

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
جامعة سعيدة د.مولاي الطاهر  
Université de Saida Dr MOULAY Tahar



N° d'Ordre

كلية العلوم  
Faculté des Sciences  
قسم الفيزياء  
Département de Physique

**Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master**  
En Physique  
**Spécialité : Physique des Rayonnements**  
Thème

## **Investigation des propriétés physiques des phases MAX Sc<sub>2</sub>AC (A = Sn, Pb) : étude ab initio basée sur la DFT**

Présenté par :

▪ Mr. : CHAMKHA Mohamed EL Menaour

Soutenu le : 01 Juin 2023

Devant le jury composé de :

Président	Mr. AMARA Kadda	Pr Université de Saida – Dr. Moulay Tahar
Examineur	Mr. ELKEURTI Mohammed	Pr Université de Saida – Dr. Moulay Tahar
Rapporteur	Mr. DOUMI Bendouma	Pr Université de Saida – Dr. Moulay Tahar
Co-Rapporteur	Mr. MEBREK Moued	MCA Centre universitaire Nour Bachir El Bayadh

Année universitaire 2023/2024

## **Dédicaces**

Grâce à mon Dieu

Je dédie ce travail à :

Mes chers parents que j'aime plus que tout le monde

Toute la famille ; chacun par son nom

Mes chers enseignants

Tous ce qui aime le bonheur pour tout le monde

**Chamkha Mohamed El Menaouar**

### **Remerciements**

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au laboratoire d'étude physicochimiques de l'université de Saïda sous la direction de **Dr. MEBREK Moued** et **Pr. DOUMI Bendouma**.

Nous tenons tout d'abord à remercier Allah le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

En second lieu, je remercie mes encadreurs **Dr. MEBREK Moued** et **Pr. DOUMI Bendouma** leurs précieux conseil et les aider durant toute la période du travail.

Mes plus sincères remerciements aux membres de jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail. Ma profonde gratitude à monsieur **Pr. AMARA Kadda** et **Pr. EL KEURTI Mohamed**

Je remercie également **Dr. SAADAoui Fatiha** et **Dr. KHALFAoui Fraiha** pour tous leurs conseils et leurs soutiens courageux et pour leurs aides et les précieuses informations qu'elle a pu me fournir.

Finalement, je remercie toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

---

## Liste des abréviations

Abréviations fréquemment utilisées :

APW : Augmented Plane Waves.

APW+lo : Augmented Plane Waves + local orbitals.

BJ : Becke-Johnson potential.

DARPA : Defense Advanced Research Projects Agency.

DFT : Density Functional Theory.

DMF : Demi-Métal Ferromagnétique.

DOS : Density Of States.

DRAM : Dynamic Random Access Memory

EF : Fermi level.

FM : Ferromagnetic.

FP-L/APW+lo : Full Potential / Linearized Augmented Plane Waves + local orbitals.

FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Waves.

GGA : Generalized Gradient Approximation.

GGA-PBE : Generalized Gradient Approximation, Perdew-Burke-Ernzerhof.

GMR : Giant Magneto Résistance.

GW : Green's function G and screened Coulomb interaction W.

HF : Hartree-Fock.

HK : Hohenberg-Kohn.

HMF : Half-Metal Ferromagnetic.

IBZ : Irreducible Brillouin Zone.

KS : Kohn-Sham.

LAPW : Linearized Augmented Plane Waves.

LDA : Local Density Approximation.

LDOS : Local Density Of States.

LSDA : Local Spin polarized Density Approximation.

MBJ : modified Becke Johnson potentiel

MRAM : Magnetic Random Acces Memory.

NM : Non Magnetic.

SCF : Self-Consistent Field.

Spin-FET : Spin Field Effect Transistor.

Spin-LED : Spin Light Emitting Diode.

TMR : Tunnel Magneto Resistance.

XC : Exchange-Correlation potentiel.

