

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITÉ DE RELIZANE**  
Faculté des Sciences et Technologies  
Département de Physique



## **THÈSE DE DOCTORAT LMD 3<sup>ème</sup> CYCLE**

Filière : Physique  
Spécialité : Nano-Physique  
Par

**Mr. KERAMSI Fouâd**

Titre de Thèse

**Étude des propriétés physiques, électroniques et magnétiques des phases  
MAX M<sub>n+1</sub>AX<sub>n</sub> avec n=1, 2, 3**

La soutenance aura lieu le 14 Décembre 2023 à l'Université de Relizane.

Devant le jury composé de :

<b>Président</b>	SEMMAH Abdelwahed	MCA	Univ. de Relizane
<b>Directeur de thèse</b>	MEBREK Moued	MCA	Centre Univ. d'Elbayedh
<b>Co-directeur de thèse</b>	Mir Ali	Professeur	Univ. de Relizane
<b>Examineur</b>	DJERMOUNI Mostefa	MCA	Univ. de Sidi-Bel-Abbès
<b>Examineur</b>	CHERCHAB Youcef	Professeur	Univ. de Relizane

Année Universitaire : 2023/2024

## *Dédicace*

*Je dédie cette thèse :*

*À ma mère pour son amour, ses encouragements et ses  
sacrifiées.*

*À mon père Khalel, pour le gout à l'effort qu'il a suscité  
en moi, de par sa rigueur.*

*À ceux qui m'ont soutenu et épaulé dans les galères, c'est à  
vous mes chers parents que cette thèse est dédiée.*

*À mes frères Houcine et Mokhtar*

*À mes sœurs Manel, Malek et Sarra*

*À ma chère Sarra LG*

*À tous les membres de ma famille*

*À mon Amis Djamel BELZELGA*

*Et tous ceux qui m'aiment*

## **Remerciements**

*Je tenais à profiter de cette occasion pour exprimer ma profonde gratitude pour votre soutien, votre encadrement et votre guidance tout au long de mon parcours de thèse de doctorat. La réalisation de ce projet n'aurait pas été possible sans votre expertise, vos conseils éclairés et votre dévouement constant.*

*Tout d'abord, je tiens à remercier Monsieur **MEBREK Moued**, Maitre de Conférences classes 'A' a centre universitaire El-Bayadh pour avoir accepté de superviser ma thèse. Votre expertise dans le domaine a été une source d'inspiration et d'apprentissage précieuse pour moi. Votre disponibilité et votre volonté de partager vos connaissances ont grandement contribué à mon développement académique et professionnel.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance envers Monsieur **MIR Ali**, Professeur à l'université de Relizane. Sa passion pour l'enseignement, sa patience et ses conseils éclairés ont joué un rôle déterminant dans ma thèse. Grâce à ses enseignements, j'ai pu acquérir les connaissances nécessaires pour réussir.*

*Je tiens également à exprimer ma gratitude envers les autres membres de mon comité de thèse, **Dr. SEMMAH Abdelwahed**, **Pr. CHERCHAB Youcef** et **Dr. DJERMOUNI Mostefa**. Vos commentaires constructifs et vos suggestions pertinentes m'ont aidé à améliorer mon travail de recherche et à élargir ma perspective sur le sujet.*

*Je souhaiterais également remercier tous les professeurs, les chercheurs et le personnel du **Département de Physique de l'Université Relizane** qui ont contribué à mon cheminement académique. Leurs enseignements, leurs discussions et leur soutien logistique ont joué un rôle essentiel dans ma formation et ma croissance en tant que chercheur.*

*Enfin, je tiens à exprimer ma reconnaissance envers ma famille, mes amis et mes proches pour leur soutien indéfectible tout au long de cette aventure. Leur soutien moral, leurs encouragements et leur compréhension face aux exigences de cette thèse ont été d'une importance capitale pour moi.*

*Je souhaite exprimer ma profonde gratitude envers tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail de thèse. Votre confiance, votre expertise et votre soutien inébranlable ont été des éléments essentiels de ma réussite. Je suis honoré(e) d'avoir eu l'opportunité de travailler sous votre supervision et je vous suis éternellement reconnaissant(e) pour votre accompagnement tout au long de cette aventure.*

جامعة عليزات

RELIZANE UNIVERSITY

# LISTES DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Figure (I.1)	Localisation dans le tableau périodique des éléments constitutifs des phases MAX et liste des différentes phases thermodynamiquement stables	8
Figure (I.2)	Les trois mailles élémentaires des trois structures des phases MAX. (a) :211, (b) :312, (c) :413	9
Figure (I.3)	Image METHR de $Ti_3SiC_2$	10
Figure (I.4)	a) plan $(11\bar{2}0)$ de $Ti_3SiC_2$ , b) changement les atomes Si par C et supprimer le maillage par rotation, c) structure de MC finaux le plans (110)	11
Figure (I.5)	La structure générale d'une céramique	12
Figure (I.6)	Principe de frittage en phase solide	14
Figure I.7	Une céramique usinable $Ti_3SiC_2$	20
Figure (I.8)	Déformation contrainte pour le $Ti_3SiC_2$ à 1300 0C	21
Figure (I.9)	Échantillons pour la phase $M_{n+1}AX_n$ et leurs applications à haute température.	23
Figure (II-1)	Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité	44
Figure (III-1)	Potentiel Muffin-Tin	50
Figure (III-2)	Calcul du potentiel d'échange et de corrélation	66
Figure (III-3)	Organigramme du code Wien2K	68
Figure IV	La structure de l'état fondamental de $Mn_{n+1}SiC_n$ , $n = 1 - 3$	76
Figure (IV-2)	La variation de l'énergie totales des composés : $Mn_{n+1}SiC_n$ avec ( $n = 1 - 3$ ) en fonction du volume.	79
Figure (IV-3)	La variation de l'énergie totale de $Mn_{n+1}SiC_n$ ( $n = 1 - 3$ ) en fonction du rapport c/a	79
Figure IV-4(a - e).	Structure de bande des phases MAX $Mn_{n+1}SiC_n$ $n=1- 3$	83-84
Figure IV5(a-d)	Densités total et partielle des phases Max $Mn_{n+1}SiC_n$ , $n=1-3$	85-86
Figure (IV-6)	Les densités de charge de : (a) $Mn_2SiC$ , (b) $Mn_3SiC_2$ , (c) $Mn_4SiC_3$ dans le plan $(11\bar{2}0)$ et le binaire (d) $MnC$ , (e) $MnSi$ le plan dan (110)	89
Figure (IV-7)	La variation du volume en fonction de la température des phases, $Mn_{n+1}SiC_n$ , $n=1-3$ .	100
Figure (IV-8)	La variation du module de compressibilité en fonction de la température des phases Max $Mn_{n+1}SiC_n$ , $n = 1- 3$ .	101
Figure (IV-9)	La variation de la température de Debye des phases en fonction de la température des phases $Mn_{(n+1)}SiC_n$ , $n = 1- 3$ .	102
Figure (IV-10)	La variation de la capacité thermique à volume constant en fonction de la température de $Mn_{(n+1)}SiC_n$ , $n = 1,2$ et 3.	103



# LISTES DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau IV	Les positions de Wykoff des phases $Mn_{n+1}SiC_n$ , $n = 1-3$ .	77
Tableau IV-1	Les valeurs calculées des paramètres de mailles $a$ , $c$ , le rapport $c/a$ , le module de compressibilité $B_0$ (GPa) et sa dérivée $B'$ , l'énergie totale d'équilibre $E_{eq}$ , l'énergie de formation $E_{form}$ (eV/atom), les énergies de cohésion $E_{coh}$ (eV/atom) de $Mn_{n+1}SiC_n$ , $n = 1-3$ .	78
Tableau IV-2	Les moments magnétiques totaux et partiels pour $Mn_{n+1}SiC_n$ , $n = 1-3$	81
Tableau IV-3	Electronégativité des atomes (Mn, Si, et C)	87
Tableau IV-4	Les constantes élastiques $C_{ij}$ (GPa) calculé pour des phases MAX $Mn_{n+1}SiC_n$ , $n=1-3$	94
Tableau IV-5	Le module d'Young $E$ (GPa), le module de compressibilité $B$ (GPa), le module de cisaillement $G$ (GPa), le coefficient de Poisson $\nu$ , et les facteurs d'anisotropie élastique ( $A_1$ , $A_2$ et $A_3$ ) pour $Mn_{n+1}SiC_n$ , $n=1-3$ .	98

## Table des matières

Dédicace	
Remerciement	
Listes des figures	
Listes des tableaux	
<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
Références.....	4
<b>Chapitre I</b>	
<b>Présentation des phases MAX</b> .....	6
I-1 Introduction .....	6
I-2 Historique .....	6
I-3 Structure des phases MAX .....	7
I-3-1 Éléments chimiques.....	7
I-3-2 Structure cristallographie .....	8
I-3-3 Structure électronique.....	11
I-3-4 Microstructure .....	11
I-3-5 Élaboration .....	12
A. Technique d'élaboration.....	12
B. Le frittage naturel .....	13
C. Pressage à chaud .....	15
D. Techniques de dépôt.....	15
➤ Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) .....	15
➤ Dépôt par ablation laser pulsé (PLD).....	16
➤ Dépôt physique en phase vapeur (PVD) .....	16
I-4 Propriétés des phases MAX.....	16
I-4-1 Propriétés électriques .....	16
I-4-2 Propriétés thermiques .....	17
I-4-3 La stabilité des phases MAX à haute température .....	18
I-4-4 Résistance à l'oxydation.....	19
I-5 Propriétés élastiques et mécaniques .....	19
I-6 Domaines d'application .....	21
Références .....	24
<b>Chapitre II</b>	
<b>Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b> .....	27
II-1 Introduction.....	28

II-2 Equation de Schrödinger du cristal .....	28
II-2-1 Hamiltonien exact .....	28
II-2-1-1 Approximation de Born-Oppenheimer .....	29
II-2-1-2 Approximation de Hartree .....	29
II-2-2 Théorie de la DFT .....	31
II-2-2-1 Introduction .....	31
II-2-2-2 Évolution de la DFT .....	33
II-3 Formulation de la fonctionnelle de la densité .....	34
II-4 L'approximation de la densité local (LDA) .....	36
II-4-1 L'approximation de Ceperly-Alder .....	38
II-4-2 L'approximation de Hedin-Lunqvist .....	39
II-5 L'approximation du gradient généralisé (GGA) .....	39
II-6 Les caractéristiques de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	40
II-6-1 Introduction .....	40
II-6-2 Domaine d'application .....	41
II-6-3 Exactitude .....	41
II-7 Solution de l'équation de Kohn et Sham d'une seule particule .....	42
II.8. La self consistance dans les calculs de la DFT .....	43
Références .....	45

### Chapitre III

<b>La méthode des ondes planes linéairement augmentées</b> .....	<b>48</b>
III Introduction .....	49
III-1 La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) .....	49
III-2 La méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	49
III-3 Principe de la méthode FP-LAPW .....	52
II-3-1 Les rôles des énergies de linéarisations ( $E_l$ ) .....	54
III-4 Construction des fonctions radiales .....	54
III-4-1 Les fonctions radiales non relativistes .....	54
III-4-2 Les fonctions radiales relativistes .....	57
III-4-3 Détermination des coefficients $A_{\ell m}$ et $B_{\ell m}$ .....	62
III-6 Solution de l'équation de Poisson .....	63
III-7 Potentiel d'échange et de corrélation .....	65
III-8 La structure du programme .....	66
III-8-1 La méthode de la solution .....	66
III-9 Code WIEN2K .....	69

Références .....	70
<b>Chapitre IV</b>	
<b>IV. Résultats et discussions .....</b>	<b>74</b>
IV-1 Détails de calcul .....	74
IV-2 Propriétés structurales.....	75
IV-2-1 Equation d'état .....	75
IV-2-2 L'énergie de formation et de cohésion .....	80
IV-2-3 Propriétés magnétiques .....	81
IV-3 Propriétés électroniques.....	82
IV-3-1 La structure de band .....	82
IV-3-2 La densité d'états.....	84
IV-3-3 La densité de charge .....	87
IV-4 Propriétés élastiques et magnétiques .....	90
IV-4-1 Constantes élastiques.....	90
IV-4-2 La stabilité mécanique.....	93
IV-5 Propriétés thermodynamiques .....	98
IV-5-1 Modèle quasi-harmonique de Debye.....	98
IV-5-2 Les propriétés thermodynamiques des phases $Mn_{n+1}SiC_n$ .....	100
IV-5-2-1 Le volume sous température .....	100
IV-5-2-2 Module de compressibilité (B) en fonction de la température .....	101
IV-5-2-3 La température de Debye ( $\theta_D$ ) .....	101
IV-5-2-4 La capacité thermique ( $C_V$ ).....	102
Références .....	104
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>107</b>

# *Introduction Générale*



## Introduction Générale

Au cours du siècle dernier, la physique des solides a été marquée par des tentatives continues de modélisation en vue de comprendre les comportements complexes des matériaux cristallins. En effet, les physiciens ont cherché à développer des modèles conceptuels, qualitatifs et quantitatifs, afin d'appréhender les propriétés physiques des solides, certaines de ces tentatives se sont vues couronnées de succès et ont donné jour à des modèles et méthodes plus ou moins précises. Ces modèles préliminaires, bien que sujets à des imperfections intrinsèques, conservent leur importance dans le domaine de la physique des solides contemporaine, pour autant qu'ils soient utilisés de manière appropriée. Ils représentent un outil pratique pour obtenir rapidement des idées simples et une estimation préliminaire des propriétés matérielles. Cependant, il est essentiel de reconnaître que ces modèles présentent des limites en termes de précision et d'applicabilité, ce qui soulève des défis pour la théorie des solides dans les décennies à venir.

Aujourd'hui, la simulation numérique des systèmes physiques, basée sur des modèles quantiques, offre un moyen complémentaire d'explorer les systèmes physiques de manière plus approfondie. Cette approche est de plus en plus nécessaire car l'expérimentation directe sur ces systèmes peut s'avérer complexe et générer des modèles excessivement détaillés. D'où le rôle de la simulation numérique qui comble ainsi un écart en offrant des outils qui aident à identifier les mécanismes sous-jacents responsables des observations expérimentales et en permettant la validation de modèles théoriques. Récemment, elle joue un rôle crucial dans la recherche sur les matériaux, que ce soit pour tester des modèles, prédire les propriétés des matériaux ou explorer des phénomènes difficiles à atteindre expérimentalement. En somme, elle représente une "troisième voie" d'approche des problèmes complexes. Toutefois, il convient de noter que la complexité des systèmes augmente considérablement avec le nombre de paramètres en jeu. Autrement dit, lorsque l'on travaille avec un grand nombre d'entités atomiques, les méthodes *ab initio* [1], qui sont en usage depuis plus d'une décennie, sont largement privilégiées. Ce qui explique le fait que les améliorations constamment portées sur les méthodes employées pour s'adapter aux capacités croissantes des ordinateurs, permettant ainsi de traiter des systèmes contenant plusieurs centaines d'atomes.

## Introduction générale

---

Il semble importun de noter au début de cette recherche que le contexte historique de notre étude se rapporte aux phases MAX, dont l'histoire a débuté à Vienne, en Autriche, il y a environ cinquante ans. Au cours de ces cinq décennies, les carbures et les nitrures ont suscité un intérêt croissant dans la communauté scientifique [2, 3]. Ces phases se caractérisent par leur structure hexagonale et se composent d'unités  $M_{(n+1)}X_n$ , où M représente un métal de transition et X consiste principalement en carbone et/ou azote [4]. Ces unités sont séparées par des plans composés d'éléments du groupe A du tableau périodique, en particulier des éléments des groupes IIIA et IVA. C'est précisément cette composition chimique qui a conduit à l'appellation de "phases MAX". Par la suite, la découverte de  $Ti_3SiC_2$  et  $Ti_3AlC_2$  en 1967 a joué un rôle déterminant dans l'étude des phases MAX, car ces matériaux sont formés en alternant des plans de composés  $M_3C_2$  et des plans d'éléments purs. Ces découvertes ont ouvert la voie à des recherches ultérieures [5]. En 1993, la synthèse de  $Ti_3SiC_2$  avec une pureté de 80-90% a mis en lumière ses propriétés exceptionnelles, notamment en termes de rigidité, avec des modules de Young et de cisaillement de 326 et 135 GPa, respectivement [6]. Ces propriétés font de ce matériau un candidat attrayant pour diverses applications. En 1996, la phase MAX a retrouvé un regain d'intérêt lorsque le professeur M.W. Barsoum et son équipe de l'Université Drexel de Philadelphie ont lancé un programme ambitieux pour étudier les conditions de compression isostatique à grande échelle de phases MAX de haute pureté [7, 8]. Ce programme a généré des avancées significatives dans notre compréhension des propriétés intrinsèques de ces matériaux.

Notre étude se situe dans la lignée de ces travaux récents. Elle se focalise sur une étude ab initio (basée sur la méthode FP-LAPW) des différentes propriétés des phases  $Mn_{(n+1)}SiC_n$  avec n allant de 1 à 3. Nous nous concentrons notamment sur la recherche des phases MAX ayant des propriétés magnétiques, en utilisant le manganèse (Mn) comme élément M de ces phases. Les propriétés structurales, électroniques, mécaniques et thermodynamiques de ces matériaux sont au cœur de notre investigation.

En somme, ce travail de thèse est divisé en quatre chapitres, chacun apportant des références et des applications techniques et théoriques dans le domaine des phases MAX. Le premier chapitre est consacré à une présentation exhaustive des phases MAX, exposant leur structure et leurs propriétés physiques et mécaniques. Le deuxième chapitre ensuite rappelle

## Introduction générale

---

les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en mettant l'accent sur les approximations couramment utilisées, telles que l'approximation de la densité locale (LDA) [9, 10] et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [11]. Quant au troisième chapitre, il est dédié à une description détaillée de la méthode FP-LAPW. Enfin, le quatrième chapitre présente nos résultats, incluant les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des phases  $\text{Mn}_{(n+1)}\text{SiC}_n$ . Cette analyse approfondie a pour ambition de contribuer à la compréhension des propriétés de ces matériaux, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles découvertes dans le domaine de la physique des solides.

Cela constitue le point de départ de notre exploration scientifique, visant à percer les mystères des phases MAX et à contribuer au développement de matériaux novateurs pour diverses applications.

### Références:

- [1] Monkhorst, H.J. and J.D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*. Physical review B, 1976. **13**(12): p. 5188.
- [2] Nowotny, V.H., *Strukturchemie einiger verbindungen der übergangsmetalle mit den elementen C, Si, Ge, Sn*. Progress in Solid State Chemistry, 1971. **5**: p. 27-70.
- [3] Sun, Z., R. Ahuja, and J.M. Schneider, *Theoretical investigation of the solubility in  $(M \times M_{2-x})$  A1C ( $M$  and  $M' = Ti, V, Cr$ )*. Physical Review B, 2003. **68**(22): p. 224112.
- [4] Wang, J. and Y. Zhou, *Dependence of elastic stiffness on electronic band structure of nanolaminate  $M_2$  A1C ( $M = Ti, V, Nb, \text{ and } Cr$ ) ceramics*. Physical Review B, 2004. **69**(21): p. 214111.
- [5] Nickl, J., K. Schweitzer, and P. Luxenberg, *Gasphasenabscheidung im system  $Ti-Si-C$* . Journal of the Less Common Metals, 1972. **26**(3): p. 335-353.
- [6] Pampuch, R., et al.,  *$Ti_{3-2}SiC_{2-1}$ -Based Materials Produced by Self-Propagating High-Temperature Synthesis(SHS) and Ceramic Processing*. Journal of Materials Synthesis and Processing(USA), 1993. **1**(2): p. 93-100.
- [7] Dolique, V., *Elaboration et caractérisation structurale de films minces et revêtements de  $Ti_2AlN$* . 2007, Université de Poitiers.
- [8] Barsoum, M.W. and T. El-Raghy, *Synthesis and characterization of a remarkable ceramic:  $Ti_3SiC_2$* . Journal of the American Ceramic Society, 1996. **79**(7): p. 1953-1956.
- [9] Blaha, P., K. Schwarz, and J. Luitz, *WIEN97: full potential linearized augmented plane wave package for calculating crystal properties; release 97.8 (April 1999)*. 1999: University of Technology, Inst. of Physical and Theoretical Chemistry.
- [10] Perdew, J.P. and Y. Wang, *Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas*. Physical Review B, 1992. **46**(20): p. 12947.
- [11] Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*. Physical review letters, 1996. **77**(18): p. 3865.

# *Chapitre I : Présentation des phases MAX*



### Chapitre I

#### I-1 Introduction

Les phases MAX, initialement découvertes en 1960 par Hans Nowotny et son équipe [1], représentent une catégorie unique de matériaux ternaires, composés de carbures et de nitrures. Toutefois, il a fallu attendre jusqu'aux années 1990, soit trois décennies plus tard, pour que leurs propriétés exceptionnelles soient pleinement reconnues, principalement grâce aux travaux pionniers du Professeur M.W. Barsoum et de son équipe à l'Université Drexel de Philadelphie. Leur recherche a englobé de nombreuses synthèses de ces carbures ainsi que la caractérisation systématique des nitrures et des composés apparentés. Les phases MAX se caractérisent par des propriétés intrigantes qui occupent une position intermédiaire entre celles des métaux et des céramiques. Dans cette section, nous offrons un bref aperçu des phases MAX. Il est pertinent de noter que notre objectif ne consiste pas à compiler une liste exhaustive de références sur les phases MAX, car de nombreuses sont disponibles. Au lieu de cela, notre intention est de doter le lecteur des connaissances fondamentales nécessaires pour appréhender les défis qui nous attendent dans cette étude.

#### I-2 Historique

Ainsi qu'il a été cité au début de cette thèse en introduction général, les phases MAX proviennent des phases Hägg, appelées phases H connues depuis les années soixante et dont la composition chimique est  $M_2AX$ . De plus les phases de Hägg sont des céramiques conductrices, électriques et thermique, ces phases ont une structure hexagonale[2], ce sont des composés lamellaires constitués d'unités  $M_{n+1}X_n$  (où M est un métal de transition et X est C et /ou N) [3] séparées par des plans purs d'un élément du groupe A du tableau périodique (principalement IIIA et IV A), c'est à dire que leur formule chimique est  $M_{n+1}AX_n$ , cette composition chimique de ces matériaux vas transférer leur nom aux phases MAX. En 1967, Nowotny et son groupe découvrirent le  $Ti_3SiC_2$  et le  $Ti_3AlC_2$ , ces deux matériaux étant reliés structurellement aux phases H puisque formés d'une alternance de plan pur de A et d'unités  $M_3X_2$ . En 1972 Nick et coll

[4] montrèrent que  $Ti_3SiC_2$  était un matériau atypique. En 1993, Pampuch et coll [5] parvinrent à synthétiser le  $Ti_3SiC_2$  ayant une pureté de l'ordre de 80- 90% en volume, ils purent alors montrer que  $Ti_3SiC_2$  était plutôt rigide avec des valeurs du module de Young et de module de cisaillement de 326 et 135 GPa respectivement et que par ailleurs ce matériau était usinable, ils confirmèrent aussi la faible dureté de  $Ti_3SiC_2$  puis notèrent que le rapport rigidité/dureté faisait que ce matériau était plutôt assimilable à un métal plutôt qu'à une céramique. Le regain d'intérêt pour ces matériaux date de 1996 [1], époque à laquelle l'équipe animée par le Professeur M.W. Barsoum de l'Université de Drexel à Philadelphie (USA) entama un ambitieux programme d'étude sur les conditions de synthèse par pression isostatique à haute température (HIP) de phases MAX de haute pureté sous forme massive. Les réels progrès alors obtenus permirent l'accès à la connaissance des propriétés intrinsèques de ce type de matériaux. Ainsi ce groupe a pu montrer par exemple que contrairement à Nowotny et al qui prétendaient que  $Ti_3SiC_2$  ne fondait pas mais se dissociait à  $1700\text{ C}^0$  en TiC et en liquide, le  $Ti_3SiC_2$  était stable sous atmosphère inerte jusqu'à  $1700\text{ C}$ . Ils informèrent également un résultat erroné, qui tempéra pendant longtemps l'intérêt porté à  $Ti_3SiC_2$ , qui était la soi-disant faible résistance à l'oxydation de ce dernier au-dessus de  $1200\text{ C}^0$ . Barsoum et coll réussirent également à synthétiser la phase 413 connue sous forme massive  $Ti_4AlN_3$  [6].

### I.3. Structure des phases MAX

#### I.3.1. Éléments chimiques

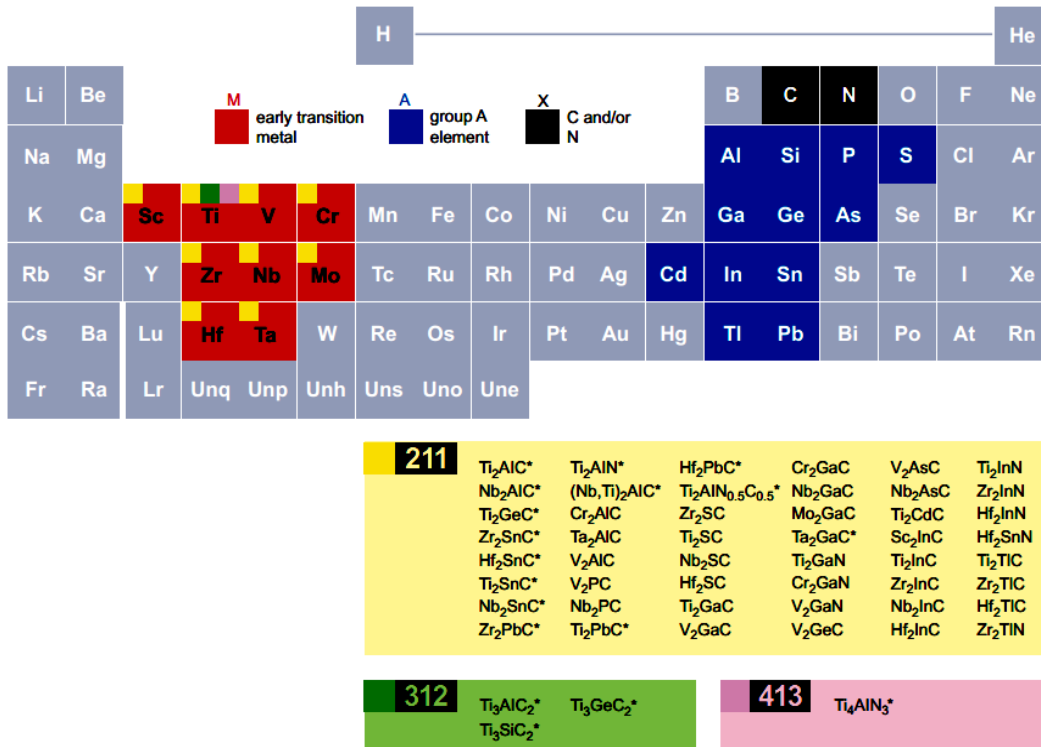
Les phases MAX tirent leur nom de leur composition chimique  $M_{n+1}AX_n$  avec :

M : un métal de transition (titane, chrome, zirconium, molybdène, .....).

A : un élément du groupe A du tableau périodique (silicium, aluminium, étain.....).

X : l'azote et / ou le carbone.

L'indice n varie de 1 à 3, et les structures  $M_2AX$ ,  $M_3AX_2$  et  $M_4AX_3$  correspondantes sont nommées respectivement 211, 312 et 413. La figure (I.1) montre les différents éléments utilisés et donne la liste des phases thermodynamiquement stables [7].

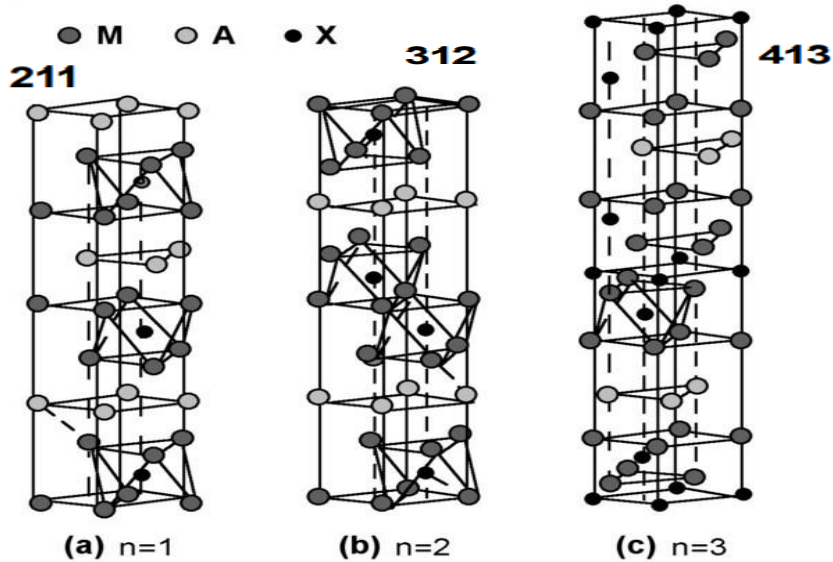


**Figure (I.1) :** Localisation dans le tableau périodique des éléments constitutifs des phases MAX et liste des différentes phases thermodynamiquement stables [7].

### I.3.2. Structure cristallographique

Les phases MAX ont une structure hexagonale et sont décrites par le groupe **P63/mmc** d'espace ,avec (c/a=4-5), présente une très grande anisotropie vu Les liaisons inter atomiques qui sont principalement dues à des hybridations des états *d* du métal de transition avec les états *p* des autres éléments et peuvent être assez complexes avec à la fois un caractère covalent et ionique. La figure (I.2) présente les différentes mailles élémentaires selon la valeur de n, dans chaque cas, nous avons alternance de couches pures de l'élément M séparées par des couches de l'élément A, les atomes X remplissant les sites octaédriques entre les couches M, la différence entre ces trois groupes réside uniquement sur le nombre de couches M, dans le cas du groupe , nous avons deux couches de l'élément M, trois pour le groupe 312 et quatre pour le groupe 413, cependant, dans tous les cas, l'atome X occupe les sites octaédriques formés par les atomes M, les éléments A se situent au centre de prismes trigonaux qui forment des sites

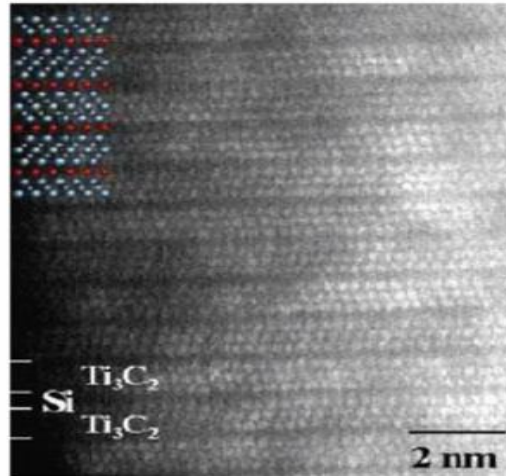
de volume plus grand que celui des sites octaédriques et ils sont donc à même d'accueillir des atomes A plus gros, les octaèdres  $M_6X$  sont identiques à ceux trouvés dans les structures cubiques de type NaCl [6].



