
$Ta_2C$				10.96%	
Ta	2a	+1.245	1.5		0.249
C	1b	-2.124	2.55		0.530

and the nominal oxidation state of an atom  $OS(\Omega)$ , and define the charge-transfer index of the atom in crystal as [16]

$$C(\Omega) = 1 - [(OS(\Omega) - Q(\Omega)) / OS(\Omega)] \quad (4)$$

The charges are due as inspected from the M atoms to the carbon ions. There is a second topological index that has been proposed as a global measurement of the degree of metallicity: the electron density flatness defined as [15]

$$f = \frac{\rho_c^{\min}}{\rho_b^{\max}} \quad (5)$$

where  $\rho_c^{\min}$  is the minimal electron density found on the unit cell (it necessarily corresponds to a critical point) and  $\rho_b^{\max}$  is the maximal electron density among bond critical points. This flatness has values close to 1 on typical metallic compounds and close to 0 on localized bonding compounds [15]. The analysis shows that  $Ta_2C$ ,  $Mo_2C$ ,  $V_2C$ ,  $Cr_2C$ ,  $Nb_2C$ , and  $W_2C$  have respectively, 28.81%, 26.55%, 26.16%, 23.94%, 21.17% and 19.10% of metallic behavior on its bonding properties. Our results have been shown to provide a classification of the crystal topologies into the three Ionic–Covalent–Metallic prototypes that is very prevalent in transition metal compounds.

#### 4. Summary

In summary, by means of density functional theory calculations, we have systematically study the structural stability, electronic

properties and chemical bonding of  $M_2C$  and  $M_4C$  carbides (M are IV and VI transition metals, i.e., M=V, Nb, Ta, Cr, Mo, and W).

It is found that  $E_{\text{form}}$  is negative or has small positive value for almost all carbides. Note that the formation energy decreases with increasing number of valence electrons. The main observation is that for all the considered  $M_2C$  carbides,  $E_{\text{form}}$  is greater than that for  $M_4C$ . This effect can be explained by the competition of two types of inter-atomic bonds: the formation of new highly directional covalent M–C bonds in the presence of additional carbon atoms and the destabilization of  $M_4C$  phases as a result of appearance of directional M–M bonds with simultaneous weakening of the covalent M–C bonds. Moreover, the bonding nature of  $M_2C$  phases is studied from the point of view of the Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM). Our results demonstrate that inter-atomic interactions in these carbides are of mixed type including ionic, covalent and metallic components. The M–M bond is formed involving delocalized M-d states with energies near the Fermi level. The ionic component is due to partial transfer of the charge density between metal and carbon atoms. Finally, the covalent bond M–C is due to the overlap of the C-2p and M-d states.

## References

- [1] H.J. Goldschmidt, *Interstitial Alloys*, Butterworth, London, 1967.
- [2] E.K. Storms, *The Refractory Carbides*, Academic, New York, 1967.
- [3] L.E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic, New York, 1971.
- [4] V.A. Gubanov, A.L. Ivanovskii, V.P. Zhukov, *Electronic Structure of Refractory Carbides and Nitrides*, second ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2005. (1994).
- [5] A.S. Kurlov, A.I. Gusev, *Russ. Chem. Rev.* 75 (2006) 617.
- [6] D.V. Suetin, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, *J. Phys. Chem. Solids* 70 (2009) 64.
- [7] D.V. Suetin, I.R. Shein, A.S. Kurlov, A.I. Gusev, A.L. Ivanovskii, *Phys. Solid State* 50 (2008) 1420.
- [8] D.V. Suetin, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, *Russ. Chem. Rev.* 79 (2010) 611–634.
- [9] A. Klimpel, L.A. Dobrzanski, A. Lisiecki, D. Janicki, *J. Mater. Process. Technol.* 164 (2005) 1068.
- [10] T. Li, Q.F. Li, J.Y.H. Fuh, P.C. Yu, C.C. Wu, *Mater. Sci. Eng. A* 430 (2006) 113.
- [11] M.F. Morks, Y. Gao, N.F. Fahim, F.U. Yinping, *Mater. Lett.* 60 (2006) 1049.
- [12] Y. Li, Y. Gao, B. Xiao, T. Min, Z. Fan, S. Ma, L. Xu, *J. Alloys Compd.* 502 (2010) 28.
- [13] H.W. Hugosson, O. Eriksson, U. Jansson, B. Johansson, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 134108.
- [14] H. Liu, J. Zhu, Z. Lai, R. Zhao, D. He, *Scr. Materialia* 60 (2009) 949.
- [15] X.R. Wang, M.F. Yan, H.T. Chen, *J. Mater. Sci. Technol.* 25 (2009) 419.
- [16] T. Ouahrani, A. Otero-de-la-Roza, A.H. Reshak, R. Khenata, H.I. Faraoun, B. Amrani, M. Mebrouki, V. Luana, *Physica B* 405 (2010) 3658.
- [17] P. Mori-Sanchez, A. Martin Pendas, V. Luana, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 14721.
- [18] G. Kresse, J. Furthmuller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15.
- [19] G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
- [20] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [21] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 8412.
- [22] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [23] H. Hellmann, *Franz Duetsche Leipzig*, 1937.
- [24] H. Nowotny, P. Ettmayer, *Journal Institute of Metals* 97 (1969) 180.
- [25] E. Parthé, K. Yvon, *Acta Crystallogr. B* 26 (1970) 153.
- [26] J. Dubois, T. Epicier, C. Esnouf, G. Fantozzi, P. Convert, *Acta Metall.* 36 (1988) 1891.
- [27] T. Epicier, *Crystal-chemistry of transition-metal hemicarbides*, in: R. Freer (Ed.), *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides*, Kluwer, 1989, p. 215.
- [28] V.V. Bannikov, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, *J. Phys. Chem. Solids* 71 (2010) 803.
- [29] J.H. Xu, T. Oguchi, A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 4186.
- [30] T. Hong, T.J. Watson-Yang, A.J. Freeman, T. Oguchi, J.H. Xu, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 12462.