## Liste des tableaux

<b>N° du tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Tableau. 1</b>	Les paramètres du réseau a et c, B <sub>0</sub> , B', des composés Sc <sub>2</sub> SnC et Sc <sub>2</sub> PbC	73
<b>Tableau. 2</b>	Electronégativité des atomes (Sc, Sn, Pb et C)	78

## LISTE DES FIGURES

N° de figure	Titre	Page
<b>Figure I.1</b>	Localisation dans le tableau périodique des éléments constitutifs des phases MAX et liste des différentes phases thermodynamiquement stables	8
<b>Figure I.2</b>	Les trois mailles élémentaires des trois structures des phases (MAX).	9
<b>Figure I.3</b>	Image METHR de Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	10
<b>Figure I.4</b>	a) plan (11 $\bar{2}$ 0) de Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> , b) remplacement des atomes Si par C et rotation supprimant le maillage, c) structure finale plans (110) de MC	11
<b>Figure I.5</b>	La structure générale d'une céramique	12
<b>Figure I.6</b>	Le principe de frittage en phase solide	13
<b>Figure I.7</b>	une céramique usinable (Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> )	20
<b>Figure I.8</b>	Déformation contrainte pour le Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> à 1300 0C	21
<b>Figure I.9</b>	Echantillons de phases MAX, et leurs perspectives applications à haute température	23
<b>Figure II.1</b>	Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité	42
<b>Figure III.1</b>	Potentiel « Muffin-Tin »	47
<b>Figure III.2</b>	Calcul du potentiel d'échange et de corrélation	63
<b>Figure III.3</b>	Organigramme du code Wien2k	65
<b>Figure IV.1</b>	Structure du Sc <sub>2</sub> AC (A : Sn, Pb)	70
<b>Figure IV.2 (a, b)</b>	Variation de l'énergie totale du Sc <sub>2</sub> AC, A (Sn, Pb) en fonction du volume	71
<b>Figure IV.2 (c, b)</b>	Variation de l'énergie totale du Sc <sub>2</sub> AC, A (Sn, Pb) en fonction du c/a	72
<b>Figure IV. 3</b>	Structure de bande électronique de Sc <sub>2</sub> AC, A (Sn, Pb)	75
<b>Figure IV. 4</b>	Densité d'état totale et partielle des composés a) Sc <sub>2</sub> AC, A (Sn, Pb)	77

<b>Figure IV. 5</b>	Densité de charge électronique ; (a) Sc <sub>2</sub> SnC, (b) Sc <sub>2</sub> PbC	79
---------------------	---	----



**Résumé**

Ce travail est consacré à l'étude d'une nouvelle génération des céramiques possédant les phases MAX avec (M: un métal de transition , A: un élément de la colonne IIIA ou VIA et X: est le C ou / et N. La première partie de ce travail représente une étude bibliographique général sur les phases MAX . Le présent travail est basé sur le code *Wien2k* utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie d'échange et de corrélation est évaluée dans le cadre de l'approximation LDA. Dans un second temps ,nous avons étudié les propriétés structurales, et électroniques du composé  $Sc_2AC$  (A = Sn, Pb). La liaison chimique est un mélange covalent-ionique-métallique.

**Abstract**

This work is devoted to the study of a new generation of ceramics possessing the MAX phases with (M: a transition metal, A: an element of the column IIIA or VIA and X: is the C or / and N. The first part of this work represents a general bibliographic study on the MAX phases. The present work is based on the *Wien2k* code using the functional density theory (DFT) .The energy of exchange and correlation is evaluated within the framework of the LDA approximation. In a second time, we studied the structural, electronic and elastic properties. of the first compound  $Sc_2AC$  (A = Sn, Pb). The chemical bond is a covalent-ionic-metallic mixture.