**Figure (I.2) :** Les trois mailles élémentaires des trois structures des phases (MAX)

(a):211, (b):312, (c):413 [6, 7]

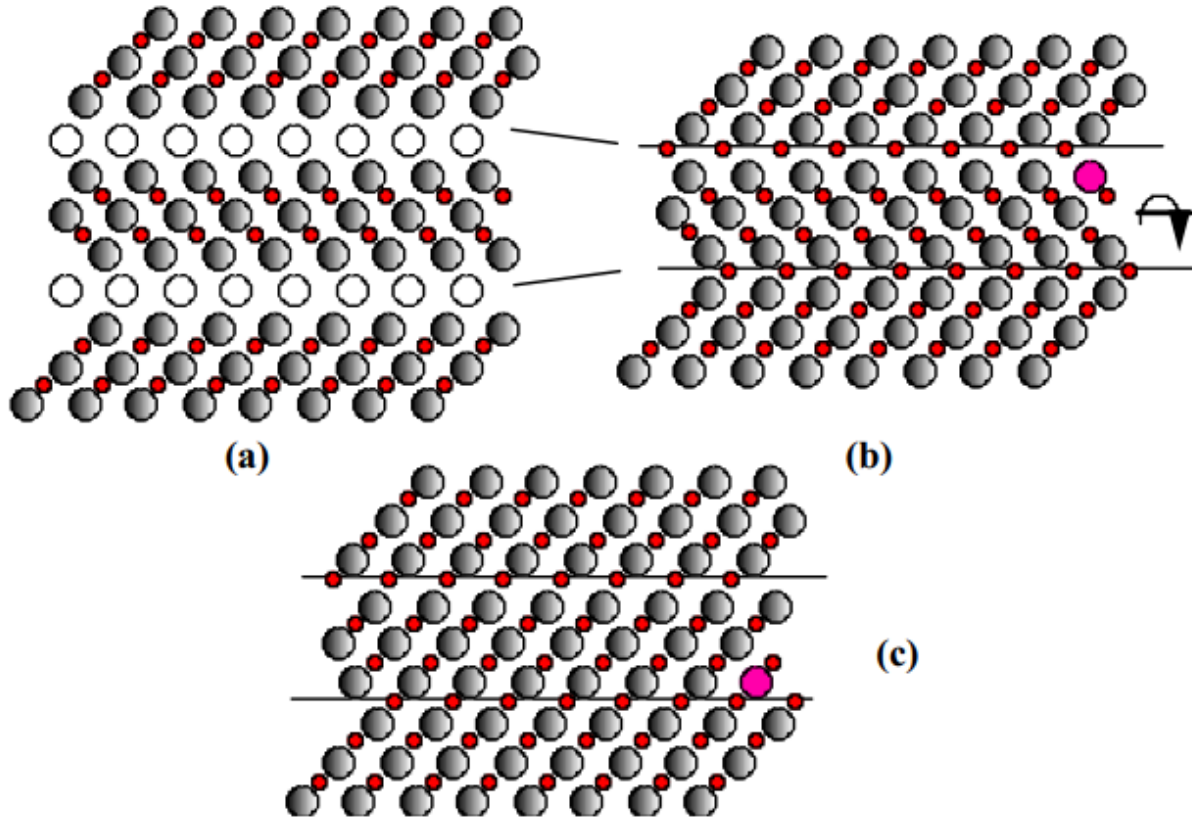
Cette structure particulière fait que les phases MAX peuvent être qualifiées comme étant des matériaux nano-lamellaires ce qui est clairement mis en évidence sur les images de microscopie électronique haute résolution (METHR), à titre d'exemple on observe nettement sur la figure (I.3) un contraste chimique montrant l'alternance des unités  $Ti_3C_2$  et des plans purs de silicium caractéristiques de la structure 312 de  $Ti_3SiC_2$ .



**Figure (I.3) :** Image METHR de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  [8].

Sur beaucoup de points il existe une ressemblance étroite, tant du point de vue structural que des propriétés, entre la phase et  $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$  le composé binaire stœchiométrique  $\text{M}_{n+1}\text{X}_n$  auquel elle s'apparente, il est important ici de rappeler leurs similarités structurales, ainsi, Barsoum [9] a illustré la transformation de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  en  $\text{TiC}$  par un processus comprenant trois étapes représenté schématiquement sur la figure (I.4). (a) on remplace tout d'abord les atomes de silicium par des atomes de carbone, il en résulte une structure de type NaCl fortement maclée où les plans précédemment occupés par les atomes de silicium sont maintenant des plans miroir, (b) on supprime ensuite le maillage entre unités  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  adjacentes par une rotation autour d'un axe perpendiculaire à l'axe  $c$ , (c) on obtient ainsi un plan (110) de  $\text{TiC}$ , dans le cas de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  à cette transformation est associée une diminution de 15% en volume de la maille, cette transformation est l'un des modes préférentiels selon lequel  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  réagit et se décompose.





**Figure (I.4)** : a) plan  $(11\bar{2}0)$  de  $Ti_3SiC_2$ , b) remplacement des atomes Si par C et rotation supprimant le maillage, c) structure finale plans  $(110)$  de MC [9]

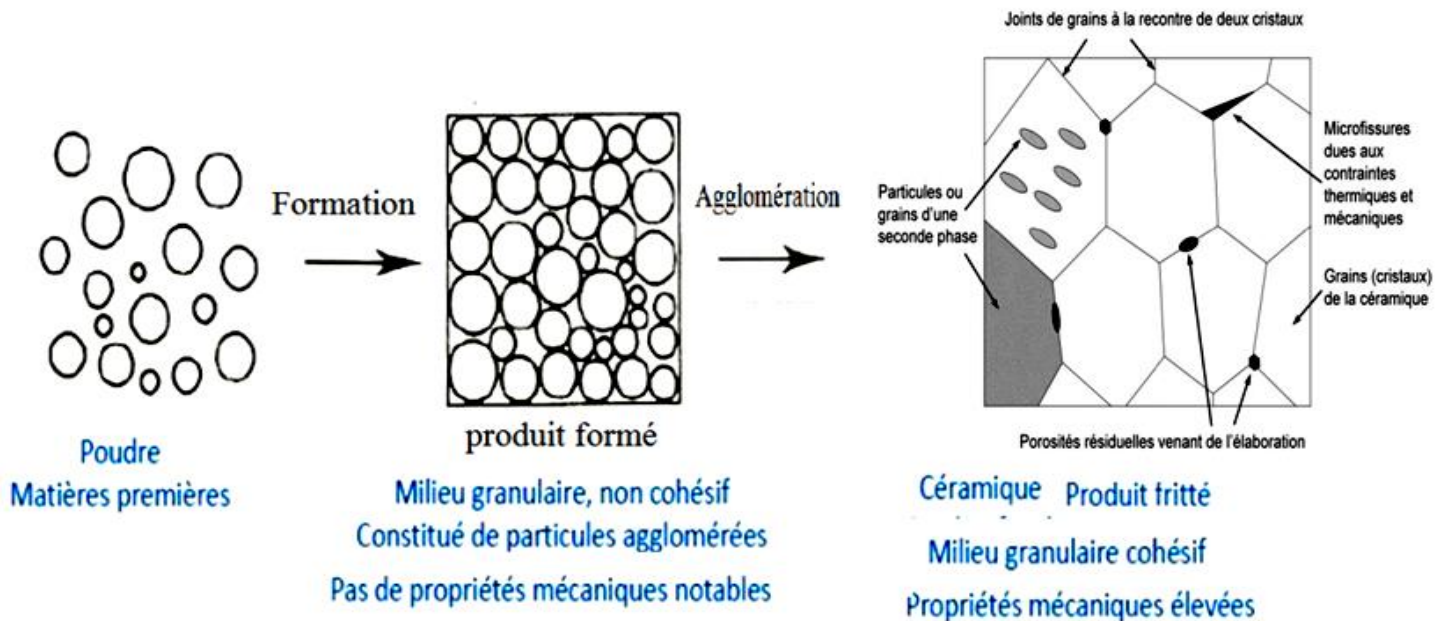
### I.3.3 Structure électronique

Les résultats de calculs ab-initio sont prouvés que les principaux types de liaison qui se trouve dans les phases MAX sont : métalliques, covalentes et ioniques.

### I.3.4 Microstructure :

La structure générale d'une céramique est schématisée sur la figure (I.5), elle peut être composée de grains d'une même phase ou de phases différentes, séparés par des joints de grains, des défauts liés aux procédés d'élaboration, peuvent également être présents et fragiliser la structure, ces défauts sont soit des porosités résiduelles après frittage, soit des microfissures apparaissant aux joints de grains lors du refroidissement, la

connaissance de, la microstructure (taille de grains), ainsi que du type et de la taille des défauts présents initialement dans la structure est essentielle, ces informations pouvant influencer de façon importante sur le comportement du matériau (par exemple le comportement à la rupture dans le cas des défauts).



**Figure (I.5) :** La structure générale d'une céramique [10].

### I.3.5 Élaboration

Différentes techniques de synthèse utilisées classiquement par les céramistes sont mises en œuvre pour fabriquer les phases MAX.

#### a) Techniques d'élaboration

Contrairement aux métaux et aux polymères qui peuvent être moulés, forgés ou usinés, les céramiques sont en général difficiles à mettre en forme, seul le verre peut être fondu, ayant une température de fusion relativement faible, les matériaux comme l'argile peuvent également être facilement travaillés après un ajout d'eau qui les rend malléables. Cependant, étant donné leur caractère réfractaire et leur grande fragilité, la plupart des céramiques techniques ne sont pas facilement mises en forme, cette étape se fait donc en même temps que la synthèse du matériau dense, basée sur le principe de frittage. Ce

principe consiste en l'utilisation de poudres de base concassées, mélangées, puis pressées dans la forme désirée et cuites selon différents procédés jusqu'à obtenir la pièce finale, des techniques de projection peuvent également être utilisées pour obtenir des dépôts de ces matériaux, cette partie présente succinctement un certain nombre de ces procédés [10].

### b) Le frittage naturel

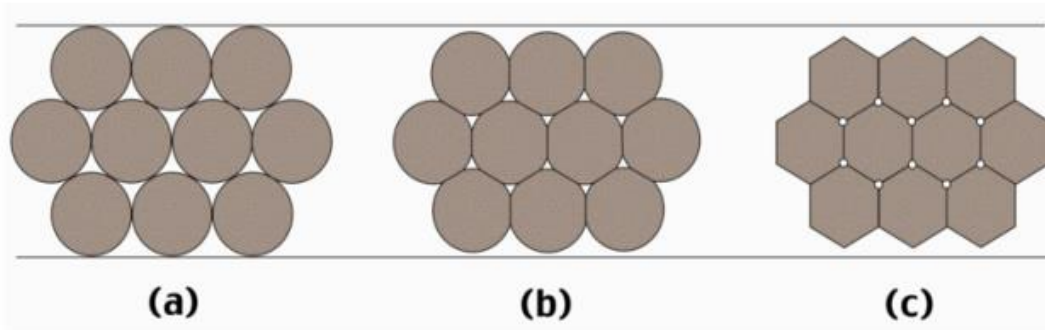
**Principe.** Le frittage n'est pas un phénomène encore bien connu. De nombreux articles de la littérature s'attachent à en améliorer la compréhension ainsi qu'à tenter de le simuler l'enjeu pour les céramistes est de réussir à obtenir une densité égale à la valeur théorique pour la céramique, en apportant la plus faible quantité d'énergie possible. Le principe de frittage sans ajout de pression est appelé frittage naturel. Il existe trois types de frittage :

\* Le frittage en phase solide : Tous les constituants restent à l'état solide tout au long du frittage, la densification passe par un changement de forme des grains, le transport de matière se produisant principalement par diffusion aux joints de grains.

\* Le frittage en phase liquide : Un liquide visqueux se forme, remplissant plus ou moins complètement les espaces poreux du compact initial, la densification se produit principalement par mise en solution et re-précipitation du solide, ce qui permet un transport de matière rapide.

\* Le frittage réactif : Deux ou plusieurs constituants réagissent ensemble lors du frittage, la densification se faisant par la précipitation du nouveau composé, le principe du frittage est l'utilisation de l'énergie de surface disponible lorsque le matériau est sous forme de poudre afin d'obtenir une structure dense, dans ce cas deux phénomènes entrent en compétition pour minimiser l'énergie du système en minimisant cette énergie de surface, un phénomène d'augmentation de la taille des particules de la poudre préalablement compactée les tailles des grains et des pores augmentent alors ensemble dans la structure, et un phénomène de création et extension de joints de grains, suivi d'un grossissement des grains qui permettent à la structure de se densifier c'est le frittage [11], il est important de bien maîtriser les données du procédé comme le temps, la température et la taille initiale des particules, les raisons de l'apparition de l'un ou de l'autre des phénomènes ne sont pas

encore totalement maîtrisées à l'heure actuelle, une étude expérimentale basée sur quelques remarques fondamentales est donc nécessaire pour tout nouveau matériau, d'un point de vue pratique, après compaction de la poudre par pressage à froid, on place le système dans un four à la température de frittage usuellement autour de  $2/3 T_f$ , avec  $T_f$  est la température de fusion dans le cas d'un frittage en phase solide, les particules de la poudre se soudent entre elles par la création de petits cols qui s'élargissent peu à peu, comme schématisé sur la figure (I.6), cette technique laisse tout de même entre les grains des porosités résiduelles, dont la taille est directement liée à celle de la poudre de départ. Le frittage en phase liquide permet de diminuer sensiblement cette porosité, en favorisant le rapprochement des particules car il permet d'éviter une croissance excessive des grains grâce à sa plus grande rapidité, cependant il nécessite l'ajout d'une petite quantité d'autres composés pour constituer la phase liquide liante pendant le processus, est donc proscrit pour l'étude d'un matériau pur [10].



**Figure (I.6) :** Le principe de frittage en phase solide [10].

Les étapes du procédé sont donc les suivantes :

1. Obtention de la poudre initiale par un procédé adéquat, ou mélange des poudres de base dans le cas d'un frittage réactif.
2. Compaction de cette poudre afin de lui donner la forme finale de la pièce (en tenant compte du retrait).
3. Mise à la température de frittage dans un four, en général sous atmosphère contrôlée pendant le temps de frittage. Plus la poudre sera fine ( $<1 \mu m$ ), plus l'énergie de surface sera importante et moins les porosités seront grandes, l'obtention d'une poudre de grande

qualité est donc primordiale, la poudre de base peut avoir la composition de la céramique finale ou bien être constituée du mélange stœchiométrique des différents éléments, comme dans le cas du frittage réactif, dans ce cas, la création du matériau sa densification et sa mise en forme se font simultanément, si la poudre de base à la composition finale de la céramique, elle doit être obtenue par un autre procédé, les poudres de carbure et de nitrure de silicium sont par exemple obtenues par réaction du silicium sur le carbone et l'azote respectivement, la poudre d'alumine est fabriquée à partir de son composé hydraté, la bauxite, extraite du gisement, puis concassée, chauffée et tamisée afin d'obtenir la poudre finale [10].

### c) Pressage à chaud

Les techniques de pressage à chaud permettent d'améliorer la densification de la céramique en facilitant la fermeture des pores entre les grains, la pression et la température sont appliquées simultanément à la poudre de base, ce qui augmente leur efficacité par rapport à un frittage nature, ces techniques présentent l'avantage de permettre une densification très rapide du matériau, et donc d'éviter une croissance de grains trop importante si nécessaire, cependant, ces techniques sont difficilement utilisables dans le milieu industriel à cause des coûts élevés des fours et outils, ainsi que leur difficile adaptation à une production en continu, le pressage étant effectué soit sous vide, soit sous atmosphère inerte.

### d) Techniques de dépôt

#### -Dépôts chimique en phase vapeur (CVD)

Le procédé CVD consiste à réaliser un dépôt à l'aide de composés volatils du revêtement à former, la réaction chimique des composés au niveau de la surface à revêtir génère le produit solide, cette réaction chimique nécessite un apport de chaleur du substrat qui peut être chauffé par effet joule, induction radiation thermique, ou laser. Le point de départ de cette technique pour la synthèse du  $Ti_3SiC_2$  est un système réactif du type  $TiCl_4-SiCl_4-CCl_4-H_2$  [12] ou  $TiCl_4-SiCl_4-CH_4-H_2$  [12, 13].



### - Dépôts par ablation laser pulsé (PLD)

La technique PLD consiste en l'évaporation d'une cible solide sous l'action de pulsions laser répétées, très énergétiques et de courte durée, dans une chambre sous ultravide. L'absorption importante de la radiation électromagnétique par la surface de la cible entraîne une rapide évaporation des matériaux de celle-ci, qui vont ensuite se condenser sur la surface à déposer. Ce substrat est lui-même mis en température selon la structure de dépôt voulue. Les cibles utilisées pour cette technique sont petites par rapport à la taille nécessaire pour d'autres techniques de projection. Leur stœchiométrie peut être directement transférée au dépôt final du fait de la rapidité d'évaporation de la surface de la cible sous l'action du laser qui évite une discrimination des différents éléments par leurs différentes températures d'évaporation [10].

### - Dépôts physique en phase vapeur (PVD)

Palmquist et Molina-Aldareguia et al. [14, 15] sont parvenus à faire croître des films épitaxiaux de  $Ti_3SiC_2$  en utilisant différentes méthodes de projection PVD. Deux types de cibles, l'une en  $Ti_3SiC_2$  fritté et l'autre composée de trois cibles distinctes de Ti, Si et C, ont donné des croissances de film de 20 et 50  $\text{\AA} \cdot \text{min}^{-1}$  respectivement. Les plans de base du  $Ti_3SiC_2$  s'orientent parallèlement à la surface du film d'encrage en TiC. Les films déposés sont essentiellement composés de  $Ti_3SiC_2$ , avec du  $Ti_4SiC_3$  en impureté en surface du film, et de fines couches de TiC épitaxiale réparties dans la structure.

## I.4 Propriétés des phases MAX

Les phases MAX combinent les meilleures propriétés des métaux et des céramiques, thermiquement, élastiquement, chimiquement et électriquement, les phases  $M_{n+1}AX_n$  partagent les mêmes avantages que l'élément binaire  $MX_n$  correspondant.

### I.4.1. Propriétés électriques

La résistivité des phases MAX montre un comportement métallique, elle augmente linéairement avec la température suivant la relation :

$$\rho(T) = \rho_0 [1 - \beta(T - T_{RT})] \quad (\text{I-1})$$

Avec  $\rho_0$  est la résistivité à température ambiante ( $T_{RT}$ ),  $\beta$  est le température-coefficient de la résistivité exprimé en ( $K^{-1}$ ) [9, 16]. Les phases MAX sont de bons conducteurs, électriques, leurs conductivités électriques se situent dans la gamme entre  $0,37.10^6 (\Omega.m)^{-1}$  et  $14,3.10^6 (\Omega.m)^{-1}$  correspondant à des valeurs de résistivité ( $\rho$ ) entre  $0,07.10^{-6} \Omega.m$  et  $2,7.10^{-6} \Omega.m$  ce qui les place dans le domaine de la conductivité métallique, Cette propriété les distingue donc de l' $Al_2O_3$ , du  $Si_3N_4$ , ou du  $TiO_2$  qui sont des céramiques Isolantes ( $\rho (TiO_2) \approx 10^{10} \Omega.m$ ). Comme dans le cas des métaux, leur conductivité Augmente linéairement avec la diminution de la température [9], à l'exception de  $Ti_4AlN_3$  qui présente la plus grande résistivité mesurée pour les MAX ( $2.6 \mu.\Omega.m$ ). La résistivité des phases  $Ti_2AX$  est presque deux à trois fois inférieure à celle des binaires  $TiX$ , la plus faible résistivité pour les  $M_2AX$  est  $0.07(\mu.\Omega.m)$  mesurée pour  $Hf_2PbC$ , et la plus grande  $0.74 (\mu.\Omega.m)$ . Pour le  $Cr_2AlC$ . On note parfois, une grande différence entre les résistivités mesurées pour le même composé ; cela peut être expliqué par la grande sensibilité des céramiques aux procédures de fabrications ainsi qu'aux caractéristiques macroscopiques des phases étudiées [17]. Les mesures basées sur l'effet *Hall*, l'effet *Seebeck* et la magnétorésistance, montrent que les phases MAX sont des conducteurs compensés, dont la conductivité électrique est assurée par les deux types de porteurs de charge (électrons  $n$  et trous  $p$ ) [18]. En plus des bonnes propriétés électriques des phases MAX, certaines phases montrent le comportement d'un supraconducteur,  $T_c = 7.8 K$  pour le  $Nb_2SnC$  [19, 21]. La contribution des méthodes de calculs ab-initio, dans la caractérisation des phases MAX est importante, la structure de bande calculée pour les phases MAX montre le comportement d'un conducteur, aucun gap d'énergie au niveau de Fermi n'est observé. La conduction est généralement assurée par les électrons  $d$  du métal de transition [22, 23].

### I. 4.2. Propriétés thermiques

Les phases MAX sont de très bons conducteurs de la chaleur. La conductivité thermique est écrite sous la forme [5,25] :  $K_{th} = K_e + K_{ph}$  (I-2)

$K_e$ : La contribution des électrons à la conductivité thermique.

$K_{ph}$ : La contribution des phonons à la conductivité thermique.

En se basant sur le type de porteurs de l'énergie, on tire les résultats suivants [16, 24, 25]

\* Pour les phases avec A différent de l'Aluminium on a :  $K_{ph} \ll K_e$ .

Dans le cas contraire où le composé contient l'Aluminium, la contribution des phonons est très importante.

\* L'augmentation du numéro atomique de l'élément A supprime la conductivité des phonons.

\* Pour les solutions solides des phases MAX ; la contribution des phonons est totalement supprimée, il apparaît que  $K_{ph}$  est très sensible à la qualité du cristal (la présence des défauts).

### I. 4.3. Stabilité des phases MAX à haute température

Les phases MAX ne fondent pas, mais se décomposent à haute température. La décomposition produit le carbure ou le nitrure du métal de transition et l'élément du groupe A, selon la réaction suivante [9] :  $M_{n+1}AX_n \rightleftharpoons M_{n+1}X_n + A$  (I-3).

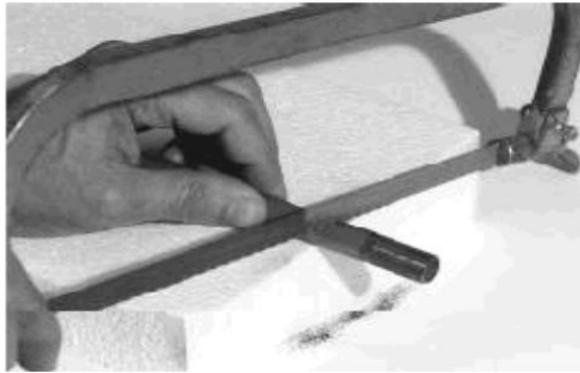
Le coefficient de dilatation thermique des phases MAX est un peu plus fort que celui des binaires MX correspondants. La résistance aux chocs thermiques est un facteur très important dans les propriétés thermiques, ce facteur peut être défini comme le gradient de la température que peut subir la céramique sans que les propriétés mécaniques n'en soient affectées [9]. Dû à la fragilité et la faible conductivité thermique, la majorité des céramiques sont sensibles aux chocs thermiques. Les phases MAX, bien que fragiles, se distinguent par une très grande résistance aux chocs thermiques, le  $Ti_3SiC_2$  peut supporter des chocs thermiques depuis  $1400\text{ C}^0$  jusqu'à la température ambiante. La température de décomposition des phases MAX varie de  $850\text{ C}^0$  pour  $Cr_2GaN$  à  $2300\text{ C}^0$  pour  $Ti_3SiC_2$  [9]. Les phases MAX sont tout à fait stables, les liaisons de l'élément A sont les plus faibles et ceux qui se décomposent les premiers [20].

### I. 4.4. Résistance à l'oxydation

Une résistance à l'oxydation est nécessaire pour un matériau susceptible d'être utilisé à l'air libre à haute température. Les matériaux les plus résistants à l'oxydation sont les oxydes, mais ils présentent le désavantage d'être sensibles aux chocs thermiques. La résistance d'un matériau à l'oxydation dépend de sa capacité de créer en surface une couche protectrice d'oxyde imperméable [24, 25]. Au-dessus de  $1200\text{ C}^{\circ}$ , le meilleur oxyde connu est le  $\text{SiO}_2$ . La résistance à l'oxydation pour le  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  est la plus forte parmi les autres phases synthétisées à nos jours [11, 24, 26, 27], ce composé forme une couche protectrice d'alumine,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , adhérente et résistante jusqu'à des températures de  $1400\text{ C}^{\circ}$ [24].

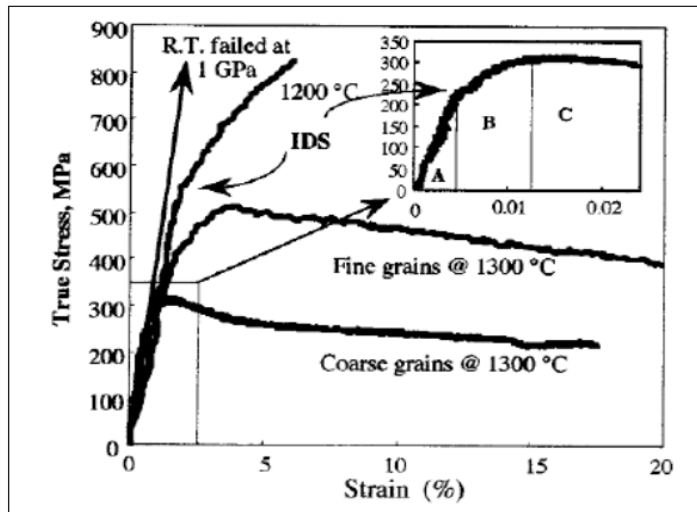
### 1.5. Propriétés élastiques et mécaniques

De manière générale, les phases MAX sont élastiquement plutôt rigides. Ceci est tout particulièrement vrai pour les composés 312. Les modules d'Young, à la température ambiante,  $E_{\text{RT}}$ , prennent des valeurs supérieures à 300 GPa. De la même manière, les modules de cisaillement  $u_{\text{RT}}$  et de rigidité B sont généralement proches de 120 et 200 GPa respectivement. Le coefficient de Poisson pour tous ces matériaux est proche de 0.2, valeur bien plus faible que celle du Ti Pur ( $\approx 0,3$ ) et plus en accord avec celle du composé stœchiométrique TiC ( $\approx 0.19$ ). De manière peu surprenante, étant donnée la plus grande fraction de liaisons M-X dans les composés 312 et 413 que dans les composés 211, ces derniers sont moins rigides [28]. Élastiquement,  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  et  $\text{Ti}_4\text{AlN}_{2.9}$  sont des matériaux dont les rigidités sont comparables (et ce même à haute température) à celle du molybdène, un métal renommé pour sa rigidité et ces excellentes propriétés à haute température, mais non pour sa densité ( $10.2\text{ g/cm}^3$  contre environ  $4.5\text{ g/cm}^3$  pour les phases MAX) ni pour sa facilité d'usinage. Bien que les températures de Debye des phases MAX soient relativement élevées et comparables à celles des céramiques plutôt qu'à celles des métaux, ce sont néanmoins des céramiques usinables à température ambiante ainsi que montré sur la Figure (I.7).



**Figure (I.7) :** une céramique usinable ( $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ) [28]

Cette caractéristique hors du commun constitue ce qui les rend très attractives pour les applications. La majorité des études a été effectuée sur le composé  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , comme la plupart des céramiques, les propriétés mécaniques des phases MAX dépendent de la taille des grains. Les courbes déformation-contrainte des composés  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  montrent qu'à température ambiante et pour une vitesse de déformation de  $5.10^{-3}\text{s}^{-1}$ , la rupture est fragile. La contrainte à la rupture est fonction de la taille des grains : pour les microstructures à petits grains elle a lieu à 1 GPa, et pour celles à gros grains à environ 700 MPa [28]. A  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ , la réponse déformation-contrainte en compression, présente trois étapes, voir (Figure. I.8), dénotées respectivement A : un régime élastique, B : l'étape de déformation inélastique et C : un adoucissement avant rupture. Les allongements à la rupture dépendent de la température mais aussi de la vitesse de déformation. Les déformations plastiques dans les phases MAX se font majoritairement, par glissement dans les plans de base. Ce mécanisme de déformation « Kink band » est couramment rencontré sous l'effet d'une contrainte de compression dans les métaux hexagonaux ou les alliages ayant un rapport  $c/a > 1.73$ . Il n'est donc pas surprenant que les phases MAX, dont le rapport  $c/a$  est bien supérieur à cette valeur, se déforment suivant ce mécanisme [9, 16, 25].



**Figure (I.8)** : Déformation contrainte pour le  $Ti_3SiC_2$  à 1300 °C, extraite de [9, 11, 26].

La dureté des phases MAX est faible et plutôt anisotrope par rapport à la dureté des binaires MX. La dureté des phases MAX synthétisées jusqu'à présent est généralement comprise entre 1.4 et 8 GPa. La valeur la plus élevée de 8 GPa est observée pour  $Ti_2SC$  [25]. Dans les phases MAX il est difficile de fissurer le matériau par indentation, en effet ces phases ont la capacité de confiner les défauts créés à une petite région autour de l'empreinte. Par microscopie à balayage il semblerait que ce phénomène d'absorption de l'énergie serait dû à une microfissuration diffuse, une fracture lamellaire, un déchaussement de grains et un flambage de grains individuels [25].