**الملخص**

تتتمي المركبات المدروسة إلى عائلة هامة من السيراميك، والتي تجمع بين خصائص المعادن والسيراميك. تم اكتشافها في الستينات من القرن الماضي ولكن دراسة خصائصها لم تبدأ إلا في التسعينات. تتكون هذه المركبات من ثلاثة عناصر، عنصران عبارة عن معادن والثالث إما كربون أو أزوت. في هذا العمل تم استخدام البرنامج *wien2k* والذي يعتمد في إيجاد حلول معادلة شرودينغر على نظرية الكثافة الإلكترونية (DFT) يتم تقييم طاقة التبادل والارتباط كجزء من تقريب (LDA). في المرة الثانية ، درسنا الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمرونة من المركب الأول.  $Sc_2AC$  (A = Sn, Pb). كما قمنا بدراسة الخصائص الإلكترونية: مستويات الطاقة، و كثافة الحالات (DOS) وكذا التوزيع الإلكتروني.

## Sommaire

<b>Introduction Générale</b> .....	01
<b>Références</b> .....	06
<b>Chapitre : I</b>	
<b>Concepts généraux sur les phases MAX</b> .....	07
<b>I-Présentation des phases MAX</b> .....	07
I.2. Structure.....	08
I.2.1. Éléments chimiques.....	08
I.2.2. Structure cristallographique.....	09
I.2.3 Structure électronique des phases MAX.....	11
I.2.4 Microstructure.....	11
I.2.5 Élaboration des phases MAX.....	12
a) Techniques d'élaboration.....	12
b) Le frittage naturel.....	13
c) Pressage à chaud : HIP et HP (Pression isostatique à haute température).....	15
d) Techniques de dépôt.....	15
- Dépôts CVD (Chemical Vapour Deposition). ....	15
- Dépôts par PLD (Pulsed Laser Deposition).....	16
- Dépôts par PVD (Physical Vapor Deposition).....	16
<b>I.3 Propriétés des phases MAX</b> .....	16
I. 3.1. Propriétés électriques .....	17
I. 3.2. Propriétés thermiques .....	18
I. 3.3. Stabilité des phases MAX à haute température.....	18
I. 3.4. Résistance à l'oxydation.....	19
<b>1.4. Les propriétés élastiques et mécaniques</b> .....	19
<b>I.5. Domaines d'applications</b> .....	21
<b>Références</b> .....	24
<b>Chapitre : II</b>	
<b>I- Equation de schrodinger a un électron</b> .....	26
I-1. Hamiltonien exact du cristal.....	26
I-1.1. Approximation de Born-oppenheimer.....	26

I-1.2.Approximation des électrons libres (Hartree).....	27
<b>I-2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b> .....	29
I.2.1 Introduction.....	29
I.2.2 L'EVOLUTION de la fonctionnelle de densité.....	30
<b>I-3.La formulation de la DFT</b> .....	31
<b>I-4. L'approximation de la densité locale (LDA)</b> .....	33
I-4-1. L'approximation de Ceperly et Alder.....	36
I-4-2. L'approximation de Hedin et Lundqvist .....	36
<b>I-5. L'approximation du gradient généralisé (GGA)</b> .....	37
<b>I-6.Les caractéristiques de la DFT</b> .....	38
I-6-1. Généralité .....	38
I-6.2.Domaine d'application .....	38
I-6.3. Exactitude .....	39
<b>I-7.La solution de l'équation de kohn et sham d'une seule particule</b> .....	39
<b>I-8. La self consistance dans les calculs de la DFT.</b> .....	40
<b>Références</b> .....	43
<b>Chapitre : III</b>	
<b>III. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)</b> .....	46
<b>Introduction</b> .....	46
<b>III. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)</b> .....	46
III.1.La méthode APW.....	46
III.2 Principe de la méthode FP-LAPW.....	49
III.2.1 Les rôles des énergies de linéarisation. (El) .....	51
<b>III.3. construction des fonctions radiales</b> .....	51
III.3.1 Les fonctions radiales non relativistes.....	52
III.3.2 Les fonctions radiales relativistes.....	54
III.3.3determination des coefficients $A_{LM}$ ET $B_{LM}$ .....	59
III.4. La résolution de l'équation de Poisson .....	60
III.4.2 .Potentiel d'échange et de corrélation.....	62
<b>III.5.La structure du programme</b> .....	64
III.5.1.La méthode de la solution.....	64