### I.6. Domaines d'applications

Donnant de bonnes propriétés mécaniques à haute température les phases MAX trouvent leurs applications comme des composés utilisés à haute température [9, 25] :

- \* Composites pour des applications structurales. Exemple (poudres de  $Ti_3SiC_2$  et  $Ti_2AlC$  ; utilisées pour faire d'autres céramiques structurales et à haute température [29].
- \* Les phases MAX sont facilement usinées à des tolérances très élevées, ce qui devrait rendre le coût des pièces finales compétitif par rapport à d'autres céramiques structurales
- \* Remplacer les céramiques traditionnelles, les phases MAX se caractérisent par leurs simples usinabilités à la matière finale.

## Chapitre I. Présentation des phases MAX

---

\* Mobilier de fours, se basant sur leurs résistances à l'oxydation, usinabilité, résistance excellente aux chocs thermique.

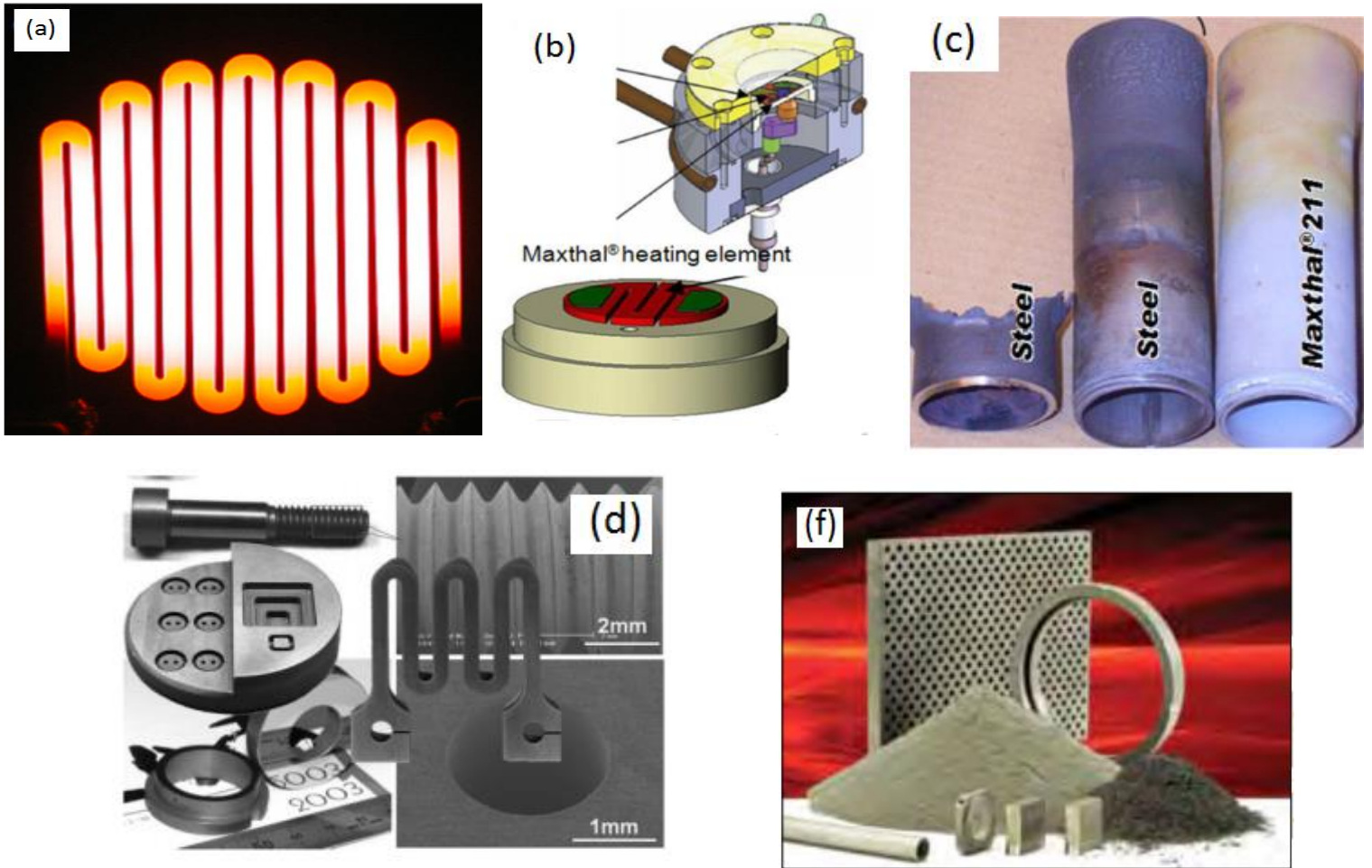
\* Couches protectrices sur différents composants.

\* Exploitant leur conductivité thermique, les phases MAX peuvent être utilisées comme des composantes d'échange thermique (refroidissement).

\* Applications dans les parties tournantes. La Fig. I.9, présente quelques composantes fabriquées à partir des phases MAX commercialisée sous le nom Maxthal [25] :

- (a) et (b): Élément de chauffage.
- (c) : Bruleurs à gaz, comparaison entre une composante de phase MAX et une autre d'acier après une année d'utilisation.
- (d) : Echantillon de  $Ti_3SiC_2$  usiné aux géométries différentes.
- (f) fabrication des poudres et des pièces en  $Ti_3SiC_2$  et  $Ti_2AlC$  [29]





**Figure (I.9) :** Echantillons de phases MAX, et leurs prospectives applications à haute température [20].



### Références :

- [1] Barsoum, M.W. and T. El-Raghy, *Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>*. Journal of the American Ceramic Society, 1996. 79(7): p. 1953-1956.
- [2] Hug, G. and E. Fries, Full-potential electronic structure of Ti<sub>2</sub>AlC and Ti<sub>2</sub>AlN. Physical Review B, 2002. **65**: p. 113104.
- [3] Wang, J. and Y. Zhou, Dependence of elastic stiffness on electronic band structure of nanolaminate M<sub>2</sub>AlC (M= Ti, V, Nb, and Cr) ceramics. Physical Review B, 2004. **69**(21): p. 214111.
- [4] Nickl, J., K. Schweitzer, and P. Luxenberg, Gasphasenabscheidung im system Ti-Si-C. Journal of the Less Common Metals, 1972. **26**(3): p. 335-353.
- [5] Pampuch, R., et al., Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-Based Materials Produced by Self-Propagating High-Temperature Synthesis(SHS) and Ceramic Processing. Journal of Materials Synthesis and Processing(USA), 1993. **1**(2): p. 93-100.
- [6] Dolique, V., Elaboration et caractérisation structurale de films minces et revêtements de Ti<sub>2</sub>AlN. 2007, Université de Poitiers.
- [7] Barsoum, M.W. and T. El-Raghy, The MAX phases: Unique new carbide and nitride materials: Ternary ceramics turn out to be surprisingly soft and machinable, yet also heat-tolerant, strong and lightweight. American scientist, 2001. **89**(4): p. 334-343.
- [8] Palmquist, J.-P., et al., M<sub>n+1</sub>A<sub>n</sub>X<sub>n</sub> phases in the Ti-Si-C system studied by thin-film synthesis and ab initio calculations. Physical Review B, 2004. **70**(16): p. 165401.
- [9] Barsoum, M.W., The M<sub>n+1</sub>A<sub>n</sub>X<sub>n</sub> phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates. Progress in solid state chemistry, 2000. **28**(1-4): p. 201-281.
- [10] Souchet, A., Comportement tribologique d'une phase MAXW: transition et effets d'échelle sur différents Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. 2004, Ecully, Ecole centrale de Lyon.

- [11] El-Raghy, T. and M.W. Barsoum, Processing and mechanical properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>: I, reaction path and microstructure evolution. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999. **82**(10): p. 2849-2854.
- [12] Pickering, E., W.J. Lackey, and S. Crain, CVD of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. *Chemical Vapor Deposition*, 2000. **6**(6): p. 289-295.
- [13] Racault, C., et al., On the chemical vapour deposition of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> from TiCl<sub>4</sub>-SiCl<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> gas mixtures: Part II An experimental approach. *Journal of materials science*, 1994. **29**: p. 3941-3948.
- [14] Palmquist, J.-P., et al., Magnetron sputtered epitaxial single-phase Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> thin films. *Applied Physics Letters*, 2002. **81**(5): p. 835-837.
- [15] Molina-Aldareguia, J.M., et al., Kink formation around indents in laminated Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> thin films studied in the nanoscale. *Scripta Materialia*, 2003. **49**(2): p. 155-160.
- [16] Barsoum, M.W., Physical properties of the MAX phases. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2006: p. 1-11.
- [17] Mitchell, B.S., *An introduction to materials engineering and science for chemical and materials engineers*. 2004: John Wiley & Sons.
- [18] Scabarozzi, T., et al., Electronic and thermal properties of Ti<sub>3</sub>Al (C0.5, N0.5)<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>Al (C0.5, N0.5) and Ti<sub>2</sub>AlN. *Journal of Applied Physics*, 2008. **104**(7).
- [19] Bortolozzo, A., et al., Superconductivity in the Nb<sub>2</sub>SnC compound. *Solid state communications*, 2006. **139**(2): p. 57-59.
- [20] MACHADO, A.J.D.S. and C.A.M. dos Santos, Materiais supercondutores modernos. *Revista USP*, 2012(92): p. 157-166.
- [21] Fan, X. and X. Yin, Microstructure and properties of carbon fiber reinforced SiC matrix composites containing Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. *Advanced Engineering Materials*, 2014. **16**(6): p. 670-683.
- [22] Hug, G., Electronic structures of and composition gaps among the ternary carbides Ti<sub>2</sub>M<sub>3</sub>C. *Physical Review B*, 2006. **74**(18): p. 184113.

- [23] Wang, J. and Y. Zhou, Recent progress in theoretical prediction, preparation, and characterization of layered ternary transition-metal carbides. *Annual Review of Materials Research*, 2009. **39**: p. 415-443.
- [24] Haddad, N., Etude des propriétés diélectriques des phases MAX par spectroscopie de pertes d'énergies des électrons. 2009, Université Paris Sud-Paris XI.
- [25] Sun, Z., Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds. *International Materials Reviews*, 2011. **56**(3): p. 143-166.
- [26] Gao, N., Y. Miyamoto, and D. Zhang, Dense Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> prepared by reactive HIP. *Journal of materials science*, 1999. **34**: p. 4385-4392.
- [27] Jovic, V., et al., Corrosion behavior of select MAX phases in NaOH, HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Corrosion science*, 2006. **48**(12): p. 4274-4282.
- [28] Alkazaz, M., Synthèse de films minces de phases MAX par recuit thermique - Application à la formation de contacts ohmiques sur SiC. 2014, Université de Poitiers: Poitiers.
- [29] Radovic, M. and M.W. Barsoum, MAX phases: bridging the gap between metals and ceramics. *American Ceramics Society Bulletin*, 2013. **92**(3): p. 20-27.

# *Chapitre II : Cadre général de DFT*

## Chapitre II

### II-1 Introduction :

Lors de l'examen des matériaux au niveau microscopique, différents modèles existent pour décrire son comportement. Ces modèles peuvent être classés en trois grandes catégories :

La première catégorie représente des modèles qui ne sont pas quantiques ce qu'on appelle des modèles empiriques, car les atomes sont représentés par des points matériels ou par des sphères solides qui adhèrent aux lois de la dynamique newtonienne et interagissent à travers des potentiels empiriques établis. La deuxième catégorie est des modèles semi-empiriques qui sont des versions simplifiées des modèles quantiques et impliquent un nombre défini de paramètres empiriques. Ils servent à fournir une première approximation de la solution d'un problème quantique, qui peut ensuite être utilisée comme point de départ pour un calcul ab-initio itératif. Et la dernière, les modèles ab-initio sont des modèles quantiques directement dérivés de l'équation de Schrödinger. Ces modèles permettent l'exploration complète de toutes les propriétés physico-chimiques du système. Les modèles ab-initio ne font intervenir que les constantes physiques fondamentales et ne comportent aucun paramètre empirique.

### II-2 Equation de Schrödinger à un électron

#### II-2.1. Hamiltonien exact du cristal

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II-1})$$

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste)

résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{total} = T_n + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e \quad (\text{II-2})$$

$T_n$  est l'énergie cinétique des noyaux,  $V_{nn}$  l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux,  $V_{ne}$  l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,  $V_{ee}$  l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et  $T_e$  l'énergie cinétique des électrons.

La solution de l'équation (II-1) avec  $H_{total}$  conduit à la résolution d'un problème à N corps.

### II-2.1.1. Approximation de Born Oppenheimer

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [1], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_n$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_{total} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{II-3})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement  $T_n$  et  $V_{nn}$  pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

### II-2.1.2. Approximation de Hartree

L'approximation de Hartree [2] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi_{approchée} = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad (\text{II-4})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale  $V_{ee}$  du système électronique est sur estimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte. Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de « Hartree-Fock » [2] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad \text{(II-5)}$$

Le calcul variationnelle montre que chaque fonction d'onde  $\psi_i(r)$  doit pour rendre minimale l'énergie moyenne  $\langle H \rangle$  être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule. Dans la suite du texte, nous utiliserons les unités atomique  $\hbar^2 = 2m = e^2/2 = 1$  avec la correspondance 1 u.a. de longueur = 0.529177 Å et 1 Ry = 13.605814 eV.

$$[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)]\Psi_i = E_i\Psi_i(r) \quad \text{(II-6)}$$

Le premier terme potentiel  $W(r)$  de cette équation est issu directement du hamiltonien H. Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme potentiel de l'équation (II-6),  $U_i(r)$ , appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron  $i$  par tous les autres électrons  $j \neq i$ , chacun étant dans son état  $\Psi_j$

$$U_i(r) = \iiint \frac{e^2 \rho_i(r')}{|r - r'|} d^3.r' \quad \text{(II-7)}$$

Avec, pour densité électronique au point  $r'$

$$\rho_i(r') = \sum_{j \neq i} |\psi_j(r')|^2 \quad (\text{II-8})$$

Il existe N équations de la forme (II-6) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels  $U(r)$ . Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

On distingue essentiellement trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [3, 4], utilisables, par exemple, pour les bandes « d » des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [4, 5] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [1] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [9, 7] applicables à une plus grande variété de matériaux. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [8] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « muffin tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

## II-2 .2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

### II-2 .2 .1 Introduction

Après la formulation de la mécanique quantique, *Thomas* (1926) et *Fermi* (1928) a introduit l'idée d'écrire l'énergie totale d'un système comme une fonctionnelle de la densité totale des électrons. Cette idée a été suivie par un travail purement théorique dû à *Hohenberg* et *Kohn* (1964) [9], qui ont donné la formulation d'une nouvelle théorie qui s'appelle ; la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*) [10, 11]. Après cette formulation, les physiciens se sont motivés pour chercher des nouvelles approches de calcul des structures électroniques (*Kohn* et *Sham* ; 1965). *Slater* [12] (1951) a développé une approche connue sous le nom de la méthode  $X\alpha$ . Cette méthode est utilisée dans



l'approximation de *Hartree-Fock* [2, 13]. La méthode  $X\alpha$  est généralement prise comme une forme simplifiée de la *DFT*. Contrairement à la théorie de *Hartree-Fock* qui se base sur une description des électrons individuels interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système, la *DFT* est basée sur la considération du système à "tout électrons".

Dans la *DFT*, l'énergie totale est décomposée en trois contributions : l'énergie cinétique, l'énergie du Coulomb due aux interactions électrostatiques entre toutes les particules chargées du système, et le terme d'échange et de corrélation due aux interactions à plusieurs électrons. Cette décomposition est formellement exacte, mais l'expression du terme d'échange et de corrélation est inconnue. Dans cette théorie, la densité totale des électrons est considérée comme étant la somme des densités électroniques construites à partir des fonctions d'onde d'un électron (*LDA*) [14, 16]. Ces fonctions d'onde d'un électron sont similaires à celles de la théorie de *Hartree-Fock*. La *DFT* a été successivement étendue pour les systèmes ouverts et les solides magnétiques. Dans ce cas, l'énergie d'échange et de corrélation ne dépend pas seulement de la densité locale d'électron, mais aussi de la densité locale du spin. Cette généralisation de la *LDA*, est nommée l'approximation de la densité locale du spin (*LSDA*) [14]. En réalité, l'application de l'approche de *Hartree-Fock* et l'approximation de la densité locale du spin dépend du type d'interaction entre les particules du système. Si ces interactions ont une dimension plus grande que la distance inter atomique, l'approche qui donne des bons résultats, c'est celle de *Hartree-Fock*, et qui décrit les interactions d'échange et de corrélation par des orbitales moléculaires (*MO*), ces orbitales sont larges et étendues au-delà de la distance inter atomique. Mais, si ces interactions sont de nature à courte portée, par rapport à la distance inter atomique, l'approximation de la densité locale est appropriée, parce que les orbitales moléculaires convergent très légèrement. Plusieurs travaux effectués en utilisant la *LDA* [17, 18] ont montrés que cette approche donne des bons résultats et fournies de meilleures informations sur les propriétés structurales des métaux, des composés de métaux de translation et des molécules

## II-2. 2. 2. L'évolution de la fonctionnelle de densité.

L'avantage du développement de la *DFT* [10, 11] consiste dans le calcul des structures des bandes énergétiques pour les solides, qui ont une vaste application dans la technologie moderne actuelle. Dans les années soixante (1960) [19], quand la chimie quantique commence par des études systématiques de *Hartree-Fock* sur les petites molécules [20], le calcul de structure des bandes a été possible seulement pour les systèmes simples, tels que pour le Cuivre où le Silicium qui contiennent seulement quelques atomes par maille élémentaire. La physique de l'état solide a pour but la compréhension des comportements électronique (conduction, résistivité, ...), des types de liaison, et la prédiction des excitations électronique (le gap et les spectres photo excitation, ...etc.). Pour une structure cristalline donnée, le potentiel cristallin est construit à partir des densités atomiques superposées. Les bandes d'énergie sont évaluées pour des points spéciaux dans l'espace des phases sans perfectionner la densité d'électron à travers la procédure self-consistence. La forme du potentiel cristallin est simplifier dans l'approximation *muffin-tin* qui a été développée par Slater (1937) [1], a un potentiel a symétrie sphérique autour des atomes et un potentiel constant entre les sphères atomiques. En 1970, la *DFT* devient une méthode très large en base, dans les calculs des structures de bandes d'énergie. Telles que la méthode des ondes planes augmentés (*APW*) (Slater, 1937) [21] et la méthode de *Korringa-Kohn-Rostoker* (*KKR*) (Korringa, 1947 ; Kohn et Rostoker, 1954) [7, 22]. Qui sont très ennuyeux autant que le système d'équation est résolu dans chaque étape itérative de la procédure self-consistence non linéaire (*les éléments de matrice dépendent de l'énergie*). L'étape majeure dans le développement de ces techniques est l'introduction des méthodes linéaires telle que la méthode linéaire des ondes planes augmentés (*LAPW*) [23, 24] [Koelling et Arbman, 1975 ; Andersen, 1975] et la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (*LMTO*) [24] [Andersen, 1975]. En 1980, les chimistes ont développé une seconde forme analytique dans la théorie de *Hartree-Fock* pour but d'investir des propriétés structurales et vibrationnelles des molécules. Alors que, les physiciens ont développé des méthodes self-consistentes à tout électron. Parmi elles, la

méthode linéaire des ondes planes augmentés avec un potentiel total (*FP-LAPW*) [20] c'est cette méthode qui va être utilisée.

La physique de la matière condensée a pour objectif d'expliquer les propriétés électroniques des systèmes d'électrons en interaction et cela en se basant sur la mécanique quantique. Cependant à cause du nombre très élevé des interactions, la résolution de l'équation de Schrödinger devient une tâche très difficile même impossible. Pour cela les techniques et les approximations faites par Dirac (1929), dont le but est de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules. Le développement de la *DFT-LDA* a été mis en évidence pour résoudre ce type de problèmes et pour résoudre ainsi les systèmes à plusieurs atomes par cellule unitaire.

### II-3. Formulation de la fonctionnelle de la densité

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3, 4] et de LDA [14, 16] est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [9]. L'hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe  $V_{ext}$  est donné par

$$H = T + U + V = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_j^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{ext}(r_i) \quad (\text{II-9})$$

Premièrement, Hohenberg et Kohn [9] ont montré que le potentiel extérieur est rigoureusement représenté par une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité électronique  $\rho(r)$ , donc la fonctionnelle de l'énergie s'exprime en fonction de  $\rho(r)$

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = F_{HK}[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) d^3r \quad (\text{II-10})$$

$$F_{HK}[\rho] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle$$

Soit, en tenant compte de l'approximation de Hartree

$$F_{HK}[\rho] = \frac{1}{2} \iint 2\rho(r)\rho(r') dr dr' + G[\rho] \quad (\text{II-11})$$

$G[\rho]$  est une fonctionnelle qu'on définira par la suite. Elle représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme

d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique  $F[\rho]$  et  $G[\rho]$  sont valables quel que soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn [9] montrent que la densité vraie de l'état fondamental est la densité qui minimise  $F[\rho]$ . Par conséquent, si la fonctionnelle universelle  $F[\rho] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle$  est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser ce principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de  $F[\rho]$ . Il est utile de noter que ce théorème s'applique également en l'absence d'interaction entre les électrons.

$$H_S = T + V = \sum_i^N (-\nabla^2) + \sum_I^N V_S(r_I) \quad (\text{II-12})$$

Donc, l'équation de Schrödinger est :

$$[-\nabla^2 + V_S(r)]\phi(k, r) = E_j \phi_j(k, r) \quad (\text{II-13})$$

Où la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho[r] = \sum_{jk}^{occ} |\phi_j(k, r)|^2 \quad (\text{II-14})$$

Kohn et Sham [10] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé la propriété variationnel pour obtenir une description de la détermination de l'énergie de l'état fondamental et de la densité donnant la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$ . Par suite,  $G[\rho]$  est de la forme :

$$G[\rho] = T_S[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II-15})$$

Où  $T_S$  est l'énergie cinétique d'une particule libre et  $E_{xc}[\rho]$  une fonctionnelle de l'échange et de la corrélation.

$$\langle \Psi | T | \Psi \rangle = \sum_{jk}^{occ} \int \phi_j^*(k, r) (-\nabla^2) \phi_j(k, r) dr \quad (\text{II-16})$$

Nous avons ainsi isolé deux termes : Le terme de Hartree dans l'équation (I-11) et celui de l'énergie cinétique dans l'équation (II-15), qui tous les deux jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont vraisemblablement les

plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des particules libres ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans la fonctionnelle de l'énergie.  $E_{xc}[\rho]$

#### II-4. L'approximation de la densité locale (LDA)

Plusieurs procédures conventionnelles appliquées dans le calcul de l'énergie des bandes des solides sont basées sur *DFT* et la *LDA*

L'approximation de la densité locale (LDA) consiste à écrire

$$E_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (\text{II-17})$$

Ce qui est exact si les densités varient lentement. Le terme d'échange et de corrélation  $\varepsilon_{xc}$  est approché par une fonction locale de la densité qui reproduit habituellement l'énergie connue du gaz électronique dont la distribution est supposée uniforme.

L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de Zunger et Freeman [25], ainsi que ceux de Moruzzi et al. [26]. Il existe à présent d'excellents ouvrages sur le sujet (Lundqvist et March [27], Callaway et March [28], Dreizler et Provincia [29], Parr et Yang[30]).

La fonctionnelle de l'énergie s'écrit désormais sous la forme :

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = \langle \phi_s | T | \phi_s \rangle + \int \left( \frac{1}{2} \int \frac{2\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext}(r) + \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \right) \rho(r) dr \quad (\text{II-18})$$

La recherche de la valeur minimale de la densité conduit aux équations de Kohn-Sham (KS) [10].

$$[-\nabla^2 + \int \frac{2\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext}(r) + V_{xc}(\rho(r))] \Psi_j(k-r) = E_j(k) \Psi_j(k,r) \quad (\text{II-19})$$

Où  $V_{xc}(\rho(r))$  est le potentiel pour l'échange et la corrélation

$$V_{xc}(\rho(r)) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \mu_{xc}(\rho(r)) \quad (\text{II-20})$$

L'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho]$  est écrite avec l'approximation de la densité locale (LDA) sous la forme :

$$E_{xc}[\rho] = \int dr^3 \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (\text{II-21})$$

et où  $\mu_{xc}$  est la partie d'échange et de corrélation du potentiel chimique dans un gaz d'électrons libres de densité  $\rho(r)$ . Les estimations les plus utilisées de  $\varepsilon_{xc}$  et  $\mu_{xc}$  ont été données par Hedin et Lundqvist [31].

L'interaction répulsive entre les électrons du métal crée autour de chacun d'eux un trou de corrélation dans la distribution de charge électronique. L'électron et son trou forment une quasi-particule indépendante qui peut être traitée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il existe plusieurs approximations de cette théorie, qui traitent l'effet de corrélation et d'échange entre les électrons par un potentiel local  $V_{ex}(\rho(r))$  dépendant de la densité de charge électronique totale au point considéré. Les potentiels utilisés par Slater [12], Gaspar [32] et Kohn & Sham [10] ont donné naissance à ce qu'on appelle l'approximation  $X_\alpha$

$$V_{ex}(\rho(r)) = \frac{3}{2} \alpha \left[ -2 \left( \frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (\text{II-22})$$

Où  $\alpha$  est une constante ajustable, qui vaut 1 pour le potentiel de Slater et  $2/3$  pour le potentiel de Kohn-Sham. Pour la plupart des métaux, les valeurs de  $\alpha$  donnant des résultats compatibles avec les mesures expérimentales sont comprises dans l'intervalle  $[2/3, 1]$ . Plus récemment, à partir de l'étude du gaz d'électrons en interaction, Hedin et Lundqvist [31] ont obtenu un potentiel d'échange et de corrélation où  $3\alpha/2$  est remplacé par une fonction  $\beta$  de la densité  $\rho(r)$  sans paramètre ajustable :

$$V_{ex}(\rho(r)) = \beta(r_s) \left[ -2 \left( \frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (\text{II-23})$$

$$\text{Avec } \frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho(r)}$$

$$\text{Et } \beta(r_s) = 1 + BX \log\left(1 + \frac{1}{X}\right)$$

$$\text{Où } X = \frac{r_s}{A}, A = 21, c = 0.045, B = \frac{\pi AC}{2} \sqrt[3]{\frac{4}{9\pi}} = 0.7734$$

Ce potentiel a été par la suite étendu au cas des métaux magnétiques par von Barth et Hedin [33] puis par Moruzzi [34].

Dans le cas des systèmes polarisés, la densité de charge est décomposée en deux parties, la densité du spin haut  $\rho \uparrow (r)$  et du spin bas  $\rho \downarrow (r)$ . Donc, l'énergie d'échange et de corrélation est donnée comme étant une fonctionnelle de deux densités du spin d'électron, c'est l'approximation de la densité locale du spin (LSDA) [14, 16] :

$$E_{XC}^{LDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{XC}^{unif} [\rho \uparrow (r) + \rho \downarrow (r)] \quad (\text{II-24})$$

Il existe plusieurs formes pour le terme  $\varepsilon_{XC}^{unif}(\rho)$  dans la littérature, on cite par exemple, la forme donnée par Hedin-lindqvist (1972) [31] ; Moruzzi, Janak, et William (1978) [34], où celle de Ceperly et Alder [35].

#### II-4 .1. L'approximation de Ceperly et Alder

Dans cette approche, l'énergie d'échange  $\varepsilon_X(\rho)$  est considérée comme étant l'énergie de Dirac, et l'énergie de corrélation  $\varepsilon_C(\rho)$  est paramétrisée par Perdew et Zunger :

$$\varepsilon_X(\rho) = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho \right)^{1/3} \quad (\text{II-25})$$

$$\text{Ce qui donne : } V_X = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (\text{II-26})$$

Pour l'énergie  $\varepsilon_C(\rho)$ , la condition qui doit être vérifiée est :  $(\frac{4\pi}{3} \rho) r_s = 1$ , où  $r_s$  est le paramètre de séparation inter électronique. Il y'a deux cas :

1- Pour  $r_s < 1$

$$V_C = 0.031 \ln r_s - 0.0583 + 0.0013 r_s \ln r_s - 0.0084 r_s \quad (\text{II-27})$$

2- Pour  $r_s \geq 1$

$$V_C = -0.1423[1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.4445r_s / (1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s^2)] \quad (\text{II-28})$$

#### II-4 .2. L'approximation de Hedin et Lundqvist :

Dans cette approximation, les deux termes sont déterminés comme suit :

$$\varepsilon_X(\rho) = \frac{-3e^2}{4\pi} (3\pi^2\rho)^{1/3} = \frac{-3}{4\pi\alpha r_s} e^2 \quad (\text{II-29})$$

Avec  $r_s$  est le paramètre d'un gaz d'électron qui vérifie la condition suivante :

$$\frac{4\pi}{3} (r_s a_B) = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II-30})$$

Donc, le potentiel d'échange devient :

$$V_X(r_s) = \varepsilon_X(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_X(r_s)}{dr_s} = \frac{4}{3} \varepsilon_X(r_s) \quad (\text{II-31})$$

L'énergie de corrélation prend la forme suivante :

$$\varepsilon_C(r_s) = \frac{-ce^2}{2} \left[ (1 + x^3) \log\left(1 + \frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{II-32})$$

Où  $c=0.045$  et  $x = \frac{r_s}{21}$

Le potentiel de corrélation est donné par :

$$V_C(r_s) = \varepsilon_C(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_C(r_s)}{dr_s} = \frac{-ce^2}{2} \log(1 + 1/x) \quad (\text{II-33})$$

Malgré que l'approximation de la densité locale reste très efficace, mais dans certains cas on puisse remarquer une sorte d'inefficacité. On note par exemple la sous-estimation du paramètre du réseau et la surestimation de module de compressibilité. Donc, pour améliorer ces résultats, une nouvelle correction a été introduite par l'ajout du gradient

#### II-5. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [36, 37]. Dans cette approximation, une Expression similaire à



l'équation (II-.21) est utilisée, mais avec  $\varepsilon_{xc}[\rho]$  remplacé par une fonction locale de la densité et de la grandeur de son gradient  $\varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|)$ ,

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int dr^3 f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) \quad (\text{II-34})$$

La *GGA* améliore les propriétés de l'état fondamental des atomes légers, des molécules, des agrégats et des solides composés. Plusieurs propriétés des métaux de transition *3d* sont perfectionnées. L'énergie magnétique des métaux de transition *3d* peut être sur estimée.

La *GGA* conduit à une augmentation successive pour le paramètre du réseau de quelques matériaux qui contient les éléments lourds, et ceci détériore la qualité des résultats relativement à la *LDA*.

## II-6. Les caractéristiques de la DFT

### II-6.1. Généralité

Dans les solides, le théorème de *Bloch* facilite les calculs de la *DFT*, car la densité de charge a la même périodicité que le réseau, ainsi que l'hamiltonien de Kohn et Sham pour une seule particule. Les orbitales de *K.S* avec différents moments de Bloch sont couplées indirectement par la densité, qui dépend du potentiel. Dans les calculs basés sur la *DFT*, les équations de K-S d'une seule particule peuvent être résolues séparément sur un ensemble de points dans la zone de Brillouin, et les orbitales qui en résultent sont utilisées dans la construction de la densité de charge.

La *DFT* a été appliquée sur tous les éléments du tableau périodique, y compris les éléments lourds qui ont un effet relativiste très important tels que les métaux de transition, les terres rares, et les actinides. Cette approche peut être utilisée aussi pour l'étude des matériaux avec différentes liaisons, métallique, covalente, et ionique. En plus, avec l'introduction des corrections par l'ajout du gradient dans le calcul de terme d'échange et de corrélation, même les faibles interactions tel que les liaisons d'hydrogène peuvent raisonnablement bien décrites. Les premiers résultats obtenus par cette approche sont : la

densité d'électron, l'énergie et la fonction d'onde d'une particule, et l'énergie totale, ainsi que les autres propriétés (électroniques, optiques, et magnétiques, les moments dipolaires, la polarisabilité, et les moments magnétiques...etc.).

### II-6 .2. Domaine d'application :

Par analogie à la méthode de *Hartree-Fock*, les calculs basés sur la *DFT* fournissent de bons résultats pour les propriétés structurales, électroniques, et vibrationnelles. Ainsi, elle permet une meilleure prédiction des propriétés optiques, et magnétiques en comparaison avec la méthode de Hartree-Fock.

### II-6 .3. Exactitude :

Pour les solides, les molécules, et les surfaces, les distances inter atomique d'équilibre sont prédits avec précision dans le calcul de la *DFT* avec 0.02% par rapport aux données expérimentales, ainsi que les angles des liaisons calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. Les résultats obtenus par cette méthode sont comparables à ceux trouvés par les autres méthodes de la mécanique quantique qui sont corrélées et très sophistiquées tel que la théorie du Cluster couplé (*coupled cluster theory*) ; par exemple, les fréquences vibrationnelles sont prédit avec une exactitude de l'ordre de 10-50  $\text{cm}^{-1}$ ). Jusqu'à présent, il y'a aucune théorie qui nous permet une amélioration systématique de la précision des résultats obtenus par la *DFT*, ceci est une différence conceptuelle majeure en comparaison avec les méthodes de la théorie de *Hartree-Fock* où il y'a une technique qui contrôle cette précision. Les calculs de la *DFT* entraînent des intégrations numériques en addition à l'évolution des expressions analytiques. Ces intégrations numériques introduisent une difficulté numérique dans la géométrie d'optimisation des molécules hautement flexible. Ainsi, la précision numérique des calculs de *Hartree-Fock* est limitée par la précision des machines (typiquement 14 décimales) tandis que la précision des calculs de la *DFT* est gouvernée par la résolution de la grille.

## II-7. La solution de l'équation de Kohn et Sham d'une seule particule

Les méthodes de calcul des structures des bandes basées sur la *DFT* sont classifiées selon les représentations utilisées pour la densité, le potentiel, et les orbitales de *Kohn* et *Sham*. Le choix de la représentation est fait pour réduire le temps de calcul, minimiser les efforts, et atteindre une exactitude suffisante. Ceci a conduit à l'utilisation d'une large gamme de techniques avec différentes bases, comme le pseudo potentiel ab-initio (*APW*) [36, 40], la méthode linéaire des ondes plane augmentés (*LAPW*) [38], la méthode linéaire de (*LKKR*) [39, 40], et plusieurs autres méthodes. Dans la méthode du pseudo potentiel ab-initio et la méthode *LAPW*, les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrites sous la forme :  $\varphi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r)$  **(II-35)**

Où  $\phi_\alpha(r)$  sont les fonctions de base et  $C_{i\alpha}$  sont les coefficients associés. Après le choix de la base, ces coefficients sont les seules variables dans le problème (on note que la densité dépend seulement des orbitales de *Kohn* et *Sham*) et l'énergie totale dans la *DFT* est variationnelle. La solution consiste à déterminer les  $C_{i\alpha}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Pour éliminer la fonctionnelle inconnue  $T_s(\rho)$ , on utilise les valeurs propres de la particule unique :

$$E(\rho) = E_{ii}(\rho) + \sum_{occ} \varepsilon_i + E_{XC}(\rho) - \int d^3r \rho(r) (V_{XC}(r) + \frac{1}{2} V_H(r))$$
 **(II-36)**

où la somme est calculée sur les orbitales occupées. L'optimisation des coefficients  $C_{i\alpha}$  et la détermination de la densité de charge self-consistent se font séparément. Dans le schéma figure (II-1), il est nécessaire de déterminer à plusieurs reprises les  $C_{i\alpha}$  qui résolvent les équations d'une seule particule.

Pour une densité de charge fixe. En utilisant quelques techniques numériques standard, on peut construire l'équation séculaire donnée par :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0$$
 **(II-37)**

## II-8. La self consistance dans les calculs de la DFT.

La puissance du théorème de *Hohenberg et Kohn* réside dans le fait que l'énergie est variationnelle. La vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie. La densité de charge est obtenue en utilisant l'équation (II-14) [37], et la densité de charge de la  $(i+1)^{\text{ième}}$  itérations a la forme suivante :

$$\rho_{ent}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{ent}^i + \alpha\rho_{sort}^i \quad (\text{II-38})$$

Où  $\alpha$  est le paramètre de mixage. Si  $\alpha$  est suffisamment petit les itérations convergent. Cependant, le rayon de convergence devient rapidement petit quand la dimension de la cellule unité augmente, particulièrement pour les systèmes métalliques. Plusieurs techniques de calcul ont été mises en évidence, parmi elles on trouve la méthode de *Broyden* (1965) [36] qui s'effectue selon le schéma de la figure (II-1). Ce processus commence par une superposition des densités atomiques pour construire la densité cristalline initiale  $\rho^{\text{ent}}(r)$ , cette densité est utilisée par la suite pour calculer le potentiel  $V(r)$  qui est utilisé dans la résolution des équations de *Kohn et Sham* d'une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi. Après cette étape, une nouvelle densité de sortie doit être créée et testée suivant certaines conditions de convergence. Alors, si cette densité obéit à ces conditions on s'arrête, sinon on mixe les densités de sortie et d'entrée suivant l'équation (II-42) et le processus se répète jusqu'à la convergence de la densité ; c'est l'approximation du gradient généralisé (*GGA*) [36, 37]

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r))dr \quad (\text{II-39})$$

Donc, en gardant la même expression que la *LDA*, et on remplace le terme  $\varepsilon_{XC}(\rho)$  par une fonction locale de la densité et de son gradient. Plusieurs calculs ont été effectués avec succès sur une variétés de matériaux et pour plusieurs para métrisations (*Perdew et Wang* (1992) [41] ; *Singh et Ashkenazi* (1992) [40] ; *Korling et Haglund* (1992) [42] ; *Perdew, Brouke, et Ernzerhof* (1996)) [43]

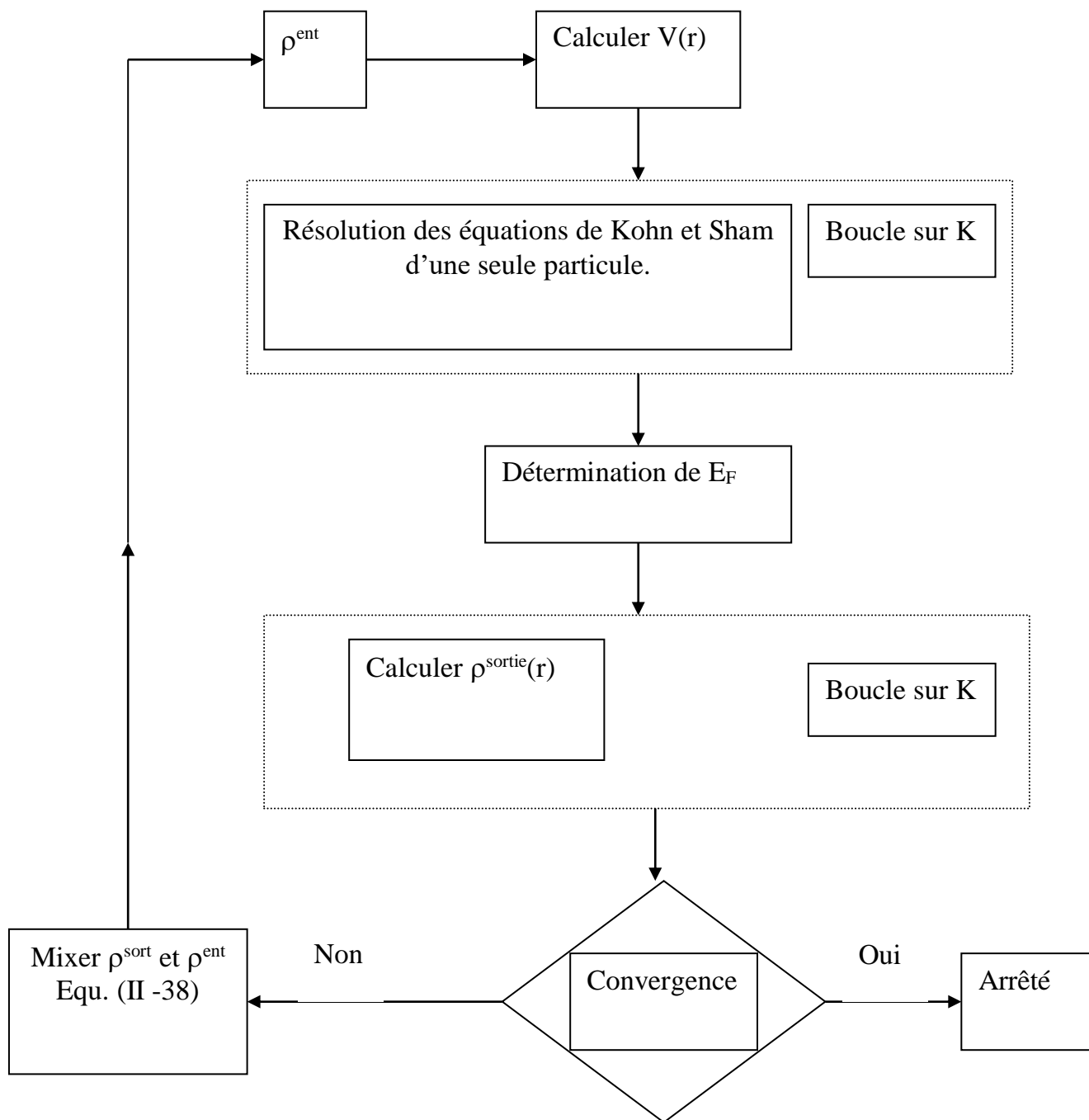


Figure II-1 : Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité [36]

**Références :**

- [1] Slater, J.C., *Wave functions in a periodic potential*. Physical Review, 1937. **51**(10): p. 846.
- [2] Hartree, D.R. *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods*. in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1928. Cambridge university press.
- [3] Bloch, F., *Quantum mechanics of electrons in crystal lattices*. Z. Phys, 1928. **52**: p. 555-600.
- [4] Slater, J.C., *Quantum Theory of Molecules & Solids... Vol. 2*. 1965.
- [5] Herring, C., *A new method for calculating wave functions in crystals*. Physical Review, 1940. **57**(12): p. 1169.
- [6] Ham, F. and B. Segall, *Energy bands in periodic lattices—Green's function method*. Physical Review, 1961. **124**(6): p. 1786.
- [7] Korringa, J., *On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal*. Physica, 1947. **13**(6-7): p. 392-400.
- [8] Andersen, O.K., *Linear methods in band theory*. Physical Review B, 1975. **12**(8): p. 3060-3083.
- [9] Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review, 1964. **136**(3B): p. B864-B871.
- [10] Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review, 1965. **140**(4A): p. A1133-A1138.
- [11] Parr, R.G. and Y. Weitao, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. 1994: Oxford University Press.
- [12] Slater, J.C., *A simplification of the Hartree-Fock method*. Physical review, 1951. **81**(3): p. 385.
- [13] Dovesi, R., et al., *Hartree-Fock study of crystalline lithium nitride*. Physical Review B, 1984. **30**(2): p. 972.
- [14] Ortiz, G., *Gradient-corrected pseudopotential calculations in semiconductors*. Physical Review B, 1992. **45**(19): p. 11328.
- [15] Bowen, C., G. Sugiyama, and B. Alder, *Static dielectric response of the electron gas*. Physical Review B, 1994. **50**(20): p. 14838.

- [16] Moroni, D., Ceperley, and G. Senatore. Phys. Rev. Lett, 1995. **75**: p. 689.
- [17] Ozoliņš, V. and M. Körling, *Full-potential calculations using the generalized gradient approximation: Structural properties of transition metals*. Physical Review B, 1993. **48**(24): p. 18304.
- [18] Proynov, E., et al., *Determining and extending the domain of exchange and correlation functionals*. International Journal of Quantum Chemistry, 1995. **56**(S29): p. 61-78.
- [19] Filippi, C., D.J. Singh, and C.J. Umrigar, *All-electron local-density and generalized-gradient calculations of the structural properties of semiconductors*. Physical Review B, 1994. **50**(20): p. 14947.
- [20] *Hartree and Molecule*.
- [21] Mattheiss, L., J. Wood, and A. Switendick, *A procedure for calculating electronic energy bands using symmetrized augmented plane waves*. Methods in Computational Physics, 1968. **8**: p. 63-147.
- [22] Kohn, W. and N. Rostoker, *Solution of the Schrödinger equation in periodic lattices with an application to metallic lithium*. Physical Review, 1954. **94**(5): p. 1111.
- [23] Koelling, D. and G. Arbman, *Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper*. Journal of Physics F: Metal Physics, 1975. **5**(11): p. 2041.
- [24] Andersen, O.K., *Linear methods in band theory*. Physical Review B, 1975. **12**(8): p. 3060.
- [25] Zunger, A. and A. Freeman, *Ground-state electronic properties of diamond in the local-density formalism*. Physical Review B, 1977. **15**(10): p. 5049.
- [26] al, M.e., *physics*. academic press. Vol. Vol 8. 1968, New york.
- [27] Inglesfield, J.E., *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*. Physics Bulletin, 1984. **35**(5): p. 201.
- [28] Callaway, J. and N. March, *Density functional methods: theory and applications*. Solid State Physics, 1984. **38**: p. 135-221.
- [29] Dreizler, R., *J. da Providencia, Density Functional Methods in*. 1985, Physics.
- [30] Patterson, J.D., *Density-functional theory of atoms and molecules: Robert G. Parr and Weitao Yang*. Oxford University Press, New York, and Clarendon Press, Oxford (1989). US \$55. 333 pages. 1989, Pergamon.

- [31] Hedin, L. and B.I. Lundqvist, *Explicit local exchange-correlation potentials*. Journal of Physics C: Solid state physics, 1971. **4**(14): p. 2064.
- [32] Gáspár, R., *Über eine approximation des Hartree-Fockschen potentials durch eine universelle potentialfunktion*. Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae, 1954. **3**(3): p. 263-286.
- [33] Von Barth, U. and L. Hedin, *A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1972. **5**(13): p. 1629.
- [34] Janak, J., A. Williams, and V. Moruzzi, *Calculated Electronic Properties of Metals*. 1978, Pergamon, New York.
- [35] Ceperley, D.M. and B.J. Alder, *Ground state of the electron gas by a stochastic method*. Physical review letters, 1980. **45**(7): p. 566.
- [36] Broyden, C.G., *A class of methods for solving nonlinear simultaneous equations*. Mathematics of computation, 1965. **19**(92): p. 577-593.
- [37] Perdew, J.P., P. Ziesche, and H. Eschrig, *Electronic structure of solids' 91*. 1991, Akademie Verlag, Berlin.
- [38] Langreth, D.C. and M. Mehl, *Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties*. Physical Review B, 1983. **28**(4): p. 1809.
- [39] Becke, A.D., *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. Physical review A, 1988. **38**(6): p. 3098.
- [40] Singh, D. and J. Ashkenazi, *Magnetism with generalized-gradient-approximation density functionals*. Physical Review B, 1992. **46**(18): p. 11570.
- [41] Perdew, J.P. and Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Physical review B, 1992. **45**(23): p. 13244.
- [42] Körling, M. and J. Häglund, *Cohesive and electronic properties of transition metals: The generalized gradient approximation*. Physical Review B, 1992. **45**(23): p. 13293.
- [43] Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*. Physical review letters, 1996. **77**(18): p. 3865.



*Chapitre III : La méthode  
des ondes planes  
linéairement  
augmentées*

## Chapitre III

### III. Introduction

Nous avons donc maintenant une approximation nous permettant de calculer l'énergie totale d'un système grâce à l'approche de Kohn et Sham de la DFT. Pour résoudre les équations de Kohn et Sham, on utilise le développement des fonctions d'onde sur une base d'ondes planes  $e^{i(k+G).r}$ .

La manière standard de choisir la base d'ondes planes est de considérer toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine limite dite, l'énergie de coupure.

#### III.1. La méthode des ondes plane linéairement augmentées (FP-LAPW) :

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [2, 3].

Ainsi La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « *Muffin tin* » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

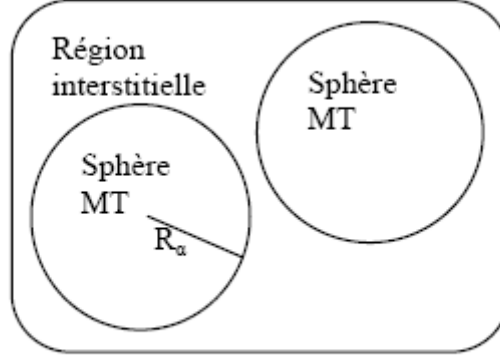
$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad \text{(III-1)}$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « *full-potential LAPW* ». Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

#### III.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [3]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « *Muffin-Tin* » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R. Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de

Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure. III-1).



**Figure III-1 : Potentiel « Muffin-Tin » [3]**

Alors la fonction d'onde  $\phi(r)$  est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G \cdot e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} A_{\ell m} U_\ell(r) Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{(III-2)}$$

Où  $R_\alpha$  représente le rayon de la sphère MT,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{\ell m}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{\ell m}$ .

La fonction  $U_\ell(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r U_\ell(r) = 0 \quad \text{(III-3)}$$

$V(r)$  Représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_\ell$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (III-2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette

orthogonalité disparaît en limite de la sphère [4] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)r.U_1U_2 = U_2 \frac{d^2r.U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2r.U_2}{dr^2} \quad (\text{III-4})$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (III-4) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_\ell$  est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\phi(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{\ell m}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons :

$$A_{\ell m} = \frac{4\pi.i^\ell}{\Omega^{1/2}U_\ell(R_\alpha)} \sum_G C_G j_\ell(K + g|R_\alpha) Y_{\ell m}^*(G + G) \quad (\text{III-5})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{\ell m}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_\ell$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_\ell$ . En conséquence, l'énergie  $E_\ell$  doit être égale à celle de la bande d'indice G ; Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent

pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_\ell(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (III-4). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_\ell$ , la valeur de  $U_\ell(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [5] et par Andersen [4]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_\ell(R_\alpha)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### III.3. Principe de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_\ell$  sont définies comme dans la méthode APW, équation (III-2) et la fonction  $\dot{U}_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r \dot{U}_\ell(r) = r U_\ell(r) \quad \text{(III-6)}$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_\ell$  et  $\dot{U}_\ell$  assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'ondes ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G \cdot e^{i(G+K) \cdot r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} [A_{\ell m} U_\ell(r) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(r)] Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{(III-7)}$$

Où les coefficients  $B_{\ell m}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_\ell$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{\ell m}$ . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si  $E_\ell$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction  $U_\ell$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_\ell$  et de l'énergie  $E_\ell$ .

$$U_\ell(E, r) = U_\ell(E_\ell, r) + (E - E_\ell)\dot{U}_\ell(E, r) + O((E - E_\ell)^2) \quad \text{(III-8)}$$

Où  $O((E - E_\ell)^2)$  représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_\ell)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_\ell)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_\ell$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_\ell$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_\ell$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW.

Takeda et Kubler [6] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{i_i}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_{11}$  proche de  $E_{12}$ , tandis que pour  $N > 2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées

d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [7] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

#### III.3.1. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_\ell$ ) :

Les fonctions  $U_\ell$  et  $\dot{U}_\ell$  sont orthogonales à n'importe quel état de coeur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de coeur avec le même  $\ell$ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-coeur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de coeur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_\ell$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_\ell$ .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitaux locaux. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_\ell$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_\ell$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $\ell$ .

#### III.4. Construction des fonctions radiales :

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone Interstitielle, elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales  $U_\ell(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_\ell(r)$ .
- Les coefficients  $a_{lm}$  et  $b_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire  $\ell_{\max}$  et pour la représentation du cutoff  $G_{\max}$  des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon  $R_\alpha$ . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que  $R_\alpha G_{\max} = \ell_{\max}$ , ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour  $R_\alpha G_{\max}$  compris entre 7 et 9.

### III.4.1. Les fonctions radiales non relativistes :

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales  $U_\ell$  sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation  $E_\ell$ .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} rU_\ell(r) = 0 \quad (\text{III-9})$$

Où  $V(r)$  est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour  $\ell = 0$ .

La condition aux limites  $rU_\ell(r) = 0$  ayant été appliquée, et la dérivée par rapport à l'énergie  $E_\ell$  est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r\dot{U}_\ell(r) = rU_\ell(r) \quad (\text{III-10})$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_\ell^2(r) dr = 1 \quad (\text{III-11})$$

$U_\ell$  est une solution homogène de l'équation inhomogène (III-9) de la forme

$$h_\ell \dot{U}_\ell - E U_\ell = U_\ell$$

En utilisant la condition de normalisation (III-10), il apparaît immédiatement que la fonction  $U_\ell$  et sa dérivée sont orthogonales :



$$\int_0^{R\alpha} r^2 U_\ell(r) \dot{U}_\ell(r) dr = 0 \quad (\text{III-12})$$

La fonction  $\dot{U}_\ell$  est normalisée :

$$N_1 \equiv \int_0^{R\alpha} r^2 \dot{U}_\ell^2(r) dr \quad (\text{III-13})$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_\alpha^2 [U'_\ell(R_\alpha) \dot{U}_\ell(R_\alpha) - U_\ell(R_\alpha) \dot{U}'_\ell(R_\alpha)] = 1 \quad (\text{III-14})$$

Avec,

$$U'_\ell(E, r) \equiv \left( \frac{\partial U_\ell(E, r)}{\partial r} \right) \text{ et } \dot{U}_\ell(E, r) \equiv \left( \frac{\partial U_\ell(E, r)}{\partial E} \right)$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions  $U_\ell(r)$  et  $\dot{U}_\ell(r)$ .

Avec cette normalisation on peut développer  $U_\ell(r)$  sous la forme :

$$U_\ell(E + \delta) = U_\ell(E) + \delta \dot{U}_\ell(E) + \dots \quad (\text{III-15})$$

Avec ce choix, la norme de  $\dot{U}_\ell(r)$ , soit  $\|\dot{U}_\ell\|$ , indique l'ordre de grandeur de l'énergie  $E_l$ .

En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen

[4] quand :  $\|\dot{U}_\ell\| |E_1 - E| \leq 1$

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie  $E_l$  appartenant à chaque état.
- Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique)
- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme du dérivé de  $U_\ell(r)$

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées dans la suite.

La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, que par Goedeker [8].

### II.4.2. Les fonctions radiales relativistes :

Les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FPLAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT, et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace des k.

La modification relativiste consiste à remplacer (III-9) et (III-10) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koellin et Harmon [9] (voir aussi Rosicky [10], Wood et Boring[11], Takeda [12], Macdonald et al [13]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac, avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement .

L'Hamiltonien de Dirac est donné par :

$$H_D = C\alpha.p + (\beta - 1)m.c^2 + V(r) \quad \text{(III-16)}$$

Avec les deux matrices  $\alpha$  et  $\beta$  :

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix}; \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \text{(III-17)}$$

Si  $\psi$  sont les vecteurs propres de  $H_D$ , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions  $\Phi$  et  $\chi$  :

$$\psi = \begin{bmatrix} \Phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad \text{(III-18)}$$

$\Phi$  Est appelée la grande composante de la fonction d'onde et  $\chi$  la petite.

L'équation de Schrödinger conduit à :

$$c(\sigma.p)\chi = (\varepsilon - V)\Phi \quad \text{(III-19)}$$

$$c(\sigma.p)\Phi = (\varepsilon - V + 2m.c^2)\chi \quad (\text{III-20})$$

A partir de ces deux équations, il vient

$$\frac{1}{2m}(\sigma.p)\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2m.c^2}\right)^{-1}(\sigma.p)\Phi + V\Phi = \varepsilon\Phi \quad (\text{III-21})$$

En utilisant l'approximation

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2m.c^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2m.c^2} \quad (\text{III-22})$$

Avec

$$p.V = V.p - i\hbar\nabla V \quad (\text{III-23})$$

$$(\sigma\nabla V)(\sigma.p) = (\sigma\nabla.p) + i\sigma[\nabla, p] \quad (\text{III-24})$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par  $\Phi$  :

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2m.c^2}\right)\frac{p^2}{2m} - V\right]\Phi - \frac{\hbar^2}{4m^2.c^2}(\nabla V\nabla\Phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2.c^2}(\sigma[\nabla V, p]\Phi) = \varepsilon\Phi \quad (\text{III-25})$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation (III.10) devient :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3.c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2.c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2.c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\vec{L}.\vec{s})\right]\Phi = \varepsilon\Phi \quad (\text{III-26})$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, le troisième et le quatrième proviennent respectivement de la correction de masse. Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. A cause de ce dernier terme,  $\psi$  n'est plus une fonction propre du moment de spin.

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère MT devient :

$$\psi_{k\infty} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{k\infty} \\ -if_k \sigma_r \chi_{k\infty} \end{bmatrix} \quad (\text{III-27})$$

Et les fonctions  $f_k$  et  $g_k$  vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_{\kappa}}{dr} \equiv f'_{\kappa} = \frac{1}{c}(V - E)g_{\kappa} + \left(\frac{\kappa - 1}{r}\right)f_{\kappa} \quad (\text{III-28})$$

$$\frac{dg_{\kappa}}{dr} \equiv g'_{\kappa} = -\frac{(\kappa + 1)}{r}g_{\kappa} + 2Mc f_{\kappa} \quad (\text{III-29})$$

Où

$$M \equiv m + \frac{1}{2c^2}(E - V) \quad (\text{III-30})$$

$\kappa$ , est le numéro quantique relativiste donné par  $\ell$  et  $j$ ,  $\chi_{\kappa\infty}$  l'opérateur de spin,  $m$  et  $c$ , la masse et la vitesse de la lumière.

Le traitement des deux équations couplées (III-27) et (III-28) donne :

$$\left(\frac{-1}{2M}\right)\left[g_{\kappa}'' + \frac{2}{r}g_{\kappa}' - \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2}g_{\kappa}\right] - \frac{V'g_{\kappa}'}{4M^4c^2} + Vg_{\kappa} - \frac{\kappa + 1}{r}\frac{V'g_{\kappa}'}{4M^4c^2} = Eg_{\kappa} \quad (\text{III-31})$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de  $k$  ( $k = \ell$  ou  $k = -(\ell + 1)$ ) est négligeable dans un premier temps et sera pris en compte par la suite. Ainsi, Koelling et Harmon [9] (voir aussi Rosicky [10], Wood et Boring [11], Takeda [12], Macdonald et al. [13]) ont aussi élaboré une technique pour résoudre ces équations avec un potentiel sphérique et une nouvelle fonction :

$$\phi_{\kappa} \equiv \frac{1}{2Mc}g_{\kappa}' \quad (\text{III-32})$$

Qui donne, compte tenu de l'équation (III-33)

$$f = \phi_{\kappa} + \frac{1}{2Mc r}(\kappa + 1)g_{\kappa} \quad (\text{III-33})$$

A partir de l'équation (III-30), en négligeant le dernier terme et en remplaçant  $g_{\kappa}$  par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\phi'_{\ell} = -\frac{2}{r} + \left[\frac{\ell(\ell + 1)}{2Mc r^2} + \frac{1}{c}(V - E)\right]g_{\ell} \quad (\text{III-34})$$

Dans laquelle on a remplacé l'indice  $k$  par  $\ell$ . Les équations (III-31) et (III-32) forment un système d'équations couplées ; On peut le résoudre de la même façon que pour l'équation radiale standard de Dirac. L'équation (III-26) devient :

$$\psi_{k\infty} \cong \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_\ell \chi_{k\infty} \\ -i \left( -\phi_\ell + \frac{(k+1)}{2Mc r} \right) \sigma_r \chi_{k\infty} \end{bmatrix} \quad \text{(III-35)}$$

Et l'équation (III-34) écrite avec les nombres quantiques  $\ell$  et  $m$  :

$$\psi_{\ell m s} = \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_\ell Y_{\ell m} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left( -g'_\ell + \frac{1}{r} g_\ell \sigma \cdot \mathbf{L} \right) Y_{\ell m} \chi_s \end{bmatrix} \quad \text{(III-36)}$$

Où  $\chi_s$  est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (III-32) et (III-33) Louks [14] définit les fonctions suivantes :

$$\begin{aligned} P_\ell &= r g_\ell \\ \text{Et} & \\ Q_\ell &= r c \phi_\ell \end{aligned} \quad \text{(III-37)}$$

Alors :

$$P'_1 = 2MQ_1 + \frac{1}{r} P_1 \quad \text{(III-38)}$$

$$Q'_\ell = -\frac{1}{r} Q_\ell + \left[ \frac{\ell(\ell+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] P_\ell \quad \text{(III-39)}$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que pour l'équation de Schrödinger non relativiste à l'aide de la condition aux limites suivante :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{\left[ \ell(\ell+1) + 1 - (2Z/c)^2 \right]^{1/2} - 1}{(2Z/c)} \quad \text{(III-40)}$$

La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit :

$$\dot{P}_\ell = 2(\dot{M}Q_\ell + M\dot{Q}_\ell) + \frac{1}{r}\dot{P}_\ell \quad (\text{III-41})$$

$$\dot{Q}_\ell = -\frac{1}{r}\dot{Q}_\ell + \left[ \frac{\ell(\ell+1)}{2Mr^2} + (V - E_\ell) \right] \dot{P}_\ell - \left[ \frac{\ell(\ell+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_\ell \quad (\text{III-42})$$

On détermine les composantes  $g_\ell$  et  $f_\ell$  à partir des solutions de  $P_\ell$  et  $Q_\ell$ . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et de l'élément de matrice. Ainsi, la quantité  $U^2$  est remplacée dans l'équation (III-10) par  $g_\ell^2 + f_\ell^2$ . Cependant, à la surface de la sphère, la composante  $f_\ell$  disparaît et il ne reste plus que la composante  $g_\ell$  et sa dérivée.