<b>III.6. Le code WIEN2k.....</b>	<b>66</b>
<b>Références.....</b>	<b>67</b>
<b>Chapitre IV</b>	
<b>IV. Résultats et discussions .....</b>	<b>69</b>
<b>IV.1. DETAILS DE CALCUL .....</b>	<b>69</b>
<b>IV.2. Les propriétés structurales .....</b>	<b>70</b>
a) Equation d'état : .....	70
b).L'énergies de formations et de cohésions.....	74
<b>IV.3. Propriétés électroniques.....</b>	<b>74</b>
IV.3.1. Structure de Bandes .....	74
IV.3.2. Densité d'état électronique.....	76
IV.3.3. Densité de Charge.....	78
<b>Références.....</b>	<b>79</b>
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>81</b>

# *Introduction générale*

## Introduction générale

Durant le siècle dernier, les physiciens ont essayé de construire des modèles simples pour expliquer, de manière qualitative et même quantitative, les propriétés caractéristiques des solides. Ces essais ont connu autant de brillants succès que d'échecs désespérants. Même les premiers modèles, pourtant erronés par certains aspects, continuent à l'être, quand ils sont correctement utilisés, d'une grande valeur pour les physiciens du solide d'aujourd'hui. On les utilise encore aujourd'hui en tant que moyen pratique et rapide pour ce faire une idée simple et obtenir des estimations grossières de certaines propriétés, dont la compréhension approfondie nécessiterait une analyse très complexe. Les échecs de ces modèles dans la reproduction des résultats expérimentaux et les difficultés conceptuelles qu'ils ont soulevées ont défini les problèmes que la théorie des solides allait affronter pendant les décennies qui suivirent. Ceux-ci ont trouvé leur solution dans le concept riche de la théorie de la mécanique quantique des solides ; par le biais des modélisations et simulations numériques. La simulation numérique des systèmes physiques par des modèles quantiques constitue un moyen d'accès supplémentaire à la compréhension des systèmes physiques. Les implications de certains modèles ne peuvent pas être vérifiées, car l'expérience est impossible ou imprécise. La simulation devient l'expérience du théoricien. Inversement, l'étude expérimentale de certain système conduit à des modélisations complexes dont l'étude analytique n'est pas possible. La simulation permet alors de calculer des quantités mesurables expérimentalement et de valider ou non le modèle. La simulation numérique permet aussi d'identifier les mécanismes responsables des effets observés et de tester les modèles. L'étude des matériaux, théorique et expérimentale, bénéficie depuis peu de l'apport précieux de la physique numérique, qui a déjà fait ses preuves en science des matériaux. Qu'il s'agisse de tester les modèles théoriques, de prévoir les propriétés des matériaux ou d'examiner des phénomènes inaccessibles à l'expérience, la simulation numérique crée une « troisième voie » d'approche des problèmes. Les systèmes à analyser ne sont pas aussi simples mais bien au contraire, ils présentent un certain degré de complexité qui augmente avec le nombre

des constituants. Dans un sens, toutes les méthodes de simulation connaissent une certaine limite, si bien sûr le nombre d'atomes a tendance à s'accroître. Alors, les méthodes ab-initio [1] ont été très utilisées et cela plus d'une décennie déjà. La plupart de ces méthodes subissent des mises à jour continues qui s'adaptent à la rapidité et à la capacité mémoire des Calculateurs, et ceci pour augmenter le nombre d'atomes qui atteint aujourd'hui quelques centaines. L'histoire des phases MAX commence en Autriche à Vienne, Depuis ces cinquante dernières années les carbures et nitrures sont connus un intérêt croissant dans de nombreuses recherches, dans les années 60, Nowotny publia le article de revue [2] concerne ce type de matériaux, parmi celle-ci, plus d'une trentaine font parties des phases dites de Hägg [3] ou phases H, ces phases ont une structure hexagonale, 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) [4] séparées par des plans purs d'un élément du groupe A du tableau périodique (principalement IIIA et IVA), c'est à dire que leur formule chimique est  $M_{n+1}AX_n$ , cette composition chimique de ces matériaux va 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 [5] montrèrent que  $Ti_3SiC_2$  était un matériau atypique. En 1993, Pampuch et coll [6] 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  $Ti_3SiC_2$ . Le regain d'intérêt pour ces matériaux date de 1996, 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 coll qui prétendaient que  $Ti_3SiC_2$  ne fondait pas mais se dissociait à 1700 C°