Dans le cas où les effets de spin-orbite sont pris en compte, l'équation séculaire de l'Hamiltonien s'écrit à l'aide des fonctions de base initiales sous la forme :

$$\langle \ell \ m \ s | H | \ell' \ m' \ s' \rangle \quad (\text{III-43})$$

Où la matrice de recouvrement est :

$$\langle \ell \ m \ s | \ell' \ m' \ s' \rangle = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \delta_{ss'} N_\ell - S_\ell \int d^2r \chi_s^+ Y_{\ell m}^* \sigma \cdot \mathbf{L} Y_{\ell' m'} \chi_{s'} \quad (\text{III-44})$$

$$\text{Avec } N_\ell \equiv \int dr r^2 \left\{ g_\ell^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[ g_\ell'^2 + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} g_\ell^2 \right] \right\} \quad (\text{III-45})$$

$$\text{Et } S_\ell \equiv \int dr r^2 \left( \frac{1}{2Mc} \right)^2 \left( 2g_\ell g_\ell' + \frac{1}{r^2} g_\ell^2 \right) \quad (\text{III-46})$$

En résumé, le deuxième terme dans les équations (III-41) et (III-42) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à symétrie sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin,

on aurait dû utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin haut et spin bas).

### III.4.3. Détermination des coefficients $A_{\ell m}$ et $B_{\ell m}$ :

Les coefficients  $A_{\ell m}$  et  $B_{\ell m}$  sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de MT.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle

$$\phi(\mathbf{k}_n) \equiv \Omega^{-1/2} \exp(i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{III-47})$$

Avec  $\mathbf{k}_n \equiv \mathbf{k} + \mathbf{K}_n$

Et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères MT.

$$\phi(\mathbf{k}_n) = \sum [A_{\ell m} U_{\ell}(E_{\ell}) + B_{\ell m} \dot{U}_{\ell}(E_{\ell})] Y_{\ell m}(r) \quad (\text{III-48})$$

Dans cette équation,  $\Omega$  est le volume de la cellule,  $\mathbf{k}$  le vecteur d'onde, et  $\mathbf{k}_n$  un vecteur du réseau réciproque. A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie  $E_{\ell}$  est constante, la méthode FP-LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre  $E_{\ell}$  suivant la valeur du moment angulaire.

La condition aux limites à la surface de la sphère de MT permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\phi(\mathbf{k}_n, R_{\alpha}) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum i^{\ell} j_{\ell}(\mathbf{k}_n, R_{\alpha}) Y_{\ell m}^*(\mathbf{k}_n) Y_{\ell m}(R_{\alpha}) \quad (\text{III-49})$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$A_{\ell m}(\mathbf{k}_n) = 4\pi R_{\alpha}^2 \Omega^{-1/2} i^{\ell} \cdot Y_{\ell m}^*(\mathbf{k}_n) a_{\ell}(\mathbf{k}_n)$$

$$a_{\ell}(\mathbf{k}_n) = \frac{\dot{U}_{\ell}(d/dr)j_{\ell}(\mathbf{k}_n R_{\alpha}) - (d\dot{U}_{\ell}/dr)j_{\ell}(\mathbf{k}_n R_{\alpha})}{R_{\alpha}^2[(dU_{\ell}/dr)\dot{U}_{\ell} - U_{\ell}(d\dot{U}_{\ell}/dr)]}$$

$$B_{\ell m}(\mathbf{k}_n) = 4\pi R_{\alpha}^2 \Omega^{-1/2} i^{\ell} Y_{\ell m}(\mathbf{k}_n) b_{\ell}(\mathbf{k}_n) \quad (\text{III-50})$$

$$b_{\ell}(\mathbf{k}_n) = \frac{(dU_{\ell}/dr)j_{\ell}(\mathbf{k}_n R_{\alpha}) - U_{\ell}(d/dr)j_{\ell}(\mathbf{k}_n R_{\alpha})}{R_{\alpha}^2[(dU_{\ell}/dr)\dot{U}_{\ell} - U_{\ell}(d\dot{U}_{\ell}/dr)]}$$

Et, compte tenu de l'équation (III-13), l'équation (III-49) devient :

$$A_{\ell m}(\mathbf{k}_n) = 4\pi R_{\alpha}^2 \Omega^{-1/2} i^{\ell} . Y_{\ell m}^*(\mathbf{k}_n) a_{\ell}(\mathbf{k}_n)$$

$$a_{\ell}(\mathbf{k}_n) = [\dot{U}_{\ell} j'_{\ell}(n) - \dot{U}'_{\ell}(n)]$$

$$B_{\ell m}(\mathbf{k}_n) = 4\pi R_{\alpha}^2 \Omega^{-1/2} i^{\ell} Y_{\ell m}(\mathbf{k}_n) b_{\ell}(\mathbf{k}_n) \quad (\text{III-51})$$

$$b_{\ell}(\mathbf{k}_n) = [U'_{\ell} j_{\ell}(n) - U_{\ell} j'_{\ell}(n)]$$

Où  $j_{\ell}(\mathbf{k}_n R_{\alpha})$  est remplacé par  $i_{\ell}(n)$  .

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW.

### III.5. Solution de l'équation de Poisson

Le potentiel coulombien  $V_C(r)$  est la somme du potentiel de Hartree et du potentiel nucléaire. Ce potentiel est déterminé par l'équation de poisson à partir de la densité de charge comme suit :

$$\Delta^2 V_C(r) = 4\pi \rho(r) \quad (\text{III-52})$$

La résolution de cette équation se fait avec la méthode dite de la Pseudo-charge proposée par Hamann à Hamann [15] et Weinert [16] est basée sur deux observations.

1/- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.

2/- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi-pôle de la charge à l'intérieur de la sphère.



L'intégration de l'équation de Poisson se fait dans l'espace réciproque et la densité de charge dans la région interstitielle est développée en série de Fourier.

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (\text{III-53})$$

Avec  $G$  : est le vecteur du réseau réciproque.

et les ondes planes  $e^{iGr}$  sont calculées à partir de la fonction de Bessel  $j_l$

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} R^{l+3} j_l(G.R) & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{R,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{III-54})$$

$$e^{iG.r} = 4\pi e^{iG.r_\alpha} \sum_l i^l j_l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{III-55})$$

Où  $r$  est la coordonnée radiale,  $r_\alpha$  la position de la sphère  $\alpha$  et  $R_\alpha$  son rayon.

$$V_c(G) = 4\pi \frac{\rho(G)}{G^2} \quad (\text{III-56})$$

Le potentiel interstitiel  $V_{Pm}$  a été trouvé directement par intégration de (III-55)

$$V_{pw}(r) = \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(r) = \sum_{\nu} V_{\nu}^{pw}(\hat{r}) K_{\nu}(r) \quad (\text{III-57})$$

Soit

$$K_{\nu}(r) = \sum_m C_{\nu m} Y_{lm}(r) \quad (\text{III-58})$$

$$\text{Donc } V_{\nu}^{pw}(r) = \sum_m C_{\nu, m} V_{lm}^{pw}(r) \quad (\text{III-59})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green

$$V_{\nu}(r) = V_{lm}^{pw}(r) \left[ \frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left[ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_{\nu}(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_{\nu}(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_{\nu}(r') \right] \quad (\text{III-60})$$

Où les  $\rho_v(r)$  sont les parties radiales de la densité de charge,  $R$  dénote le rayon de la sphère,  $\rho_v(r)$  est la partie radiale de l'expansion des harmoniques du réseau de la densité de charge. Pour  $\ell=0$ , la charge du noyau est incluse dans  $\rho_0$ . Ceci, entraînera un ajout de la contribution du noyau au potentiel du Coulomb.

#### III.6. Potentiel d'échange et de corrélation :

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la figure (III-2). La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [17, 18].

Mattheiss [19] a utilisé la formule de Wigner [20] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{XC} = -\rho^{1/3} \left[ 0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963 \rho^{1/3}}{(1 + 12.57 \rho^{1/3})^2} \right] \quad \text{(III-62)}$$

A l'intérieur des sphères, la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de  $p$  et un potentiel à symétrie sphérique.

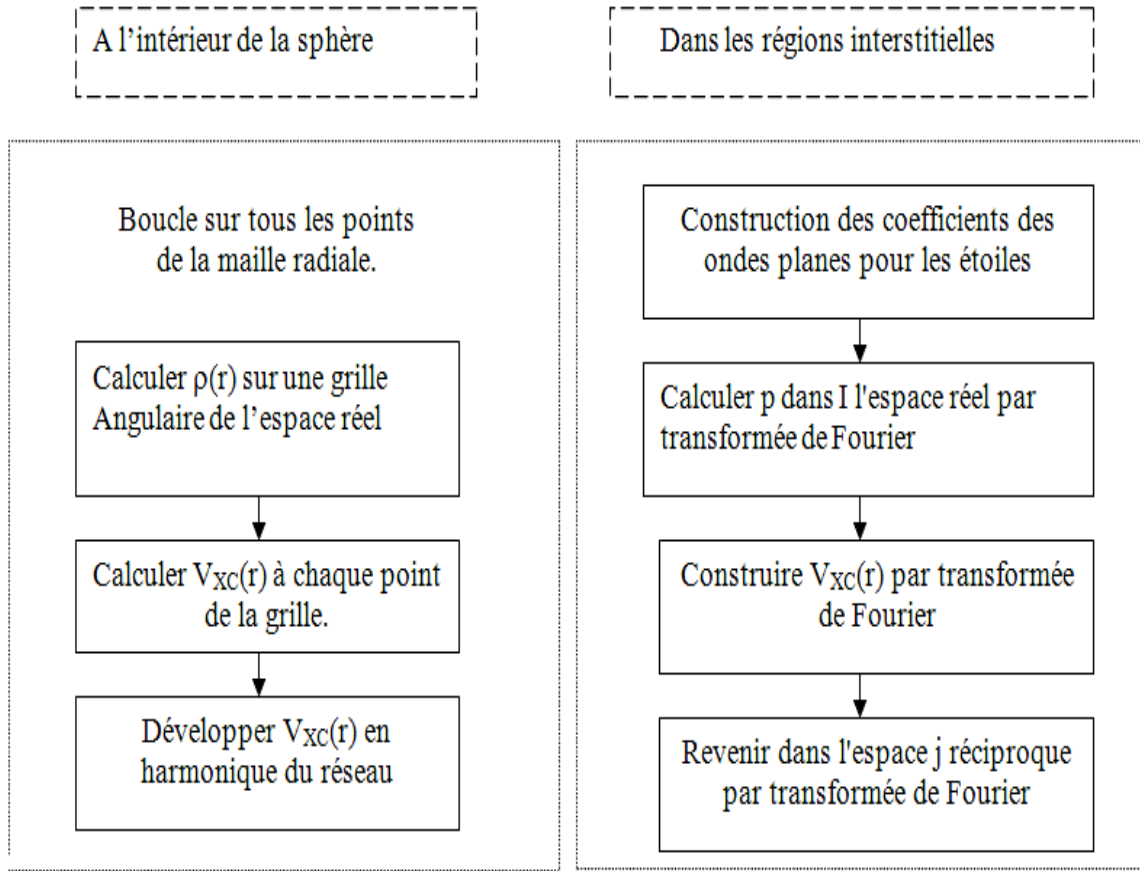


Figure III-2 : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation. [19]

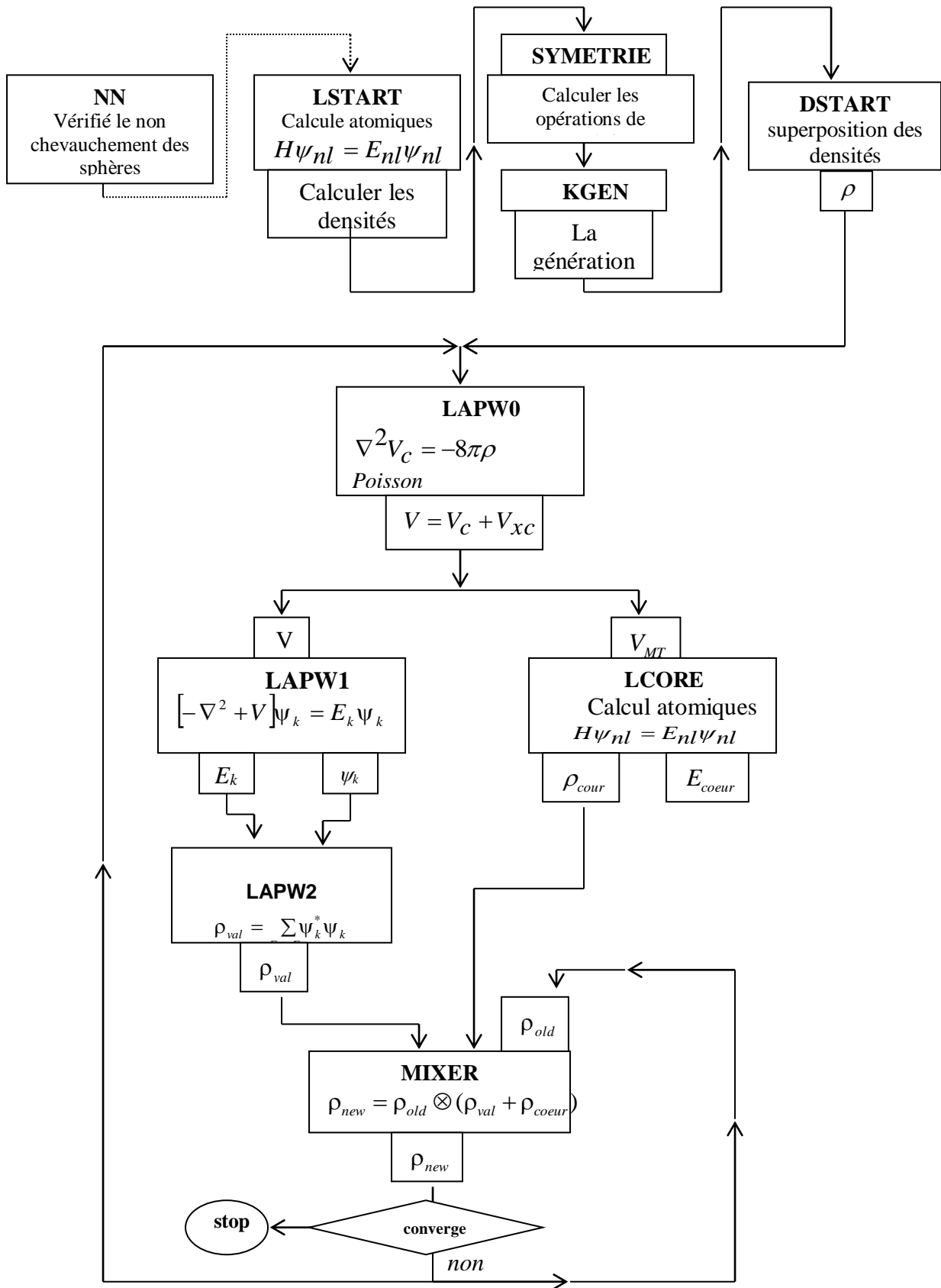
### III.8. La structure du programme :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [21] qui est une implémentation de cette méthode. Ce code est réalisé par une équipe de l'université d'Autriche sous la direction des professeurs ; P. Blaha, K. Schawrz, et P. Sorantin.

#### III.8.1. La méthode de la solution :

Les orbitales de *Kohn* et *Sham* sont développées dans une base d'onde plane linéairement augmentés qui est utilisée dans la construction des équations séculaires généralisées (i.e. *inclus même la base de la matrice de chevauchement*) à partir d'un

potentiel de départ qui est la superposition des potentiels atomiques tronqué au rayon muffin-tin (*le rayon des sphères non chevauchées centrées à chaque site nucléaire*). La diagonalisation produit les premières valeurs propres et les vecteurs propres en chaque point-k de la zone de *Brillouin*. Les densités du spin sont construites par la suite. A partir desquelles des nouveaux potentiels sont obtenus par la combinaison des multipoles, *Fourier*, et des techniques numériques pour résoudre l'équation de *Poisson*. Donc, une nouvelle matrice séculaire est générée. Ce cycle est répété plusieurs fois jusqu'à atteindre une certaine condition de convergence. La correction relativiste peut être incluse pour les états du cœur, et approximativement pour les états de valence (*correction scalaire relativiste*).



• Figure III-5 : Organigramme du code Wien2k [21]

### III.8. Code WIEN2k

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est représentée par le programme WIEN, un code développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [22]. Il a été appliqué, avec succès, à de grands problèmes, tel que le gradient du champ électrique [23,24], les systèmes supraconducteurs à haute température [25], les minéraux [26], les surfaces des métaux de transition [27], les oxydes non ferromagnétiques [28] et même les molécules [29]. WIEN2k [30] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. L'usage des différents programmes est illustré.

Dans la figure (III-5). L'initialisation consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes auxiliaires qui génèrent :

- **NN** Un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aident à déterminer le rayon atomique de la sphère.
- **LSTART** Un programme qui génère les densités atomiques et, détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.
- **SYMMETRY** Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- **KGEN** Il génère une maille  $k$  dans la zone de Brillouin.
- **DSTART** Il génère une densité de départ pour le cycle SCF, par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle self consistant est initialisé et, répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :
- **LAPW0** Génère le potentiel pour la densité.
- **LAPW1** Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.
- **LCORE** Calcul les états du cœur et les densités.
- **MIXER** Mélange les densités d'entrée et de sortie.

#### Références :

- [1] Andersen, O., Solid State Comm. 13, 133 (1973); OK Andersen. Phys. Rev. B, 1975. 12: p. 3060.
- [2] Slater, J., Energy band calculations by the augmented plane wave method, in Advances in quantum chemistry. 1964, Elsevier. p. 35-58.
- [3] Slater, J.C., Wave functions in a periodic potential. Physical Review, 1937. 51(10): p. 846.
- [4] Andersen, O.K., Linear methods in band theory. Physical Review B, 1975. 12(8): p. 3060.
- [5] Koelling, D. and G. Arbman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper. Journal of Physics F: Metal Physics, 1975. 5(11): p. 2041.
- [6] Takeda, T. and J. Kubler, Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations. Journal of Physics F: Metal Physics, 1979. 9(4): p. 661.
- [7] Singh, D., Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states. Physical Review B, 1991. 43(8): p. 6388.
- [8] Goedecker, S., Treatment of semicore states in the linearized augmented-plane-wave method and other linearized electronic-structure methods. Physical Review B, 1993. 47(15): p. 9881.
- [9] Koelling, D. and B. Harmon, A technique for relativistic spin-polarised calculations. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1977. 10(16): p. 3107.
- [10] Rosicky, F., P. Weinberger, and F. Mark, Relativistic scattered-wave theory by means of the elimination method. Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics, 1976. 9(17): p. 2971.
- [11] Wood, J. and A.M. Boring, Improved Pauli Hamiltonian for local-potential problems. Physical Review B, 1978. 18(6): p. 2701.
- [12] Takeda, T., Linear methods for fully relativistic energy-band calculations. Journal of Physics F: Metal Physics, 1979. 9(5): p. 815.

- [13] MacDonald, A., W. Pickett, and D. Koelling, A linearised relativistic augmented-plane-wave method utilising approximate pure spin basis functions. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1980. 13(14): p. 2675.
- [14] Loucks, T.L., *Augmented plane wave method : a guide to performing electronic structure calculations*. *Frontiers in Physics*. 1967, New York: Benjamin New York.
- [15] Hamann, D., Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 1979. 42(10): p. 662.
- [16] Weinert, M., Solution of Poisson's equation: Beyond Ewald-type methods. *Journal of Mathematical Physics*, 1981. 22(11): p. 2433-2439.
- [17] McLaren, A., Optimal numerical integration on a sphere. *Mathematics of Computation*, 1963. 17(84): p. 361-383.
- [18] Singleton, R., An algorithm for computing the mixed radix fast Fourier transform. *IEEE Transactions on audio and electroacoustics*, 1969. 17(2): p. 93-103.
- [19] Mattheiss, L. and D. Hamann, Linear augmented-plane-wave calculation of the structural properties of bulk Cr, Mo, and W. *Physical Review B*, 1986. 33(2): p. 823.
- [20] Wigner, E., On the interaction of electrons in metals. *Physical Review*, 1934. 46(11): p. 1002.
- [21] Blaha, P., K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97: full potential linearized augmented plane wave package for calculating crystal properties; release 97.8 (April 1999). 1999: University of Technology, Inst. of Physical and Theoretical Chemistry.
- [22] P. Blaha, K.S., and J. Luitz, WIEN97, Vienna University of Technology, 1997. Improved and updated Unix version of the original. 2813, P. I.Sorantin and S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59, 399, 1990].
- [23] Blaha, P. and K. Schwarz, Electric field gradient in Cu<sub>2</sub>O from band structure calculations. *Hyperfine Interactions*, 1989. 52: p. 153-159.
- [24] Dufek, P., P. Blaha, and K. Schwarz, Determination of the nuclear quadrupole moment of <sup>57</sup>Fe. *Physical review letters*, 1995. 75(19): p. 3545.



- [25] Schwarz, K., C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Charge distribution and electric-field gradients in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . *Physical Review B*, 1990. 42(4): p. 2051.
- [26] Winkler, B., P. Blaha, and K. Schwarz, Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite. *American Mineralogist*, 1996. 81(5-6): p. 545-549.
- [27] Kohler, B., et al., Frustrated H-induced instability of Mo (110). *Physical review letters*, 1995. 74(8): p. 1387.
- [28] Wang, X.-G., et al., The hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )(0001) surface: Evidence for domains of distinct chemistry. *Physical Review Letters*, 1998. 81(5): p. 1038.
- [29] Kohler, B., et al., Force calculation and atomic-structure optimization for the full-potential linearized augmented plane-wave code WIEN. *Computer physics communications*, 1996. 94(1): p. 31-48.
- [30] Blaha, P., et al., wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 2001. 60(1).

# *Chapitre IV : Résultats et discussion*

#### IV-1 Détails de calcul :

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenus aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux. Dans cette thèse et pour calculer les différentes propriétés structurales, électroniques et magnétique du  $Mn_{n+1}SiC_n$  ( $n=1-3$ ) on a fait appel à la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2K [1, 2]. Les effets d'échange et de corrélation sont décrits par la DFT [3] avec l'approximation la densité locale du spin (LSDA) [4]. Dans nos calculs les valeurs utilisés pour les rayons  $R_{MT}$  des sphères de Muffin-Tin sont 1.9 u.a, 1.86 u.a et 1.53 u.a pour les atomes Mn, Si et C respectivement de telle sorte qu'il n'y a pas de chevauchement entre les sphères. La densité de charge a été expansé de Fourier et tronquée à  $G_{max}=12(u.a)^{-1}$ . Le  $R_{MT} * K_{MAX}$  est pris égal à 9 ( $R_{MT}$  : représente le plus petit rayon Muffin-Tin et  $K_{MAX}$  : représente le cutoff des ondes planes). Les configurations électroniques des phases MAX étudié sont : Mn ((Ar)3p<sup>6</sup>3d<sup>2</sup> 4s<sup>2</sup>), Si ((Ne)3s<sup>2</sup> 3p<sup>2</sup>) et C ((He)2s<sup>2</sup> 2p<sup>2</sup>), Nous avons traité les états Mn (Ar), Si (Ne) et C (He) comme étant des états de cœur, et les états Mn (3p<sup>6</sup> 3d<sup>5</sup> 4s<sup>2</sup>), Si (3s<sup>2</sup> 3p<sup>2</sup>) et C (2s<sup>2</sup> 2p<sup>2</sup>) comme étant des états de valence. L'intégration k sur la zone de Brillouin a été effectuée, en utilisant le schéma de Monkroost et Pack [5]. La convergence est achevée en utilisant 1500 k-points de la zone de Brillouin pour les trois composées  $Mn_2SiC$ ,  $Mn_3SiC_2$ , et  $Mn_4SiC_3$ . Les fonctions de base, les densités électroniques, et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est à dire les sphères atomiques avec un cutoff  $l_{max} = 10$ , et en série de Fourier dans la région interstitielle. Nous avons divisé ce chapitre en quatre parties : Les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques.

## IV-2. Propriétés structurales :

### VI-2. 1. Équation d'état :

A l'aide de la théorie de fonctionnelle densité, nous avons calculé les propriétés de l'état fondamental des phases  $Mn_{n+1}SiC_n$  avec  $n=1-3$ , comme les paramètres de maille et le module de compression. Ces propriétés ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction de volume par l'équation de Murnaghan [6] :

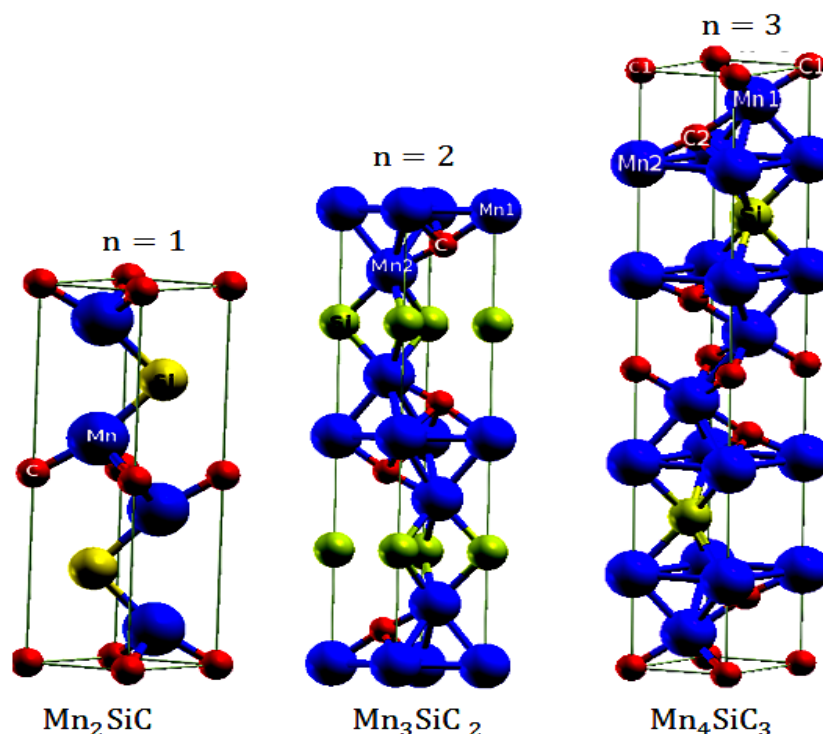
$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'+1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (\text{IV-1})$$

Avec  $E_0$ ,  $B_0$  et  $V_0$  sont respectivement : l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre. Le module de compression est évalué au minimum de la courbe  $E(V)$  par la relation (IV-2).

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV-2})$$

$$\text{et } V = V_0 \left( 1 + \frac{B'P}{B_0} \right)^{-1/B'} \quad (\text{IV-3})$$

Pour les propriétés statiques d'équilibre, on a effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseaux "a" au voisinage du paramètre d'autre matériaux de la même famille. La structure de l'état fondamental est présentée dans la figure (IV).



**Figure IV.** La structure de l'état fondamental de  $Mn_{n+1}SiC_n$ ,  $n = 1 - 3$ .

Les phases  $Mn_{n+1}SiC_n$  comme la plupart des phases MAX cristallisent dans le groupe spatial ( $D_{6h}^4 - P63/mmc$ ) à structure hexagonale. La structure des phases MAX est décrite par trois paramètres ( $a$ ,  $c$ ) et le paramètre interne libre  $Z_M$  qui est définit la distance entre l'élément Manganèse et le plan des atomes de Carbone, sa formule est  $Z_M = \frac{D}{c}$  [10]. Ce paramètre influence la distorsion octaédrique des atomes de carbone par rapport à la symétrie cubique. Dans nos calculs, les positions atomiques, le rapport ( $c/a$ ) et les paramètres de réseau ont été optimisé pour chaque structure. Les positions de coordination des différents atomes pour les trois composés sont présentées dans le tableau IV.