en TiC et en liquide, le  $Ti_3SiC_2$  était stable sous atmosphère inerte jusqu'à 1700 C. Ils informèrent également un résultat erroné, qui tempéra pendant longtemps l'intérêt porté à  $Ti_3SiC_2$ , qui était la soit disant faible résistance à l'oxydation de ce dernier au dessus de 1200C<sup>0</sup>. Barsoum et coll réussirent également à synthétiser la phase 413 connue sous forme massive  $Ti_4AlN_3$  [7]. Durant les années 90, Barsoum et al. De l'université Drexel à Philadelphie ont été amenés à étudier le  $Ti_3SiC_2$  [8]. Ils ont montré que ce matériau est rigide, léger, facilement usinable, fabriqué à partir de matériaux peu coûteux, résistant à l'oxydation, aux chocs thermiques et capable de rester solide à des températures au-delà de 1 300 °C dans l'air. Ils ont ainsi élaboré une cinquantaine de composés possédant des propriétés similaires. Ils ont nommé ces matériaux les phases MAX, faisant référence à leur composition en plus ils ont de nombreux points communs avec les carbures ou nitrures correspondants : leur module de Young est élevé et ce sont de bons conducteurs électriques et thermiques, cependant, mécaniquement, ils en sont extrêmement différents : Ils sont usinables, ont des valeurs de dureté plus faibles, résistent aux chocs thermiques et ont une étonnante résistance à la présence de défauts. Afin d'explorer les propriétés structurales, électroniques et les propriétés élastiques de nos matériaux, nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) [9] comme outils de simulation, et ceci en calculant les propriétés structurales et électroniques y compris la structure de bande, la densité d'états et la densité de charge. C'est une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [10] un outil très pointus de la mécanique quantique, faisant partie des méthodes dites ; Les méthodes ab-initio, qui permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes. Il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler en résolvant des équations de la mécanique quantique. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode appropriée à la modélisation des solides, de par la simplification drastique qu'elle apporte aux équations de la mécanique quantique. La DFT servira à explorer les propriétés de l'état fondamental des matériaux à température nulle. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle



apporte permet de rendre accessible au calcul de l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. Cependant, même si la DFT est une méthode très puissante de simulation, sa mise en œuvre numérique reste coûteuse en temps de calcul. Une autre approximation induite par la DFT est l'utilisation d'une fonctionnelle donnant l'énergie d'échange et corrélation, pour laquelle différentes approximations sont possibles. L'objectif de notre travail est consisté à étudier les propriétés structurales, et électroniques des composés  $Sc_2AC$ , ( $A=Sn, Pb$ ) qui sont inscrits dans le cadre des phases MAX. En résumé, ce présent mémoire s'articule autour de quatre chapitres. Le premier est consacré à la présentation des phases MAX, c'est à dire une synthèse générale sur leurs structures et de leurs différentes propriétés physiques et mécaniques. Le chapitre II décrit les fondements théoriques sur lesquels sont basés les calculs réalisés et met en évidence l'origine de certaines limitations de la DFT et de certaines erreurs numériques. Le chapitre III décrit en détail la méthode FP-LAPW. Enfin, le chapitre IV présente les différents résultats obtenus par la méthode FP-LAPW, code Wien2k, on utilisant l'approche LDA. Enfin, on conclure notre mémoire par une conclusion générale qui résumera l'ensemble des travaux réalisés dans cette mémoire on utilisant la méthode FP-LAPW.

## Bibliographie

- [1] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [2] H. Nowotny, "Struktu chemie Einiger Verbindungen der Übergangsmetalle mitden elementen C, Si, Ge, Sn", Prog. Solid State Chem. 2, 27 (1970).
- [3] Z. Sun, R. ahuja, J. M. Schneider, physical review B 68, 224112 (2003).
- [4] J. Wang and Y. Zhou, physical review, B 69, 214111 (2004)
- [5] J. J. Nick, K. K. Schweitzer and P. Luxenberg, "Gasphasenabscheidung im Systeme Ti-C-Si" J. Less Common Metals, 26, 283 (1972).
- [6] Pampuch , J. Iis , J. Piekarczyk and L. Stobierski, "Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-Based Materials Produced by Self-Propagating High Temperature Synthesis and Ceramic Processing", J. Mater. Synth. Process, 1, 93 (1993).

- [7] Elaboration et caractérisation structurale de films minces et revêtements de  $Ti_2AlN$ . vincent dolique (2007).
- [8] M. W. Barsoum and T. El-Raghy. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic:  $Ti_3SiC_2$ . J. Am. Ceram. Soc. 79(7), 1953–1956 (1996). (Citée en pages 1, 5, 10 et 11).
- [9] 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).
- [10] W .Kohn, L. J. Sam, self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. Physical review a, 1965, 140: 1133-1165.

***Chapitre I : Concepts généraux  
sur les phases MAX***

## Chapitre: I

### Concepts généraux sur les phases MAX

#### I. Présentation des phases MAX

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[1], 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) [2] 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 [3] montrèrent que  $Ti_3SiC_2$  était un matériau atypique. En 1993, Pampuch et coll [4] 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, 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 C. Ils informèrent également un résultat erroné, qui tempéra pendant longtemps l'intérêt porté à  $Ti_3SiC_2$ , qui était la soit disant faible résistance à l'oxydation de ce dernier au dessus de  $1200C^0$ . Barsoum et coll réussirent également à synthétiser la phase 413 connue sous forme massive  $Ti_4AlN_3$  [5].

## I.2. Structure

### I.2.1. Éléments chimiques

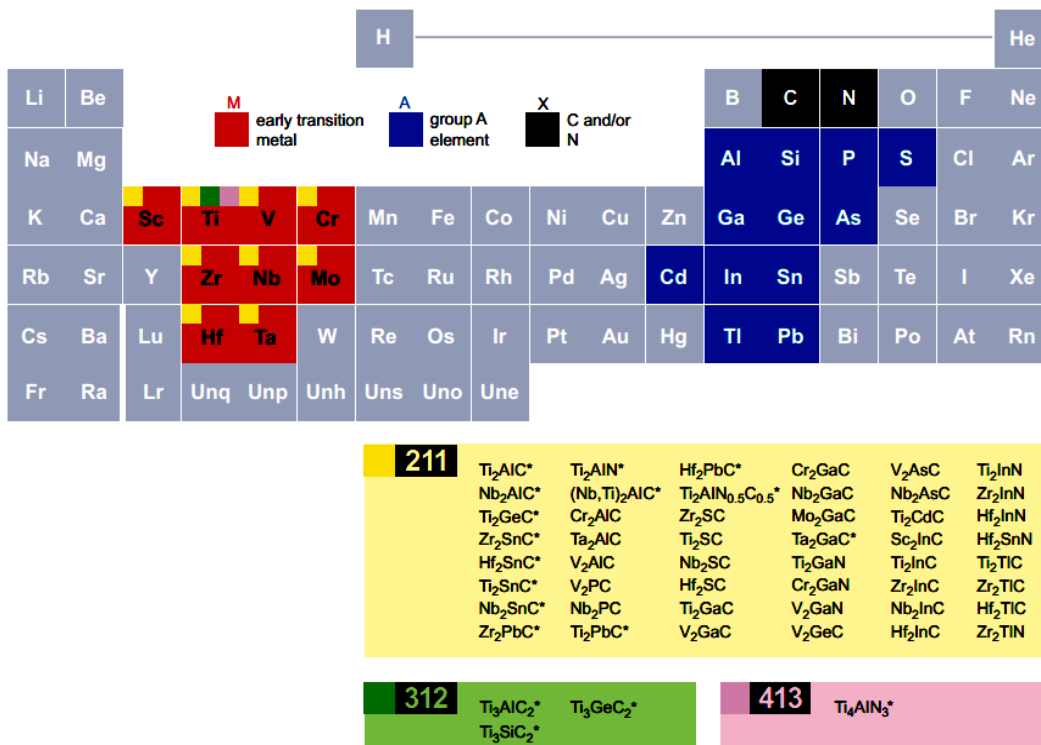
Les phases MAX tirent leur nom de leur composition chimique  $M_{n+1}AX_n$  avec:

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.