Mn <sub>2</sub> SiC	Mn	1/3	2/3	Z <sub>Mn</sub> = 0.0906 (présent)
Ref.[7]	Si	1/3	2/3	3/4
	C	0	0	0
	Mn <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	Mn <sub>1</sub>	0	0
Ref.[8]	Mn <sub>2</sub>	1/3	2/3	Z <sub>Mn<sub>2</sub></sub> = 0.865 (présent)
	Si	0	0	1/4
	C	1/3	2/3	Z <sub>C</sub> = 0.924 (présent)
Mn <sub>4</sub> SiC <sub>3</sub>	Mn <sub>1</sub>	1/3	2/3	Z <sub>Mn<sub>1</sub></sub> = 0.657 (présent)
	Mn <sub>2</sub>	0	0	Z <sub>Mn<sub>2</sub></sub> = 0.843 (présent)
	Ref.[9]	Si	1/3	2/3
C <sub>1</sub>		0	0	0
C <sub>2</sub>		2/3	1/3	Z <sub>C<sub>2</sub></sub> = 0.885 (présent)

**Tableau IV.** Les positions de Wyckoff des phases Mn<sub>n+1</sub>SiC<sub>n</sub>, n = 1- 3.

Nous avons étudié la stabilité magnétique par des calculs ab-initio basé sur une comparaison de l'énergie en fonction du volume pour les deux configurations ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM). En premier lieu, nous avons d'abord minimisé les paramètres internes libres Z<sub>M</sub> en prenant des paramètres de mailles aléatoires pour commencer nos calculs parce qu'il n'y a aucune indication au sujet de ces derniers. Nous avons donc exécuté des optimisations structurales détaillées en réduisant au minimum toutes les énergies. Nos résultats des constantes des réseaux calculées, a et c, modules de compressibilités et leurs dérivées et les énergies totales des différents états, pour les deux configurations ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) sont rapportés dans le Tableau (IV-1), et l'énergie en fonction du volume et le rapport c/a pour les composés Mn<sub>n+1</sub>SiC<sub>n</sub> avec n=1- 3, sont présentée dans les figures (VI-1) et (VI-2). Nous avons tracé l'évolution de l'énergie totale en fonction du volume suivant l'équation (IV-1), l'ensemble des points sont effectués par l'utilisation de l'approximation LSDA [4]. Nous comparons l'énergie minimale pour les deux configurations ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM), les résultats révèlent que les états ferromagnétiques sont énergétiquement plus favorables que l'état non-magnétiques, (voir la figure (IV-1))

et tableau (IV-1). À partir de ce point, nous avons étudié les propriétés électroniques, magnétiques et élastiques de cette configuration.

	Mn <sub>2</sub> SiC		Mn <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>		Mn <sub>4</sub> SiC <sub>3</sub>	
	FM	NM	FM	NM	FM	NM
a (Å)	2.76	2.75	2.78	2.82	2.80	2.81
c (Å)	11.22	11.6	15.78	15.79	20.2	20.21
c/a	4.06	4.22	5.68	5.6	7.2	7.1
B <sub>0</sub>	261.07	287.2	284.6	293.44	301.9	330.04
B'	4.72	4.27	4.56	4.24	4.29	4.57
E <sub>Form</sub>	-0.248	-0.219	-0.11	-0.04	-0.76	-0.69
E <sub>Coh</sub>	-54.8	-54.34	-84.72	-83.55	-114.56	-113.04
E <sub>eq</sub> (RY)	-10559.91	-10559.90	-15337.300	-15337.23	-20114.67	-20114.59

**Tableau IV-1.** Les valeurs calculées des paramètres de mailles a, c, le rapport c/a, le module de compressibilité B<sub>0</sub> (GPa) et sa dérivée B' , l'énergies totales d'équilibre E<sub>eq</sub>, l'énergies de formation E<sub>form</sub>(eV/atom), les énergies de cohésion E<sub>coh</sub>(eV/atom) de Mn<sub>n+1</sub>SiC<sub>n</sub> ,n = 1- 3.

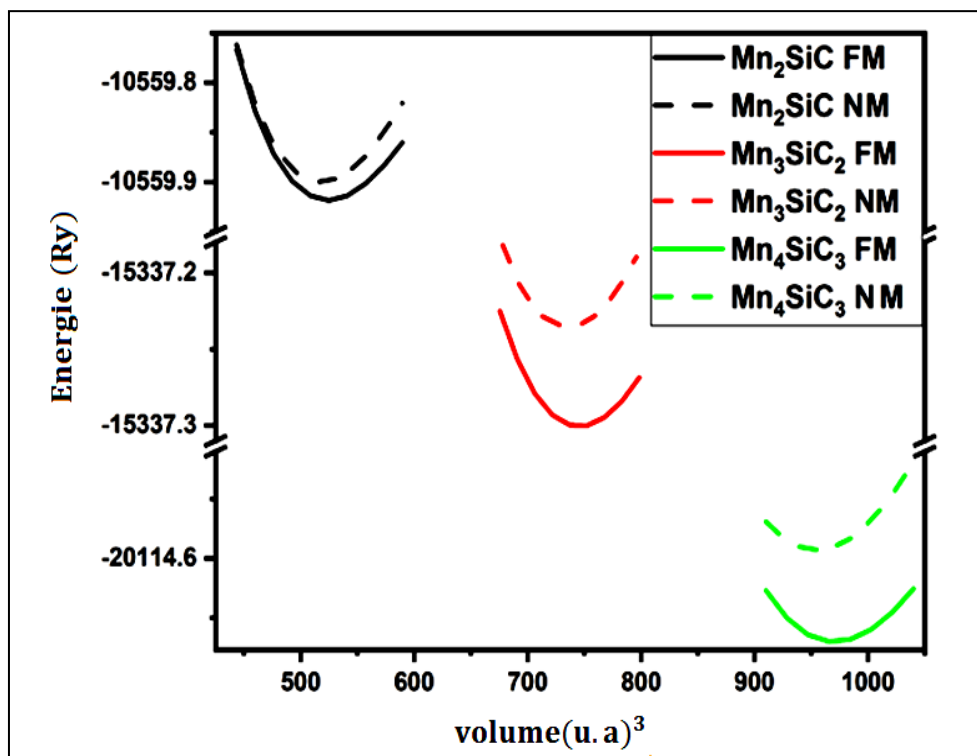


Figure (IV-2)-La Variation de l'énergie totale des composés : $Mn_{n+1}SiC_n$  avec ( $n = 1 - 3$ ) en fonction du volume.

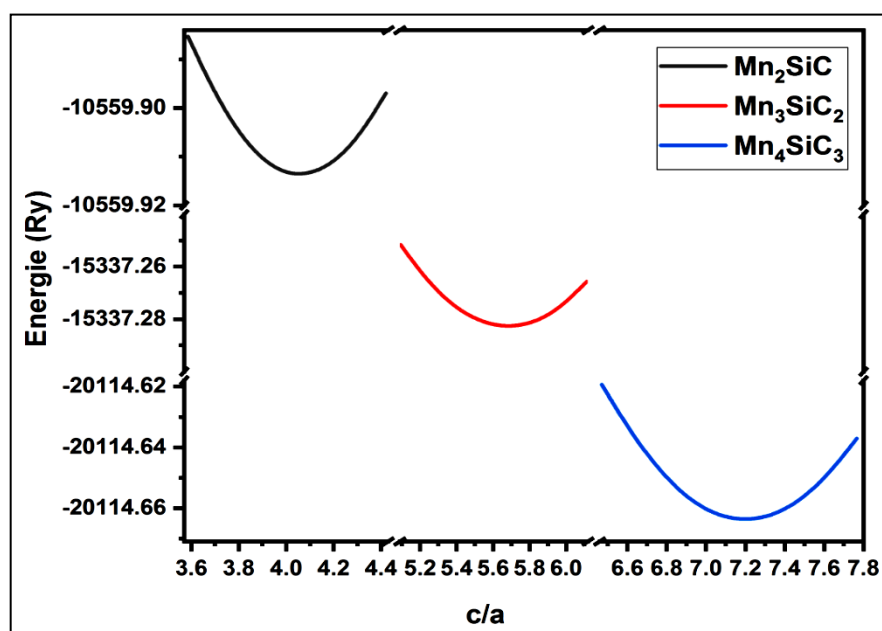


Figure (IV-3) -La Variation de l'énergie totale de  $Mn_{n+1}SiC_n$  ( $n = 1 - 3$ ) en fonction du rapport  $c/a$ .



### VI-2.2. L'énergie de formation et de cohésion :

Pour vérifier la stabilité des phases MAX  $Mn_{n+1}SiC_n$ ,  $n = 1-3$  nous avons calculé l'énergie de formation en utilisant la relation suivante (IV-4) [14, 15] :

$$E_{Form}^{Mn_{n+1}SiC_n} = \frac{E_{Total}^{Mn_{n+1}SiC_n} - [xE_{Solid}^{Mn} + yE_{Solid}^{Si} + zE_{Solid}^C]}{x+y+z} \quad (IV-4)$$

Avec  $x$ ,  $y$  et  $z$  sont les nombres d'atomes Mn, Si et C dans la cellule unitaire de Mn, Si et C respectivement. Nous avons utilisé ( $x = 4$ ,  $y = 2$  et  $z = 2$ ) pour  $n=1$ , ( $x = 6$ ,  $y = 2$  et  $z = 4$ ) pour  $n=2$  et ( $x = 8$ ,  $y = 2$  et  $z = 6$ ) pour  $n = 3$ , avec  $E_{Form}^{Mn_{n+1}SiC_n}$  est l'énergie totale du  $Mn_{n+1}SiC_n$ , et  $E_{Solid}^{Mn}$ ,  $E_{Solid}^{Si}$ ,  $E_{Solid}^C$  correspondent à l'énergie de chaque atome lorsqu'ils sont cristallisés, avec Mn cristallise dans une structure cubique centrée (groupe d'espace  $Im\bar{3}m$ , prototype W), et Si cristallise dans une structure cubique a faces centrées (groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ , prototype Cu) et C cristallise dans une structure de diamant ( groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ ). L'énergie de formation a des valeurs négatives de -0.248, -0.11 et -0.76 eV/atome pour  $Mn_2SiC$ ,  $Mn_3SiC_2$  et  $Mn_4SiC_3$  respectivement, qui sont présentées dans le tableau (IV-1), ce qui signifie que les phases  $Mn_{n+1}SiC_n$ ,  $n = 1-3$  sont stables dans les phases ferromagnétiques hexagonales et la probabilité de les synthétiser expérimentalement. Pour confirmer la stabilité structurelle des phases MAX  $Mn_{n+1}SiC_n$ ,  $n = 1-3$  nous avons calculé l'énergie de cohésion. Par conséquent, l'énergie de cohésion d'un solide est l'énergie qui doit être fournie pour le séparer en ses constitutions à l'état libre. L'énergie de cohésion d'un composé est définie comme l'énergie d'équilibre totale du composé moins l'énergie totale des atomes constituants, en utilisant l'équation suivante (IV-5) : [16]

$$E_{coh}^{Mn_{n+1}SiC_n} = E_{total}^{Mn_{n+1}SiC_n} - [xE_{atom}^{Mn} + yE_{atom}^{Si} + zE_{atom}^C] \quad (IV-5)$$

Avec  $E_{coh}^{Mn_{n+1}SiC_n}$  représentait l'énergie totale de  $Mn_{n+1}SiC_n$   $n = 1-3$  dans la configuration d'équilibre, et  $E_{atom}^{Mn}$ ,  $E_{atom}^{Si}$  et  $E_{atom}^C$  sont les énergies atomiques isolées du constituant pur. Les énergies atomiques isolées sont calculées à l'aide du code Wien2K [17]. Nous avons déterminé les énergies des atomes individuels en augmentant la cellule unitaire d'une structure cubique a faces centrées jusqu'à 30 Bohr (environ 16 Å) [18]. Selon les valeurs d'énergie de cohésion, qui sont

répertoriées dans le tableau (IV-1), la configuration FM est la plus stable pour les trois matériaux en raison de l'énergie de cohésion la plus faible. Ces résultats confirment la stabilité structurelle de la partie optimisation.

### IV-2 -3 propriétés magnétiques :

Le manganèse dans les différents modes de symétrie présente différents moments magnétiques en raison du contact avec différents atomes dans la séquence d'empilement. L'atome de Mn n'a qu'une seule position équivalente dans le composé  $Mn_2SiC$  qui a un moment égal à  $0.73\mu^B$ . Ainsi, pour les autres composés  $Mn_3SiC_2$  et  $Mn_4SiC_3$  ont deux positions inégales de (Mn) : atomes de  $Mn_1$  et  $Mn_2$ . Les moments magnétiques totaux et partiels calculés par cellule unitaire atomique de  $Mn_{n+1}SiC_n$ ,  $n = 1-3$  sont présentés dans le tableau (IV-2). Il montre que l'état ferromagnétique est révélé par le moment magnétique positif total ( $2.98 \mu^B$ ,  $4.71 \mu^B$  et  $9.01 \mu^B$ ) pour les trois composés  $Mn_2SiC$ ,  $Mn_3SiC_2$  et  $Mn_4SiC_3$  respectivement, issus de la contribution du moment magnétique total de l'atome de manganèse. Les valeurs du moment magnétique total sont augmentées avec l'augmentation de la valeur de  $n$ , ceci confirme la nature magnétique de la phase MAX  $Mn_{n+1}SiC_n$ . Nous avons également l'existence d'un couplage antiferromagnétique faible entre le moment principal de l'atome manganèse et le moment magnétique négatif des atomes Silicium et Carbone pour les trois composés.

	$Mn_2SiC$	$Mn_3SiC_2$	$Mn_4SiC_3$
$\mu^{Mn_1}$	0.734	1.656	1.592
$\mu^{Mn_2}$		0.340	0.669
$\mu^{Si}$	- 0.012	-0.003	- 0.010
$\mu^{C_1}$	- 0.031	-0.041	- 0.092
$\mu^{C_2}$			- 0.050
$\mu^{inter}$	0.134	0.209	0.375
$\mu^{Total}$	2.98	4.71	9.013

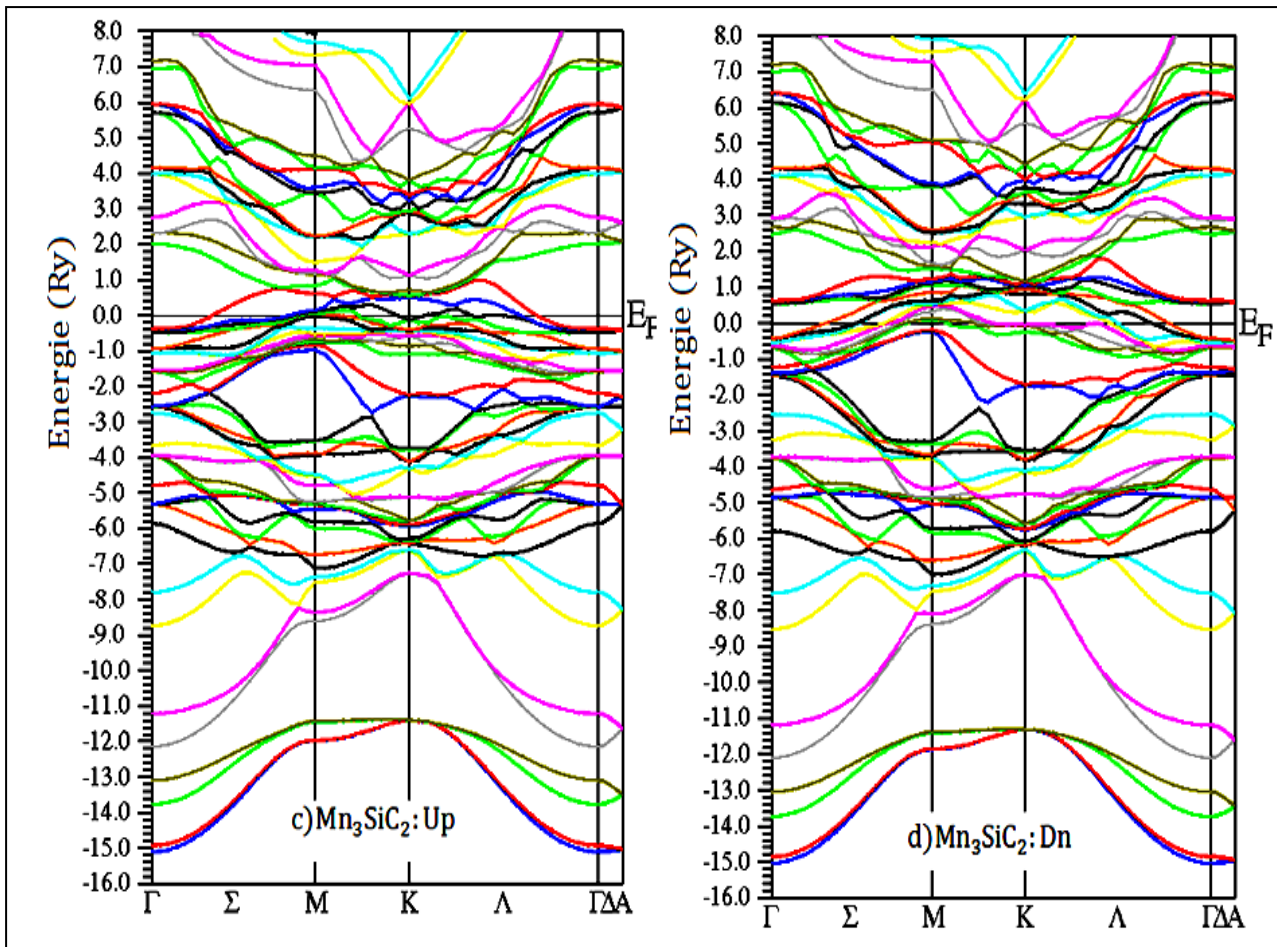
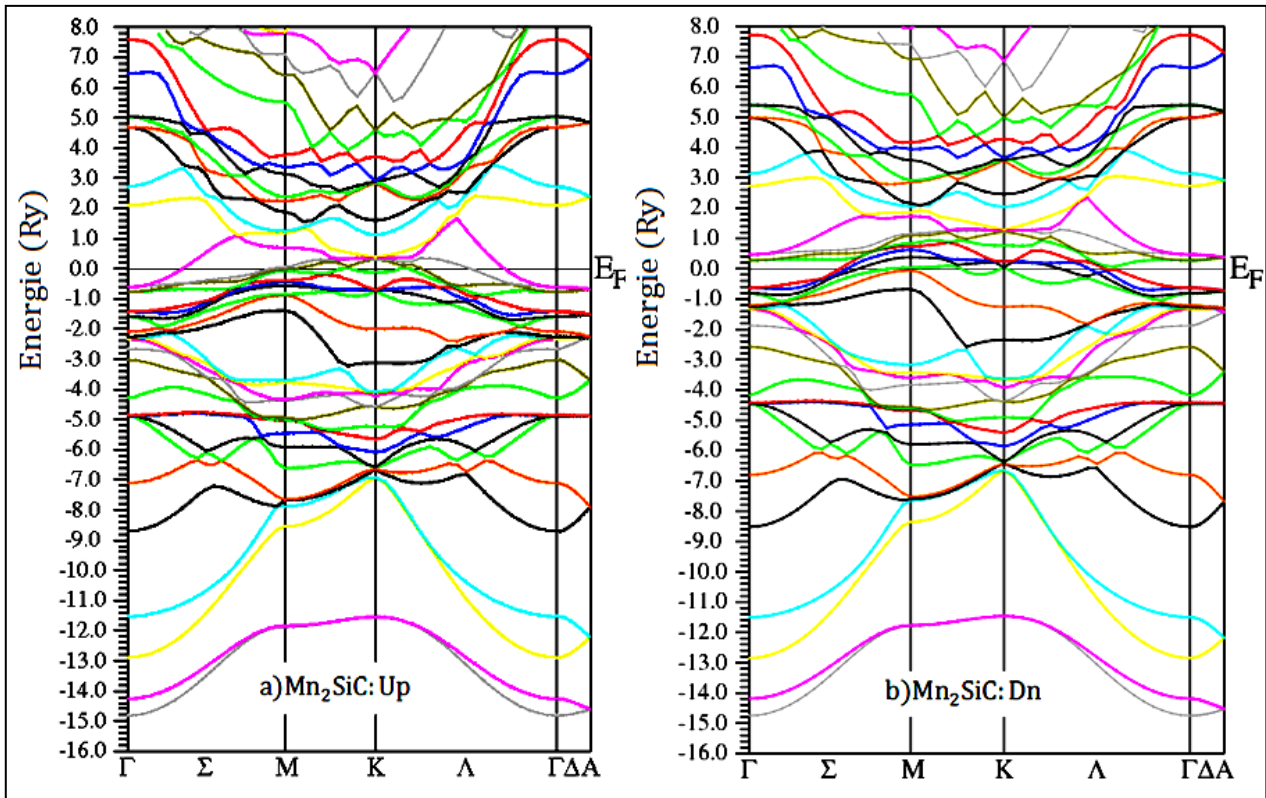
**Tableau IV-2.** Les moments magnétiques totaux et partiels pour  $Mn_{n+1}SiC_n$ ,  $n = 1-3$

### **IV-3 Propriétés électroniques :**

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'il nous informe à propos de la conductivité électronique et thermique, ils permettent également d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau ; ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charges.

#### **IV.3 .1. La Structure de bande**

La figure IV.4(a-f) présente la structure de bande des systèmes étudiés calculées à leurs constantes de réseau d'équilibre à différents hauts points de symétrie dans la zone de Brillouin. Notant le chevauchement des bandes de valence et de conduction au niveau de Fermi et l'absence d'une bande interdite ce qui indique clairement le caractère métallique. Les états d'énergie les plus bas d'environ (-15 eV) en dessous du niveau de Fermi, proviennent des états (C – 2s), ces états sont séparés de la partie supérieure de la bande de valence et il est composé principalement des états de Mn – 3d, C – 2p et Si – 3s – 3p. Les états juste au niveau de Fermi sont Mn – 3d donnant lieu aux propriétés magnétiques de ces composés. Des résultats similaires sont trouvés avec des rapports précédents sur les phases MAX [14, 19- 21].



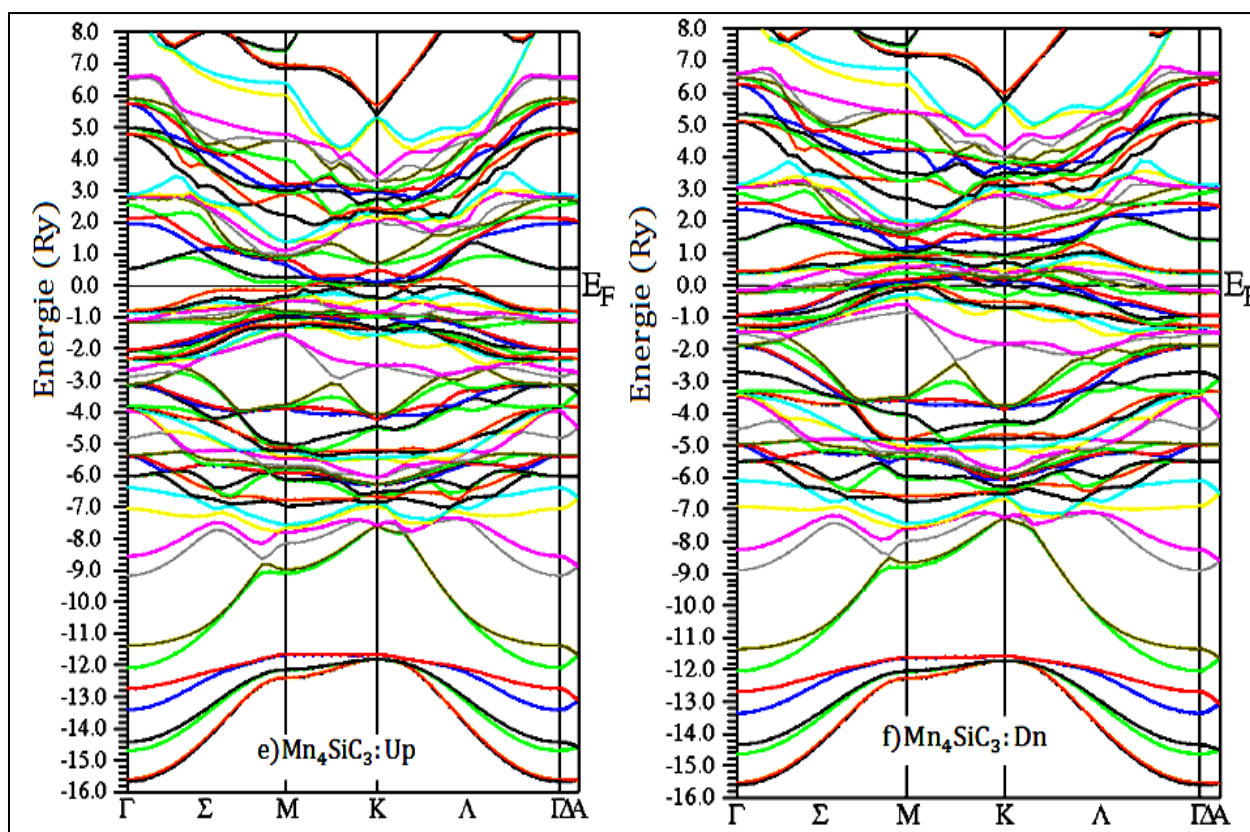


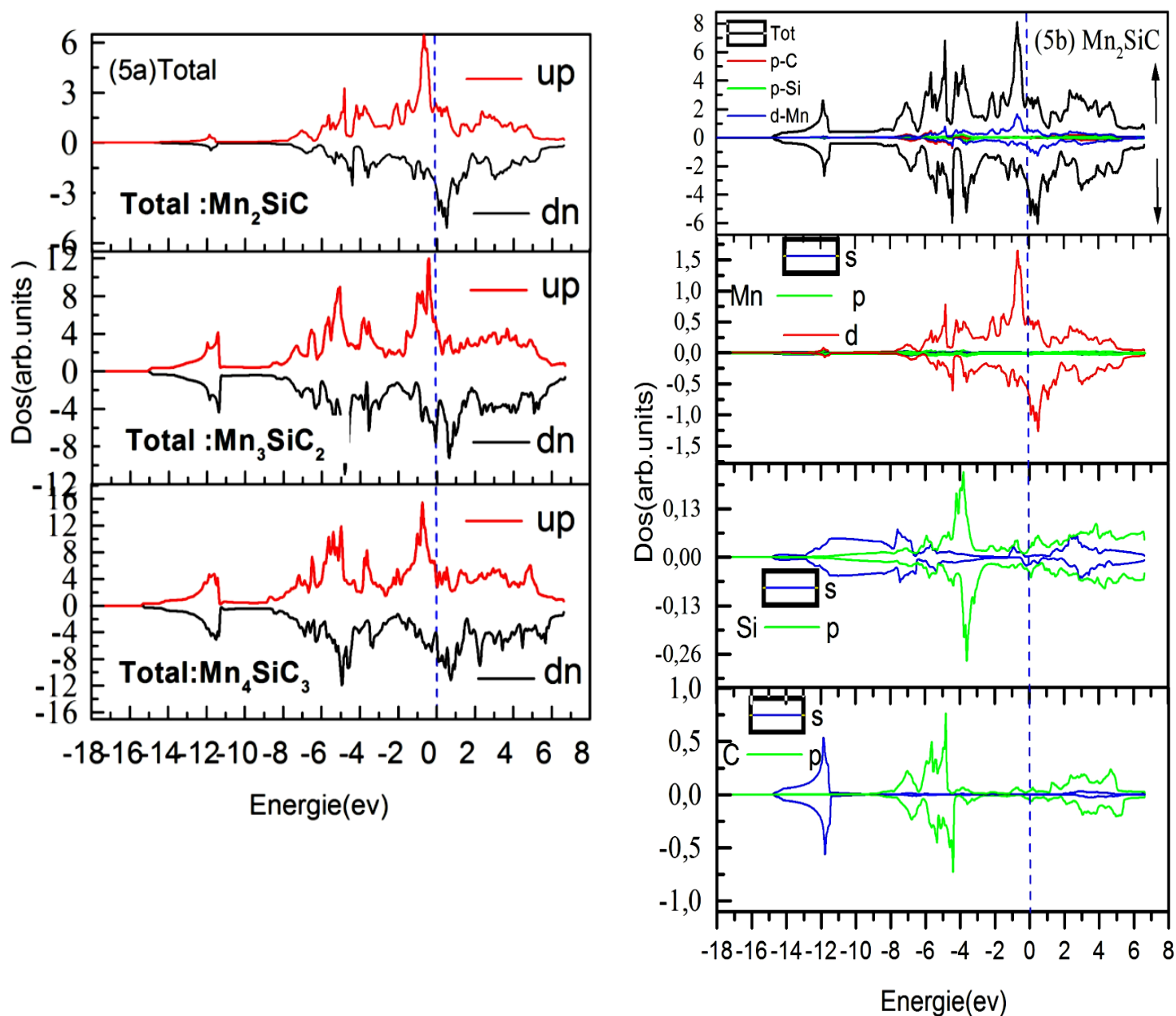
Figure IV-4(a - f). Les Structures de bande des phases MAX  $Mn_{n+1}SiC_n$   $n=1-3$

### IV-3 -2 La densité d'états :

Les densités d'états totales et partielles (DOS et PDOS) pour les phases MAX  $Mn_{n+1}SiC_n$ ,  $n=1-3$  sont illustré dans les figures IV-5 (a-d) et le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. Pour la figure (IV-5a) on voit qu'il n'y a pas de gap et l'existence d'une densité de pic maximale au niveau de fermi, qui permet de déduire que ces matériaux ont une nature métallique. D'après les figures IV-5(b-d), nous notons que les orbitales Mn-3d sont le principal contributeur au DOS au niveau de Fermi et devraient être impliquées dans les propriétés de conduction, bien que les électrons 3d soient généralement considérés comme des conducteurs à faible efficacité. Les électrons Si - 3s et C - 2s ont une faible contribution au niveau de Fermi en raison de la présence des états 3d du manganèse. Les états d'énergie compris entre -15 et 0 eV sont dus à l'hybridation des états Mn - 3d, Si - 3p, et C - 2p. Le chevauchement de ces états est la preuve de la formation des liaisons interatomiques (covalentes) dans ces matériaux



examinés. Les bandes autour du niveau de Fermi sont principalement les états Mn – 3d qui donnent lieu aux propriétés magnétiques. Pour le PDOS, l’hybridation dans ces composés est fortement dominée par la contribution des états C – 2p, Mn – 3d. En revanche, on remarque une faible hybridation des états Si – 3p – Mn – 3d. Cela suggère que la liaison Mn – 3d, C – 2p est plus forte que la liaison Mn – 3d, Si – 3p. Ces résultats sont également en bon accord avec les premières études de principes sur des composés de la même famille [14, 22, 23]. Enfin, la même remarque a déjà été faite dans l’analyse des structures de bande.



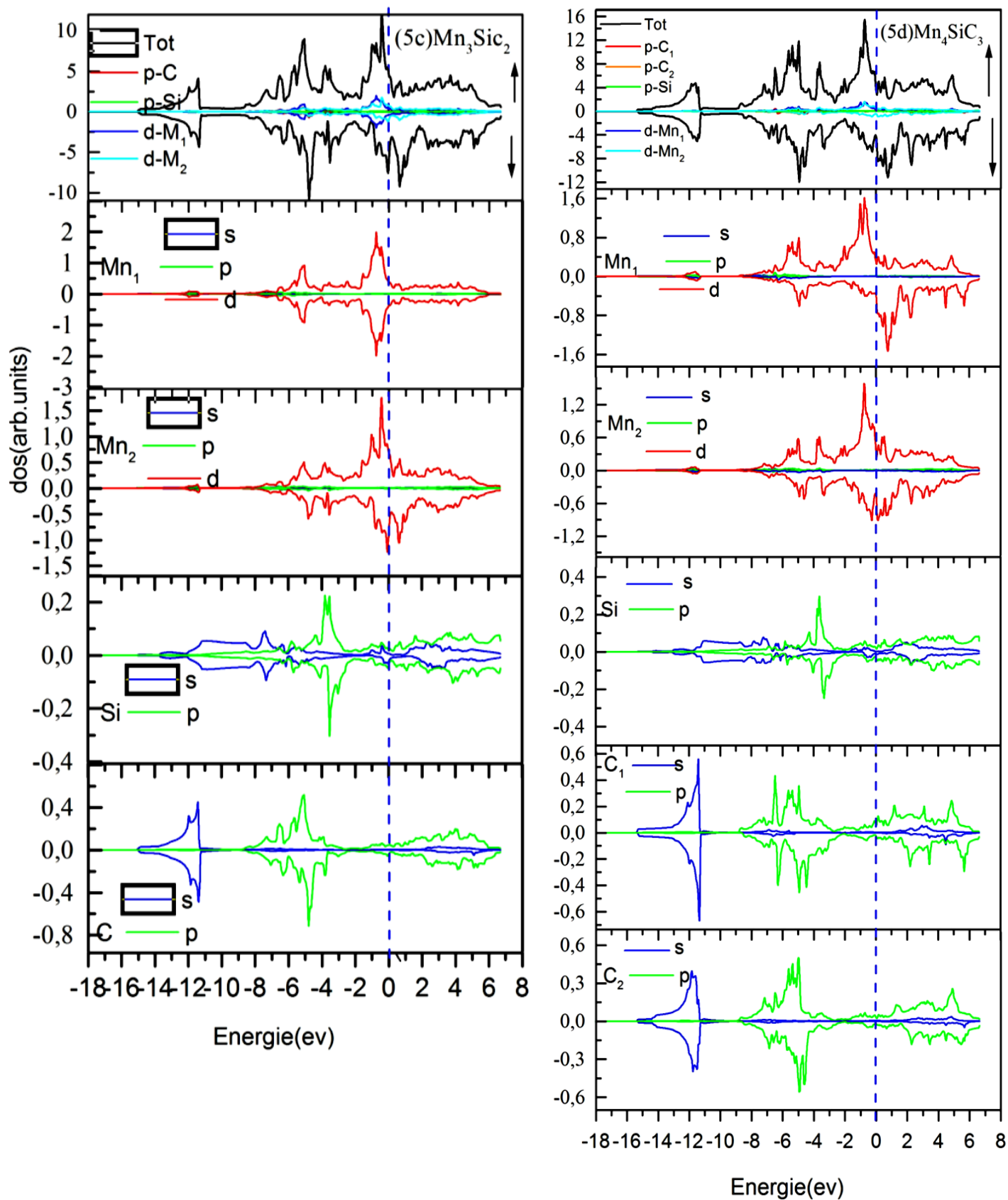


Figure IV5(a-d). Densités total et partielle des phases  $\text{Max Mn}_{n+1}\text{SiC}_n, n=1-3$ .

### IV-3 -3 La densité de charge :

En règle Générale la nature de la liaison chimique est liée à la différence d'électronégativité entre les éléments en jeu. Nous donnons dans le tableau (IV-3) les valeurs d'électronégativités des trois atomes selon l'échelle de Pauling.

Atome	Electronégativité
Mn	1.5
Si	1.8
C	2.55

**Tableau IV-3** : Electronégativité des atomes (Mn, Si, et C)

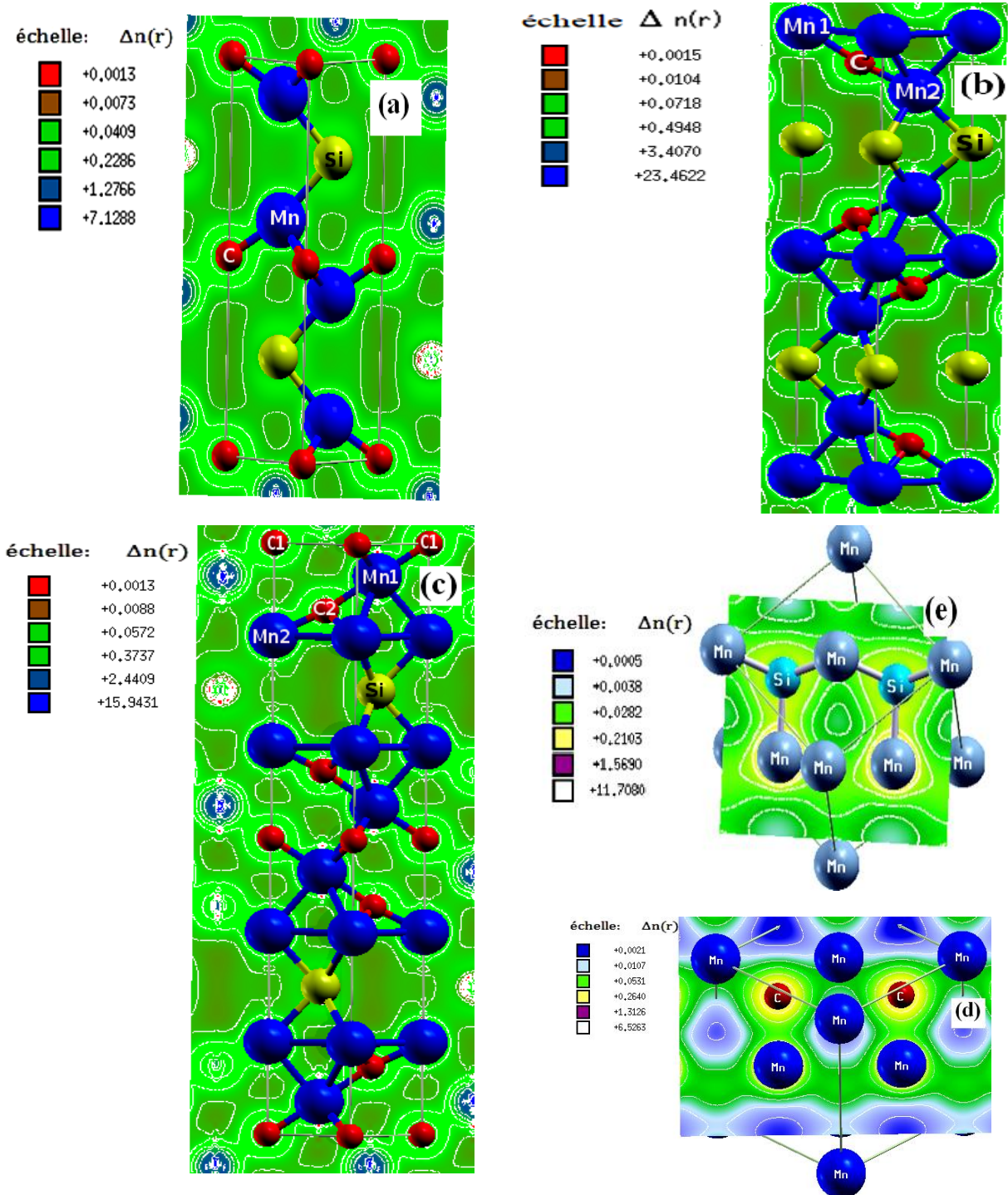
Le calcul de la densité de charge électronique est une étape cruciale pour comprendre la nature des liaisons dans les matériaux. Il nous permet d'analyser si ces liaisons sont de caractère ionique, covalent ou métallique. Dans notre étude des phases  $Mn_{n+1}SiC_n$ ,  $n=1-3$ . Nous avons examiné la distribution de la densité de charge électronique dans un plan particulier, en mettant l'accent sur une direction spécifique. Les résultats sont présentés dans la Figure IV-6 (a-c), qui montre les contours de la densité de charge des phases MAX  $Mn_{n+1}SiC_n$ ,  $n=1-3$ , situées dans le plan basal  $(11\bar{2}0)$ , ainsi que les contours de densité des composés binaires MnC (Figure IV-6d) cristallisés dans la structure NaCl (groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ ) et MnSi (Figure IV-6e) cristallisés dans la structure cubique (groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ ).

Pour déterminer la nature des liaisons covalentes dans les phases MAX  $Mn_{n+1}SiC_n$ ;  $n=1-3$ , nous avons calculé la différence d'électronégativité entre les éléments en jeu (Mn (électronégativité de Mn = 1,5) [24] et C (électronégativité de C = 2,55) [24]). Les interactions p-d entre le Manganèse (Mn) et le Carbone (C) se révèlent être de nature covalente et assez fortes, comme illustré dans la Figure IV-6c. Cette forte liaison covalente (Mn – C) est observée dans  $Mn_2SiC$ , ( $Mn_2 - C - Mn_1 - C - Mn_2$ ) dans  $Mn_3SiC_2$  et ( $Mn_2 - C_2 - Mn_1 - C_1 - Mn_1$ ) dans  $Mn_4SiC_3$ , résultant de l'accumulation de charges significative entre les atomes Mn et C. En revanche, la présence d'une liaison ionique entre Mn et C dans MnC (Figure IV-6d) est confirmée par le fait que l'atome de carbone est plus électronégatif que le manganèse.



La composante ionique de la liaison provient du transfert de charge du Manganèse vers d'autres atomes, en particulier le Silicium (électronégativité de Si = 1,8) [24], qui est plus électropositif que le Manganèse, comme montré dans la Figure IV-6. Cette redistribution de densité de charge se produit des atomes de Manganèse vers les atomes de Carbone et de Silicium en raison de leurs différences d'électronégativité. En conséquence, la nature de la liaison chimique dans les phases  $Mn_{n+1}SiC_n$ ,  $n=1-3$ , est multifacette, combinant des caractéristiques métalliques, covalentes et ioniques. La liaison covalente est principalement due aux interactions locales entre les orbitales Mn – 3d et C – 2p , tandis que la liaison ionique est le résultat des interactions entre les orbitales Mn – 3d, et Si – 3p.

En outre, cette liaison chimique se révèle être anisotrope, avec une bande métallique dans les couches de manganèse et de silicium parallèle au plan basal (Figure IV-6e). Cependant, des liaisons covalentes et ioniques directionnelles fortes sont observées entre le manganèse et le carbone, ainsi qu'entre le manganèse et le silicium. Cette forte anisotropie de la liaison chimique est étroitement liée aux propriétés physiques et mécaniques des matériaux étudiés. Les points de fusion élevés et le grand module de compressibilité sont le résultat de la présence de liaisons covalentes et ioniques fortes, tandis qu'une bonne conductivité électrique et plasticité sont dues à l'existence de la liaison métallique entre le manganèse et le silicium dans la structure [25]. Ces conclusions sont cohérentes avec les travaux antérieurs menés par Barsoum [26], Sun et Zhou [27], Sun [28] et Zhou [29].



**Figure IV-6**-Les densités de charge de : (a) Mn<sub>2</sub>SiC, (b) Mn<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, (c) Mn<sub>4</sub>SiC<sub>3</sub> dans le plan (11 $\bar{2}$ 0) et le binaire (d) MnC, (e) MnSi le plan dan (110).

#### IV-4- Propriétés élastiques et mécaniques :

Les propriétés élastiques décrivent le comportement mécanique des matériaux, leur étude est également importante pour le domaine de l'ingénierie [20]. La connaissance des propriétés élastiques des matériaux a une importance capitale tant sur le plan de recherche fondamentale, notamment pour la compréhension des mécanismes des liaisons entre les atomes. Toutefois, pour la bonne compréhension des propriétés élastiques et mécaniques, les calculs des constantes élastiques sont essentiels, car ces derniers établissent un lien entre le comportement mécanique et dynamique d'un cristal et donnent des informations importantes sur la nature des forces qui opèrent dans le solide. En particulier, elles fournissent des informations sur la stabilité, la rigidité et l'anisotropie des matériaux.

##### IV.4 .1. Les constantes élastiques :

Les constantes élastiques exigent la connaissance de la courbe de l'énergie fonction de la déformation de la maille élémentaire. Les matériaux à structure cristalline hexagonal possèdent cinq constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{12}$ , et  $C_{13}$  en plus de la sixième constante  $C_{66}$  définie par  $C_{66} = 1/2 (C_{11} - C_{12})$ . Pour obtenir ces constantes élastiques de ces composés, nous avons utilisé le calcul numérique du premier principe en calculant les composés du tenseur des contraintes  $\delta$  pour les petites taches, en utilisant le procédé mis au point récemment par Reshak et Morteza et intégré dans le code WIEN2k. Cette technique est décrite en détail dans la référence [21]. Théoriquement, les constantes élastiques sont définies au moyen d'un développement de Taylor de l'énergie totale  $E(V, \delta)$  pour le système, par rapport à une petite contrainte ( $\delta$ ) au réseau. Si l'on considère les vecteurs du réseau de Bravais de la structure cristalline hexagonale comme une forme de matrice ( $R$ ), la distorsion du réseau ( $R'$ ) est exprimée en multipliant  $R$  avec la matrice de distorsion à savoir ( $R'=R*D$ ), qui s'écrit de la manière suivante :

$$D = \begin{pmatrix} 1 + \delta_{xx} & \delta_{xy}/2 & \delta_{xz}/2 \\ \delta_{yx}/2 & 1 + \delta_{yy} & \delta_{yz}/2 \\ \delta_{zx}/2 & \delta_{zy}/2 & 1 + \delta_{zz}/2 \end{pmatrix} \quad (\text{IV-07})$$

Avec la symétrie  $\delta_{yx} = \delta_{xy}$  et en notation de Voigt. Il est souvent commode de changer la notation de Voigt afin de réduire le nombre d'indices. La notation de Voigt remplace :  $xx \rightarrow 1$  ,  $yy \rightarrow 2$  ,  $zz \rightarrow 3$ ,  $zy$  (et  $yz$ )  $\rightarrow 4$ ,  $y$  (et  $yz$ )  $\rightarrow 4$ ,  $xz$  (et  $zx$ )  $\rightarrow 5$  ,  $xy$  (et  $yx$ )  $\rightarrow 6$

$$D = \begin{pmatrix} 1 + \delta_1 & \delta_6/2 & \delta_5/2 \\ \delta_6/2 & 1 + \delta_2 & \delta_4/2 \\ \delta_5/2 & \delta_4/2 & 1 + \delta_3/2 \end{pmatrix} \quad (\text{IV-08})$$

Nous exprimons l'énergie du système tendue au moyen d'un développement de Taylor dans les paramètres de distorsion :

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left[ \sum_{i=1}^6 \tau_i \delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} \delta_i \delta_j + 0(\delta^3) \right] \quad (\text{IV-09})$$

Les termes linéaires disparaissent si la contrainte ne provoque pas de changements dans le volume du cristal. Sinon, sont liés à la contrainte sur le  $\tau_i$  cristal et sont des constantes élastiques,  $E(V_0, 0)$  est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte) et  $V_0$  le volume de la maille élémentaire non déformée que nous l'utilisons pour évaluer les constantes élastiques. Il existe cinq constantes élastiques indépendantes pour une symétrie hexagonale, appelées  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  et  $C_{44}$  [21]. Comme nous avons cinq constantes élastiques indépendantes, nous avons besoin de cinq contraintes différentes pour déterminer ces constantes élastiques. Les cinq distorsions utilisées dans l'ensemble hex-élastique sont décrites ci-dessous [21]. La première distorsion est écrite comme :

$$\begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{IV-10})$$

et il change la taille du plan de base tout en gardant l'axe z constant et l'énergie pour cette distorsion peut être obtenue comme [21]:

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \delta (\tau_1 + \tau_2) + V_0 ((C_{11} + C_{12}) \delta^2 + O(\delta^3)) \quad (\text{IV-11})$$

Le deuxième type de distorsion est une distorsion conservée en volume et conduit à la symétrie orthorhombique et s'écrit comme :

$$\begin{pmatrix} \left(\frac{1+\delta}{1-\delta}\right)^{\frac{1}{2}} & 0 & 0 \\ 0 & \left(\frac{1-\delta}{1+\delta}\right)^{\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{IV-12})$$

Et l'énergie pour cette distorsion peut être obtenue comme :

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 ((C_{11} - C_{12}) \delta^2 + O(\delta^3)) \quad (\text{IV-13})$$

La troisième contrainte que nous avons utilisée est donnée par :

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{pmatrix} \quad (\text{IV-14})$$

Cette déformation modifie le paramètre du réseau C et maintient la symétrie du réseau contraint hexagonal et l'énergie pour cette distorsion peut être obtenue par

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \delta (\tau_3) + V_0 \left( \frac{C_{33}}{2} \delta^2 + O(\delta^3) \right) \quad (\text{IV-15})$$

La quatrième constante élastique,  $C_{55}$ , est déterminée au moyen d'une déformation du réseau, qui produit un objet de faible symétrie. La déformation est écrite comme:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & \delta \\ 0 & 1 & 0 \\ \delta & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{IV-16})$$

Et cela conduit à la symétrie triclinique et l'énergie pour cette déformation peut être écrite comme :

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \delta (\tau_5) + V_0 ((2C_{55}) \delta^2 + O(\delta^3)) \quad (\text{IV-17})$$

Enfin, la dernière contrainte que nous avons utilisée est le volume conservé et conserve la symétrie du réseau contraint hexagonal et peut s'écrire comme suit :

$$\begin{pmatrix} (1 + \delta)^{\frac{-1}{3}} & 0 & 0 \\ 0 & (1 + \delta)^{\frac{-1}{3}} & 0 \\ 0 & 0 & (1 + \delta)^{\frac{2}{3}} \end{pmatrix} \quad \text{(IV-18)}$$

Et l'énergie est donnée par :  $(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0((C_{ZZ})\frac{\delta^2}{0} + 0(\delta^3))$  (IV-19)

Avec :  $C_{ZZ} = C_{11} + C_{13} + 2C_{33} + 4C_{13}$  (IV-20)

En pratique, pour calculer les constantes élastiques nous ajustons un polynôme de degré M et M change de 2 à N-1, N est le nombre de données, puis les constantes élastiques sont calculées en utilisant la dérivée du second ordre ( $E''(\delta)$ ) de l'ajustement polynomial ( $E = E(V, \delta)$ ) de l'énergie par rapport aux déformations ( $\delta$ ) à la déformation nulle ( $\delta = 0$ ). Dans cette situation, nous sommes capables de vérifier la sensibilité de nos résultats (constantes élastiques) à l'ordre d'ajustement mais les résultats finaux sont pour un polynôme de degré 2 ( $M = 2$ ) car nous sommes dans le régime de la loi de Hooke [21].

#### **IV.4 .2. La stabilité mécanique :**

La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été originellement formulée par M. Born et K. Huang [22, 23], qui ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en une série de puissance des contraintes, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques, tout en considérant l'énergie positive. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques soit positivement définie (critère de Born). Une matrice est positivement définie si les déterminants des matrices d'ordres successifs qui la composent sont tous positifs. La stabilité mécanique d'un système hexagonal nécessite que les cinq constantes élastiques indépendantes  $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}$  en plus de la sixième constante  $C_{66}$  définie par  $C_{66} = 1/2(C_{11} - C_{12})$ , sont présentés dans le tableau (IV-3) .On peut dire que les composés  $Mn_{n+1}SiC_n, n=1-3$  sont mécaniquement stables car toutes ces constantes élastiques sont positives et répondent au critère de stabilité mécanique vérifient la relation (IV-21) [23].

$$\begin{cases} C_{44} > 0 \\ C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) > 0 \\ C_{11} + C_{12} - \frac{2C_{13}^2}{C_{33}} > 0 \end{cases} \quad (\text{IV-21})$$

Les calculs de ces constantes élastiques  $C_{ij}$  du  $\text{Mn}_2\text{SiC}$ ,  $\text{Mn}_3\text{SiC}_2$  et  $\text{Mn}_4\text{SiC}_3$  dans leur structure hexagonale sont présentés dans le tableau (IV-6).

	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$
$\text{Mn}_2\text{SiC}$	184.53	118.28	147.23	272.54	67.43	33.13
$\text{Mn}_3\text{SiC}_2$	281.37	178.45	163.39	319.8	143.11	51.46
$\text{Mn}_4\text{SiC}_3$	498.82	249.4	239.02	438.46	100.92	124.71

**Tableau IV-4.** Les constantes élastiques  $C_{ij}$  (GPa) calculé pour des phases MAX  $\text{Mn}_{n+1}\text{SiC}_n$ ,  $n=1-3$

A partir du tableau (IV-4) nous observons que toutes les constantes élastiques sont positives et vérifions le critère de stabilité mécanique [32]. Par ailleurs, toutes les valeurs des constantes élastiques sont augmentées avec l'augmentation de la valeur  $n$ , les constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{33}$ , sont liées respectivement aux directions  $a$  et  $c$  et représentent la rigidité par rapport aux déformations principales, tandis que  $C_{44}$  est lié à la contrainte de cisaillement. On note que  $C_{44}$  est inférieur à  $C_{11}$ . De plus  $C_{33}$ ,  $C_{11}+C_{12}>C_{33}$  signifie que la force de liaison et le module d'élasticité en traction supérieur à ceux le long de l'axe  $c$  dans la direction (001). Ceci indique que la déformation de cisaillement est plus facile que la compression linéaire le long des axes cristallographiques  $a$  et  $c$  [33]. Pour comprendre les propriétés mécaniques, nous avons calculé les modules d'élasticité ( $E$ ,  $G$  et  $B$  sont respectivement le module d'Young, module de cisaillement et le module de masse),  $B/G$  (rapport de Pugh), le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) et les facteurs d'anisotropie élastique ( $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$ ). Les valeurs obtenues sont listées dans le tableau IV-5. A partir des constantes élastiques  $C_{ij}$  en calculer ces modules par les méthodes suivantes :



- La méthode de Voight [31] : la déformation des agrégats est considérée comme uniforme conformément à la déformation interne. Selon cette méthode le module de compressibilité et de cisaillement donne sous la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} B_V = \frac{1}{g} [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] \\ \text{et} \\ G_V = \frac{1}{30} (C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 12C_{66}) \end{array} \right. \quad \text{(IV-22)}$$

- La méthode de Reuss [31] : la contrainte des agrégats est considérée comme uniforme en fonction de la contrainte externe. Cette méthode donne le module de compressibilité (B) et du cisaillement (G) par l'équation suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} B_R = \frac{(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2}{(C_{11}+C_{12})+2C_{33}-4C_{13}} \\ \text{et} \\ G_R = \frac{5}{2} \left[ \frac{((C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2)^2 C_{44} C_{66}}{3B_V C_{44} C_{66} + ((C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2)^2 (C_{44}+C_{66})} \right] \end{array} \right. \quad \text{(IV-23)}$$

- La méthode de Voigt-Reuss et Hill (V.R.H) [31] : en utilise les quantités calculées dans le cas Voigt et Reuss pour exprimer les modules (B, G), s'écrit sous la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} G = \frac{1}{2} (G_V + G_R) \\ \text{et} \\ B = \frac{1}{2} (B_V + B_R) \end{array} \right. \quad \text{(IV-24)}$$

Pour une structure hexagonale le module d'Young E liées au module de compressibilité B et de cisaillement G. on utilise la relation suivante :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad \text{(IV-25)}$$

Avec le module de compressibilité B représente une mesure de la résistance d'un matériau a la variation de volume par pression appliquée, et le module de cisaillement G définit la mesure de la résistance d'un matériau a la déformation élastique par cisaillement, il est inférieur au module de compressibilité correspondant B. ceci peut s'expliquer par la structure lamellaire des phases MAX, et le module de Young détermine la rigidité d'un matériau. Pour calculer le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) on utilise la relation :



$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{IV-26})$$

Dans cette analyse, nous nous trouvons face à une situation où il nous manque des données de référence pour effectuer des comparaisons avec nos propres résultats concernant les constantes élastiques, le volume et le module de cisaillement des matériaux  $\text{Mn}_{n+1}\text{SiC}_n$ . Malgré cette limitation, nous pouvons tirer des conclusions importantes en observant les tendances que nous avons identifiées dans nos calculs. Nos résultats, présentés dans le tableau IV-5, montrent une augmentation significative de toutes les valeurs à mesure que la valeur de  $n$  augmente, où  $n$  varie de 1 à 3. Parmi les paramètres étudiés, le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) revêt une importance particulière pour caractériser le comportement des matériaux soumis à des contraintes. Le coefficient de Poisson  $\nu$  varie généralement de 0 à 0.5, où des valeurs proches de 0 indiquent que le matériau est fragile, tandis que des valeurs proches de 0.5 indiquent un comportement ductile, c'est-à-dire la capacité du matériau à se déformer considérablement sous contrainte. Dans notre cas, les composés  $\text{Mn}_2\text{SiC}$ ,  $\text{Mn}_3\text{SiC}_2$  et  $\text{Mn}_4\text{SiC}_3$  présentent des coefficients de Poisson de 0.36, 0.32 et 0.43 respectivement, toutes supérieures à 0.26. Cela signifie que ces matériaux ont un comportement ductile [34, 35], c'est-à-dire qu'ils peuvent subir des déformations importantes sans se rompre, ce qui est une caractéristique souhaitable dans de nombreuses applications. Les composés  $\text{Mn}_2\text{SiC}$ ,  $\text{Mn}_3\text{SiC}_2$  et  $\text{Mn}_4\text{SiC}_3$  ont des coefficients de Poisson  $\nu = 0.36$ , 0.32 et 0.43, respectivement supérieur à la valeur 0.26, ce sont donc des matériaux ductiles. En utilisant les critères de Pugh [36, 37], qui établissent qu'un matériau est considéré comme ductile lorsque le rapport entre le module de compression (B) et le module de cisaillement (G) est supérieur à 1.75, nous pouvons conclure que nos matériaux satisfont à cette condition, car le rapport B/G est supérieur à 1.75, pour tous nos composés. En conséquence, nous pouvons affirmer que nos matériaux sont ductiles. En résumé, bien que nous ne disposions pas de données de référence, nos calculs indiquent que les composés  $\text{Mn}_2\text{SiC}$ ,  $\text{Mn}_3\text{SiC}_2$  et  $\text{Mn}_4\text{SiC}_3$  présentent un comportement ductile, ce qui suggère qu'ils sont capables de subir des déformations

importantes sans se rompre, ce qui peut avoir des implications positives dans diverses applications.

Les trois facteurs d'anisotropie de cisaillement indépendants pour les cristaux hexagonaux présentent le degré d'anisotropie dans la liaison entre les atomes dans différents plans, qui définit par [25, 38] :

$$A_1 = \frac{1}{6} \frac{(C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13})}{C_{44}}, A_2 = \frac{C_{44}}{C_{11}-C_{12}}, A_3 = A_1 \cdot A_2 = \frac{1}{3} \frac{(C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13})}{C_{11}-C_{12}} \quad (\text{IV-27})$$

Tout écart supérieur ou inférieur à 1 correspond à une anisotropie élastique tandis que tout écart égal à 1 correspond à un cristal isotrope. De plus, le coefficient linéaire de compressibilités  $f = \frac{K_c}{K_a}$  pour le cristal hexagonal est défini par le rapport

entre les coefficients de compressibilité linéaire avec les axes c et a, il est défini par la relation suivante [18, 23] :

$$\frac{K_c}{K_a} = \frac{C_{11}+C_{12}-2C_{13}}{C_{33}-C_{13}} \quad (\text{IV-28})$$

Ces résultats, exprimés sous la forme de  $\frac{K_c}{K_a}$ , qui est le rapport entre la compressibilité le long de l'axe c ( $K_c$ ) et la compressibilité le long de l'axe a ( $K_a$ ), sont instructifs pour comprendre le comportement des matériaux  $Mn_2SiC$ ,  $Mn_3SiC_2$  et  $Mn_4SiC_3$ . Ils nous permettent d'appréhender la réponse de ces matériaux à des contraintes appliquées dans différentes directions cristallographiques. Pour  $Mn_2SiC$ , le rapport  $\frac{K_c}{K_a}$  est de 0.07, ce qui indique que la compressibilité le long de l'axe c est nettement plus faible que le long de l'axe a. Cela suggère que  $Mn_2SiC$  est plus résistant à la compression appliquée dans la direction c par rapport à la direction a. En revanche, pour  $Mn_3SiC_2$  et  $Mn_4SiC_3$ , les valeurs de  $\frac{K_c}{K_a}$  sont de 0.85 et 1.35, respectivement. Ces valeurs plus élevées indiquent que la compressibilité le long de l'axe (c) est plus importante que le long de l'axe a pour ces deux composés. En d'autres termes,  $Mn_3SiC_2$  et  $Mn_4SiC_3$  sont plus sensibles à la compression appliquée dans la direction c par rapport à la direction a. En synthèse, ces résultats mettent en évidence des différences significatives dans la réponse à la compression le long des axes cristallographiques a et c pour les composés  $Mn_2SiC$ ,  $Mn_3SiC_2$  et  $Mn_4SiC_3$ . Ils soulignent la complexité des propriétés mécaniques de ces matériaux et leur

sensibilité à la direction des contraintes, ce qui est essentiel pour comprendre leur comportement dans diverses applications.

	E	B	G	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$\nu$	$\frac{B}{G}$	$f = \frac{K_c}{K_a}$
$Mn_2SiC$	131.1	157.15	48.16	0.64	1.3	0.83	0.36	3.26	0.07
$Mn_3SiC_2$	222.5	210.21	84.05	0.52	2.78	1.45	0.32	2.5	0.85
$Mn_4SiC_3$	300.91	320.39	111.99	1.1	0.8	0.89	0.34	2.86	1.35

**Tableau IV-5.** Le module d'Young E (GPa), le module de compressibilité B (GPa), le module de cisaillement G (GPa), le coefficient de Poisson  $\nu$ , et les facteurs d'anisotropie élastique ( $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$ ) pour  $Mn_{n+1}SiC_n$ ,  $n = 1-3$ .

#### IV-5 Propriétés thermodynamiques :

Les phases MAX sont caractérisées par une bonne stabilité à haute température [39], de ce fait, il devient nécessaire d'étudier les propriétés thermiques des matériaux afin d'étendre nos connaissances sur leurs comportements spécifiques lorsqu'ils subissent de fortes contraintes de température. Dans le présent travail, nous nous sommes étudié les effets de la température sur le volume V, le module de compressibilité B, capacité calorifique  $C_V$  et la température de Debye  $\theta_D$  des composés  $Mn_2SiC$ ,  $Mn_3SiC_2$  et  $Mn_4SiC_3$ . Pour effectuer ces études, nous avons utilisé un modèle spécialisé, appelé le modèle quasi-harmonique de Debye, qui est mis en œuvre à l'aide du logiciel Gibbs2 [40, 41] dans la gamme de température de 0 K à 1200 K.

##### IV-5-1 Modèle quasi-harmonique de Debye :

Le point de départ d'un calcul des propriétés thermodynamiques, GIBBS a utilisé les résultats de l'optimisation pour différentes valeurs de pression former l'énergie totale en fonction du volume unitaire  $E(V)$ . Afin de prendre en considération les vibrations du réseau, le volume à une pression et une température donnée, l'énergie de Gibbs de l'état hors équilibre  $G^*(V; P, T)$  est donnée par l'équation suivante :

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{vib}(V; \theta(v)) \quad \text{(IV-29)}$$

Avec  $E(V)$  l'énergie totale par cellule unitaire,  $PV$  correspond à la constante de pression hydrostatique et  $\theta(v)$  c'est la température est la température de Debye caractéristique du solide, est liée à la vitesse acoustique moyenne, étant donné que dans la théorie de Debye, les vibrations du solide sont considérées comme des ondes élastiques. En supposant un solide isotrope, avec le coefficient de Poisson, est exprimée par [42] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} [6\pi^2 V^{1/2} n] f(\eta) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad \text{(IV-30)}$$

Ou  $M$  est la masse moléculaire,  $B_s$  est le module de compressibilité adiabatique, qui est exprimée par [43] :

$$B_s \cong B_T V \left( \frac{d^2 E}{dV^2} \right) \quad \text{(IV-31)}$$

$f(\eta)$  est donnée par l'expression [43-44]:

$$f(\eta) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{21+\eta}{31-\eta} \right)^{2/3} + \left( \frac{11+\eta}{31-\eta} \right)^{2/3} \right] \right\}^{1/3} \quad \text{(IV-32)}$$

$A_{vib}$  est le terme vibratoire, qui peut être écrit en utilisant le modèle de Debye de la densité d'état des phonons comme suit [42, 45] :

$$A_{vib}(\theta, T) = n k_B T \left[ \frac{9\theta}{8T} + \ln(1 - e^{-\theta/T}) D(\theta/T) \right] \quad \text{(IV-33)}$$

Ou  $n$  est le nombre d'atome dans la cellule unitaire et  $D(\theta/T)$  est l'intégrale de Debye définie par :

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^2}{e^x - 1} dx \quad \text{(IV-34)}$$

Nous sommes maintenant en mesure d'obtenir la situation d'équilibre ( $P, T$ ) en minimisant l'énergie de Gibbs  $G^*(V; P, T)$  par rapport à  $V$  :

$$\left[ \frac{\partial G^*(V; T, P)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad \text{(IV-35)}$$

L'équation d'état thermique (EOS) ;  $V(P, T)$  peut être obtenue par résolution de l'équation (IV-35) et en vrac module isotherme  $B_T$  est donnée par :

$$B_T(P, T) = V \left( \frac{\partial^2 G^*(V, P, T)}{\partial^2 V} \right)_{P, T} \quad \text{(IV-36)}$$

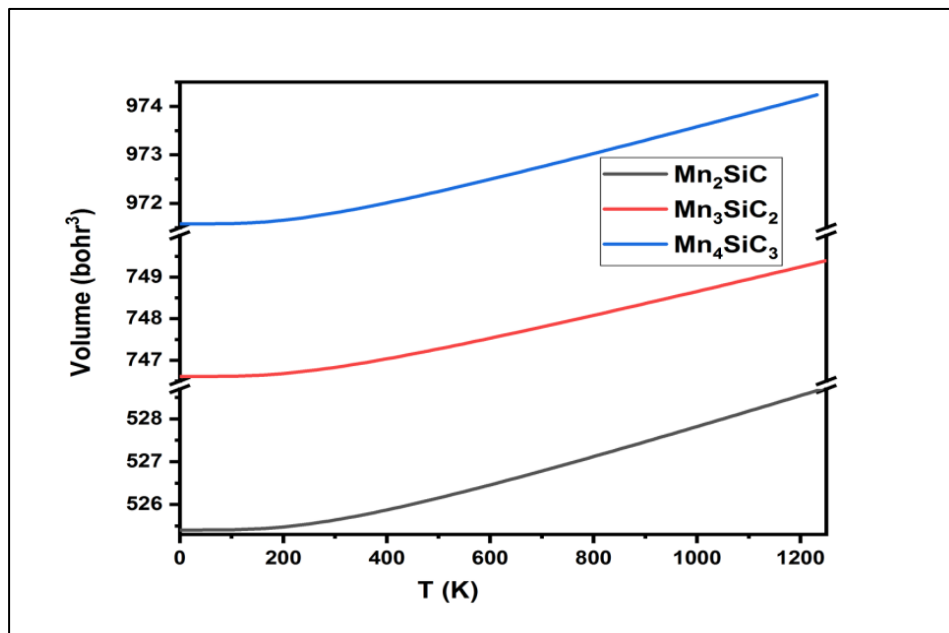
La capacité calorifique a volume constant ( $C_V$ ) est donnée par l'équation suivante :

$$C_V = 3nk \left[ 4D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D}{T \left( e^{\theta_D/T} - 1 \right)} \right] \quad (\text{IV-37})$$

#### IV-5-2 Les propriétés thermodynamiques des phases $\text{Mn}_{n+1}\text{SiC}_n$ :

##### IV-5-2-1 Le volume sous température :

D'après la figure IV-7, Variation du volume avec la température : Les résultats indiquent que le volume du matériau présente une variation négligeable avec la température jusqu'à environ 200 K. Au-dessus de cette température, le volume augmente de manière monotone. Cette observation suggère que le matériau conserve sa stabilité structurale à des températures relativement basses, mais commence à subir une expansion thermique significative à des températures plus élevées. Il peut être important de noter que la plage de température à laquelle cette expansion commence peut varier en fonction du nombre  $n$  de couches atomiques dans les matériaux ( $n=1, 2$  ou  $3$ ).



**Figure (IV-7).** La variation du Volume en fonction de la température des phases  $\text{Mn}_{n+1}\text{SiC}_n$ ,  $n = 1-3$ .

#### IV-5-2-2 Module de compressibilité (B) en fonction de la température :

La Figure IV-8 montre que le module de compressibilité B a une valeur constante d'environ (518.2, 566.4 et 597.4 GPa) pour  $n=1, 2$  et  $3$ , respectivement, dans l'intervalle de  $0$  à  $150$  K. Cette constance du module de compression dans cette plage de température indique une rigidité notable du matériau à ces températures, ce qui peut être attribué à une forte liaison atomique dans la structure des matériaux.

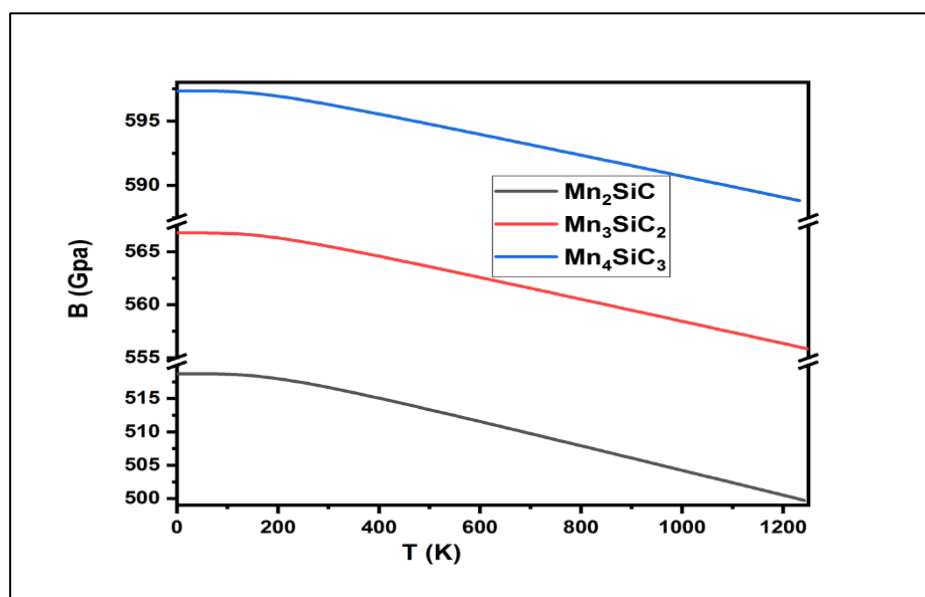


Figure : (IV-8). La variation du module de compressibilité en fonction de la température des phases Max  $Mn_{n+1}SiC_n$ ,  $n = 1- 3$ .

#### IV-5-2-3 La température de Debye ( $\theta_D$ ) :

Figure IV-9 montre que la température de Debye  $\theta_D$  est pratiquement constante à  $T < 200$  K, avec des valeurs d'environ 1097.9, 1013.4 et 950.7 K pour  $n=1, n=2$  et  $n=3$ , respectivement. Cependant, cette température commence à diminuer à des températures supérieures à 200 K. La température de Debye est une mesure de la fréquence des vibrations atomiques dans les matériaux [46]. La diminution de cette température à des températures plus élevées peut indiquer un ramollissement des modes de vibration atomique, ce qui est cohérent avec l'expansion du volume observée à des températures plus élevées.

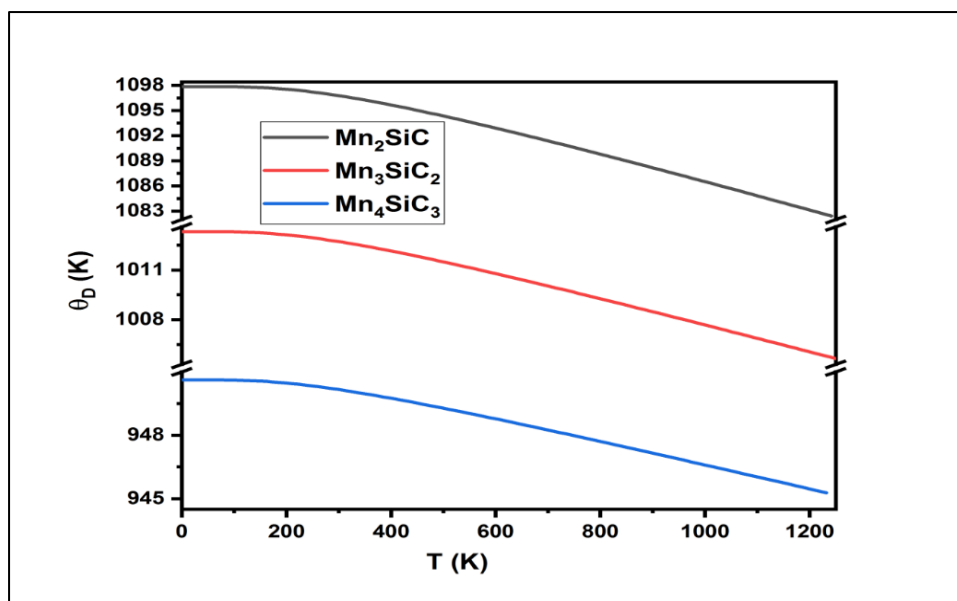
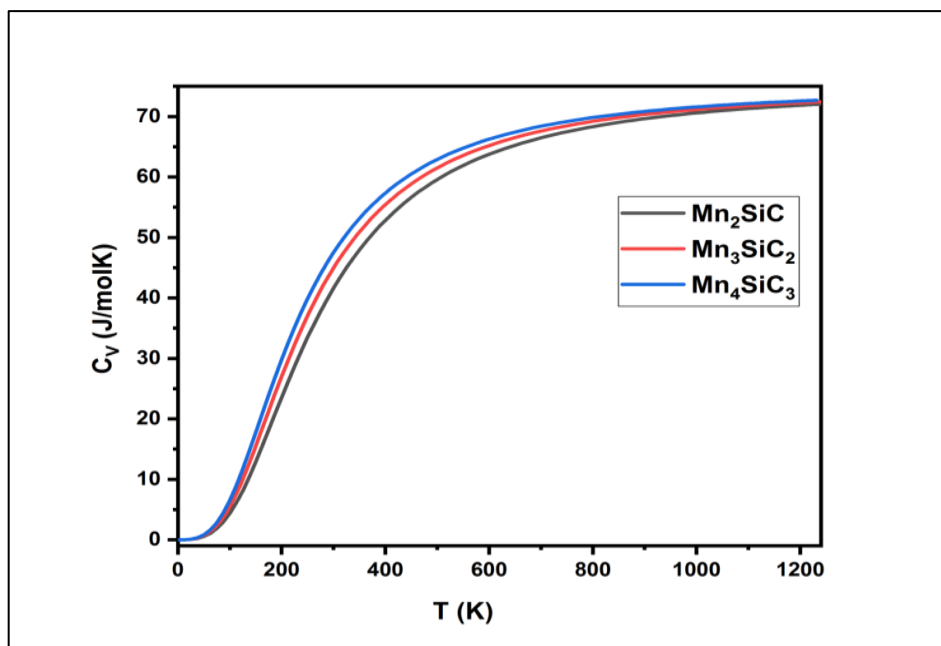


Figure : (IV-9). La variation de la température de Debye en fonction de la température des phases  $\text{Max Mn}_{n+1}\text{SiC}_n$ ,  $n = 1- 3$ .

#### IV-5-2-4 La capacité thermique ( $C_V$ ) :

Capacités thermiques de  $C_V$  en fonction de la température a pressions constantes est représentée sur la Figure IV-10. À très basses températures (0 K), les capacités thermiques augmentent rapidement. Il est intéressant de noter que lorsque  $T < 1150 \text{ K}$ , les capacités thermiques sont proportionnelles à  $T^3$  [46] pour les trois matériaux. Cela indique un comportement de type Debye à basses températures, caractérisé par une augmentation linéaire des capacités thermiques avec la température. La capacité calorifique spécifique est de  $(70.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$  pour les trois composés dans cette plage de température, ce qui suggère une réponse thermique similaire pour ces matériaux à ces températures.



**Figure (IV-10).** La variation de la capacité thermique à volume constant en fonction de la température de  $Mn_{n+1}SiC_n$ ,  $n = 1, 2$  et  $3$ .

Les résultats indiquent des propriétés thermiques intéressantes pour les composés  $Mn_2SiC$ ,  $Mn_3SiC_2$  et  $Mn_4SiC_3$ , notamment une stabilité structurale à basses températures, une rigidité notable à des températures plus basses et une transition vers un comportement de type Debye à basses températures. La diminution de la température de Debye à des températures plus élevées peut être liée à l'expansion thermique observée. Ces observations sont importantes pour la compréhension du comportement thermique de ces matériaux et peuvent avoir des implications pour leur utilisation dans diverses applications.



**Références :**

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal properties (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, wien 97, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 1999.
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140, 1965.
- [4] J. P. Perdew and Y. Wang Phys. Rev. B 45 13244 (1992).
- [5] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188, 1976.
- [6] F. D. Murnaghan Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 30 244 (1944).
- [7] I. R. Shein and A. L. Ivanovskii Phys. B Condens. Matter 410 42(2013).
- [8] Y. C. Zhou, X. H. Wang, Z. M. Sun and S. Q. Chen J. Mater. Chem. 11 2335 (2001)
- [9] Z. Sun and Y. Zhou J. Phys. Soc. Japan 71 1313 (2002).
- [10] G. Hug, M. Jaouen and M. W. Barsoum Phys. Rev. B 71 24105(2005).
- [11] Y. Bai, X. He, Y. Li, C. Zhu, and M. Li Solid State Commun. 149 2156 (2009).
- [12] W. Luo and R. Ahuja J. Phys. Condens. Matter 20 64217 (2008).
- [13] M. W. Barsoum and M. Radovic Annu. Rev. Mater. Res. 41 195 (2011).
- [14] H. Mebtouche et al Mater. Today Commun. 25 101420 (2020).
- [15] Z. W. Huang, Y. H. Zhao, H. Hou and P. D. Han Phys. B Condens. Matter 407 1075 (2012).
- [16] O. Canko, F. Tas, M. Atis, N. Kervan and S. Kervan J. Supercond. Nov. Magn. 29 2573 (2016).
- [17] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz An Augment. Pl. Wave+ Local Orbitals Progr. Calc. Cryst. Prop. (2001).
- [18] M. Mebrek, A. Mokaddem, B. Doumi, A. Yakoubi, and A. Mir Acta Phys. Pol. A. 133 (2018).
- [19] M. Roknuzzaman, M. A. Hadi, M. A. Ali, M. M. Hossain, N. Jahan, M. M. Uddin, J. A. Alarco and K. Ostrikov J. Alloys Compd. 727 616 (2017).
- [20] Y. C. Zhou, X. H. Wang, Z. M. Sun and S. Q. Chen, J. Mater. Chem. 11 2335 (2001).

- [21] M. Mebrek, A.Mokaddem, B. Doumi, A .Yakoubi and A .Mir, J. Supercond. Nov. Magn. 31 2485 (2018).
- [22] G. Surucu, K Colakoglu, E Deligoz and N. Korozlu J.Electron. Mater. 45 4256 (2016).
- [23] J .Wang, Y. Zhou, T. Liao and Z .Lin,Appl. Phys. Lett. 89 21917 (2006).
- [24] L. Pauling J. Am. Chem. Soc. 54 988 (1932).
- [25] M. Mebrek, M. Berber, B. Doumi and A. Mokaddem Rev. Mex. Fisica 67 500 (2021).
- [26] M. W. BarsoumProg. Solid State Chem. 28 201 (2000).
- [27] Z. Sun and Y. Zhou J. Phys. Soc. Japan 71 1313 (2002).
- [28] Z. Sun, D. Music, R. Ahuja, S. Li and J. M. Schneider Phys. Rev. B 70 92102 (2004).
- [29] Z. Sun, Y Zhou and M Li Corros. Sci. 43 1095 (2001).
- [30] A .H. Reshak and M. Jamal, Int. J. Electrochem. Sci 8 12252 (2013).
- [31] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, Phys. Status Solidi B 248 (2011) 228.
- [32] J Wang, J Wang, Y Zhou, and C Hu Acta Mater. 56 1511 (2008).
- [33] M Roknuzzaman, M A Hadi, M A Ali, M MHossain, N Jahan, M MUddin, J A Alarco and K. Ostrikov, J. Alloys Compd. 727 616 (2017).
- [34] Y Bai, X He, R Wang, S Wang and F Kong Comput. Mater.Sci. 91 28 (2014).
- [35] I.N.Frantsevich,F.F.Voronov and S.A.Bakuta Kiev Izd. Nauk.Dumka 1982 288 (1982).
- [36] S. F. Pugh London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. 45 823 (1954).
- [37] S. Boucetta J. Magnes. Alloy. 2 59 (2014).
- [38] H .M. Ledbetter ,J. Phys. Chem. Ref. Data 6 1181 (1977).
- [39] B. Manoun, S.K. Saxena, , M.W. Barsoum, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 101906.
- [40] S.Ghosh and D. C. Gupta , J. Magn. Magn.Mater.411 120 (2016).
- [41] M .A. Blanco, E. Francisco and V. Luana ,Comput. Phys. Commun. 158 57 (2004).
- [42] M. A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J. M. Recio and R. J. Franco, Molec. Struct. Theochem. 368 (1996) 245.

[43] E. Francisco, J. M. Recio, M. A. Blanco, A. Martín Pendás, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 1595.

[44] E. Francisco, M. A. Blanco and G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B.* 63 (2001) 094107.

[45] M. Flórez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco and A. Martín Pendás, *Phys. Rev. B.* 66 (2002) 144112.

[46] P. Debye, *Ann. Phys.*, 39 (1912) 789.

# *Conclusion générale*

### Conclusion Générale

Notre travail est consacré à l'étude des phases MAX de type  $Mn_{n+1}SiC_n$ ,  $n = 1-3$ . Nous avons utilisé des méthodes des premiers principes basées sur la Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT) à travers la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code de calcul Wien2k, en utilisant l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) définie par Perdew et Wang [3]. Nous avons étudié la stabilité magnétique entre les deux configurations ferromagnétiques, et non-magnétique nous avons trouvé que l'arrangement ferromagnétique de  $Mn_{n+1}SiC_n$ ,  $n = 1-3$  est plus favorable que la configuration non magnétique. La stabilité de la configuration ferromagnétique est confirmée par le calcul de l'énergie de cohésion. Nous avons calculé les énergies de formations des composés a base de carbone, qui nous permettent de dire que la synthétisation de ces composés peut être réalisés. Également le moment magnétique total de l'ordre des spins magnétiques Mn qui confirme le comportement ferromagnétique de la phase Max  $Mn_{n+1}SiC_n$ ,  $n = 1-3$ . L'origine du ferromagnétisme est principalement due à la contribution des états 3d du manganèse. La densité des états, a également montré que ces phases MAX étudiées sont conductrices, avec une contribution majeure provenant des états électroniques Mn-3d. PDOS montre une autre caractéristique intéressante, le pic d'hybridation des états Mn-3d et C-2p est plus fort que celui entre les états Mn-3d et Si-3p dans la gamme des basses énergies. De plus, les liaisons Mn-3d, C-2p est plus rigides que les liaisons Mn-3d, Si-3p. Toutes les phases MAX étudiées satisfaisaient aux critères de Born pour la stabilité mécanique. En ce qui concerne les propriétés thermodynamiques, le volume augmente linéairement avec une augmentation de la température, tandis que le module de masse diminue avec une augmentation de la température. La capacité calorifique CV augmente rapidement jusqu'à une température de 1150 K, puis reste constante pour les trois composés. Nous espérons que nos résultats de propriétés structurales, électroniques et magnétiques fournissent des prédictions aux expérimentateurs pour explorer ces nouveaux matériaux  $Mn_{n+1}SiC_n$ ,  $n = 1-3$ , dans leurs études expérimentales dans le futur. La méthode FP-LAPW a montré sa puissance de calcul, pour l'étude des nouveaux matériaux en particulier les phases

## Conclusion générale

---

MAX de type  $Mn_{n+1}SiC_n$  ,  $n = 1-3$  . Car c'est une méthode « tout électron » qui ne fait aucune forme d'approximation pour le potentiel et la densité de charge. Les résultats obtenus nous encouragent d'étendre nos travaux sur ce type de matériaux et d'étudier d'autres propriétés de ces composés.

## الملخص (بالعربية):

في هذا العمل ، درسنا الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمرنة والديناميكية الحرارية لفئة المرحلة القصوى الجديدة  $Mn_2SiC_1$  و  $Mn_3SiC_2$   $Mn_4SiC_3$  ( $Mn_{n+1}SiC_n$  مع  $n=1,2,3$ ) ، باستخدام طريقة الموجة المستوية المعززة خطياً (FP-LAPW) على أساس نظرية الكثافة الوظيفية. يتم التعامل مع إمكانية الارتباط التبادلي بتقريب الكثافة المحلية LSDA. أظهرت طاقات التكوين المحسوبة لجميع المركبات أن هذه المركبات مستقرة ديناميكياً. وجدنا أن تكوين المغناطيسية الحديدية (FM) أكثر استقراراً من التكوين غير المغناطيسي (NM)، عند معلمات الشبكة الخاصة بهم لجميع المركبات الثلاثة. تؤكد الطاقة المتماسكة الاستقرار الهيكلي لجميع الهياكل. يزداد إجمالي العزم المغناطيسي مع زيادة قيمة  $n$ . يشير هيكل الحزام إلى أن المواد الثلاثة موصلة للكهرباء. بالنسبة لكثافة الحالة، نرى أنه لا توجد فجوة لهذه المواد الثلاثة؛ إنها تظهر طبيعة معدنية ناتجة عن حقيقة أن حالات Mn-3d هي المهيمنة على مستوى فيرمي. تؤدي ذروة تهجين حالات Mn-3d و C-2p إلى رابطة تساهمية قوية أكثر من تلك الموجودة بين حالات Mn-3d و Si-3p في مجال الطاقة المنخفضة. يمكن للإلكترونات p3 الموجودة في عناصر السيليكون أن تغير بشكل فعال من التساهل والإيقونة للروابط التي تتحكم في الانضغاطية، والليونة، وحتى خصائص التوصيل الفائق. الرابطة الكيميائية في ثلاث مركبات هي مزيج من الطبيعة التساهمية والأيونية والمعدنية. العوامل الرئيسية التي تحكم الخواص الإلكترونية هي الحالات الهجينة Mn-3d و Si-3p و C-2p، والرابطة (p-d) تثبت الهيكل. تحسب الثوابت المرنة ويتم فحص شروط معيار الثبات الميكانيكي. بالإضافة إلى ذلك، قمنا بحساب الكتلة، ومعامل القص، ومعامل يونغ، ونسبة بواسون، ومؤشر التباين. تم استخدام نموذج ديباي شبه التوافقي لدراسة الخصائص الديناميكية الحرارية المعتمدة على درجة الحرارة لمركبات  $Mn_{n+1}SiC_n$  مع  $n=1,2,3$ .

## الكلمات المفتاحية:

الهياكل الإلكترونية، خصائص مرنة، الخصائص المغناطيسية؛ مواد المرحلة MAX؛ حسابات DFT

## Résumé (en Français) :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques de la nouvelle classe de phase Max  $Mn_2SiC_1$ ,  $Mn_3SiC_2$  et  $Mn_4SiC_3$  ( $Mn_{n+1}SiC_n$  avec  $n = 1, 2$  et  $3$ ), en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW) basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le potentiel d'échange-corrélation est traité avec l'approximation de densité locale LSDA. Les énergies de formation calculées pour tous les composés ont montré que ces composés sont thermodynamiquement stables. Nous avons constaté que la configuration ferromagnétique (FM) est plus stable que la configuration non magnétique (NM), à leurs paramètres de réseau pour les trois composés. L'énergie cohésive confirme la stabilité structurale de toutes les structures. Le moment magnétique total augmente avec une valeur croissante de  $n$ . La structure de bande indique que les trois matériaux sont électriquement conducteurs. Pour la densité d'état, on voit qu'il n'y a pas d'écart pour ces trois matériaux ; ils présentent une nature métallique qui résulte du fait que les états Mn-3d sont dominants au niveau de Fermi. Le pic d'hybridation des états Mn-3d et C-2p conduit à une liaison covalente plus forte que celle entre les états Mn-3d et Si-3p dans le domaine de basse énergie. Les électrons 3p dans les éléments de silicium peuvent modifier efficacement la covalence et l'ionicité des liaisons qui régissent la compressibilité, la ductilité et même les propriétés supraconductrices. La liaison chimique dans trois composés est une combinaison de nature covalente, ionique et métallique. Les principaux facteurs régissant les propriétés électroniques sont les états hybrides Mn-3d, Si-3p et C-2p, et la liaison (p-d) stabilise la structure. Les constantes élastiques sont calculées et les conditions du critère de stabilité mécanique sont vérifiées. De plus, nous avons calculé le volume, le module de cisaillement, le module de Young, le coefficient de Poisson et l'indice d'anisotropie. Le modèle de Debye quasi-harmonique a été utilisé pour étudier les propriétés thermodynamiques dépendant de la température des composés  $Mn_{n+1}SiC_n$  ( $n = 1, 2, 3$ ).

## Les mots clés :

Calculs DFT ; matériaux de phase MAX ; Propriétés ferromagnétiques ; Structures électroniques ; Propriétés élastiques

## Abstract (en Anglais):

In this work, we have studied the structural, electronic, elastic, and thermodynamic properties of the new Max phase's class  $Mn_2SiC_1$ ,  $Mn_3SiC_2$  et  $Mn_4SiC_3$  ( $Mn_{n+1}SiC_n$  with  $n = 1, 2$  et  $3$ ), using the linearly augmented plane wave method (FP-LAPW) based on density functional theory. The exchange-correlation potential is treated with the local density approximation LSDA. The formation energies calculated for all compounds showed that these compounds are thermodynamically stable. We found that the ferromagnetic (FM) configuration is more stable than the non-magnetic (NM) one, at their lattice parameters for all three compounds. Cohesive energy confirms the structural stability of all structures. The total magnetic moment increases with an increasing value of  $n$ . The band structure indicates that the three materials are electrically conductive. For the density of state, we see that there is no gap for these three materials; they exhibit a metallic nature which results from the fact that the Mn-3d states are dominant at the Fermi level. The peak of hybridization of the Mn-3d, and C-2p states leads to a strong covalent bond than that between the Mn-3d and Si-3p states in the low energy domain. 3p electrons in silicon elements can effectively alter the covalence and ionicity of bonds that govern compressibility, ductility, and even superconducting properties. The chemical bond in three compounds is a combination of covalent, ionic, and metallic nature. The main factors governing the electronic properties are the hybrid states Mn-3d, Si-3p, and C-2p, and the bond (p-d) stabilizes the structure. The elastic constants are calculated and the conditions of the criterion of mechanical stability are checked. In addition, we have calculated the bulk, and shear modulus, Young's modulus, Poisson's ratio, and anisotropy index. The quasi-harmonic Debye model was used to study the temperature dependent thermodynamic properties of the  $Mn_{n+1}SiC_n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) compounds.

**Keywords:**

DFT calculations; MAX phase materials; Ferromagnetic properties; Electronic structures; Elastic properties.