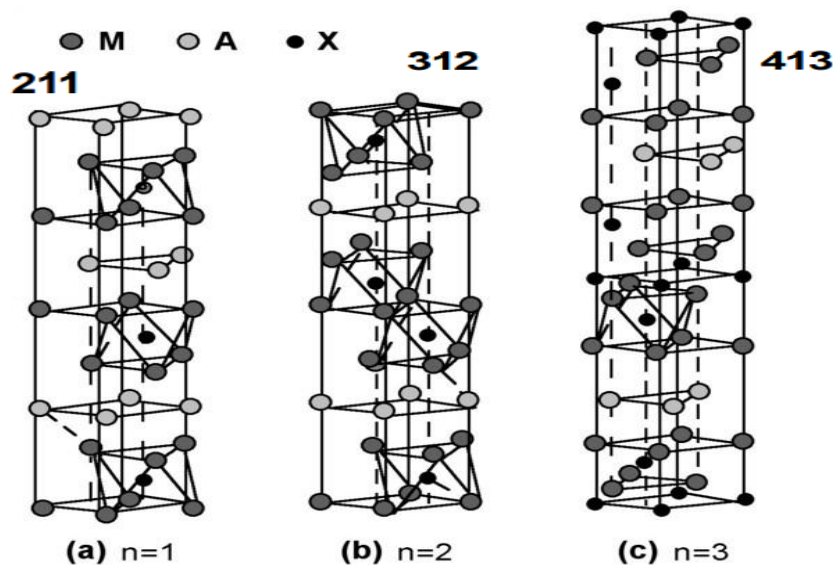
L'indice n varie de 1 à 3, et les structures  $M_2AX$ ,  $M_3AX_2$  et  $M_4AX_3$  correspondantes sont nommées respectivement 211, 312 et 413. La figure (I.1) montre les différents éléments utilisés et donne la liste des phases thermodynamiquement stables [6].



**Figure (I.1)** : Localisation dans le tableau périodique des éléments constitutifs des phases MAX et liste des différentes phases thermodynamiquement stables [6].

### I.2.2. Structure cristallographique

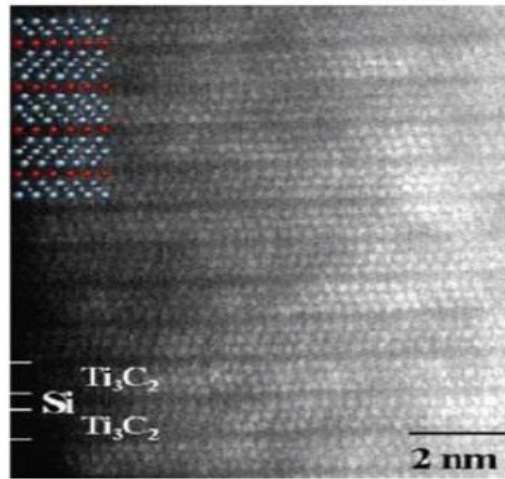
Les phases MAX ont une structure hexagonale et sont décrites par le groupe d'espace **P63/mmc**, avec ( $c/a=4-5$ ), présente une très grande anisotropie vu Les liaisons inter atomiques qui sont principalement dues à des hybridations des états  $d$  du métal de transition avec les états  $p$  des autres 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 211 (par exemple :  $Ta_2CdC$ ,  $Zr_2CdC$ ,  $Hf_2CdC$ ,  $Fe_2PbC$ ) 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 [5].



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

(a):211, (b):312, (c):413 [5,6]

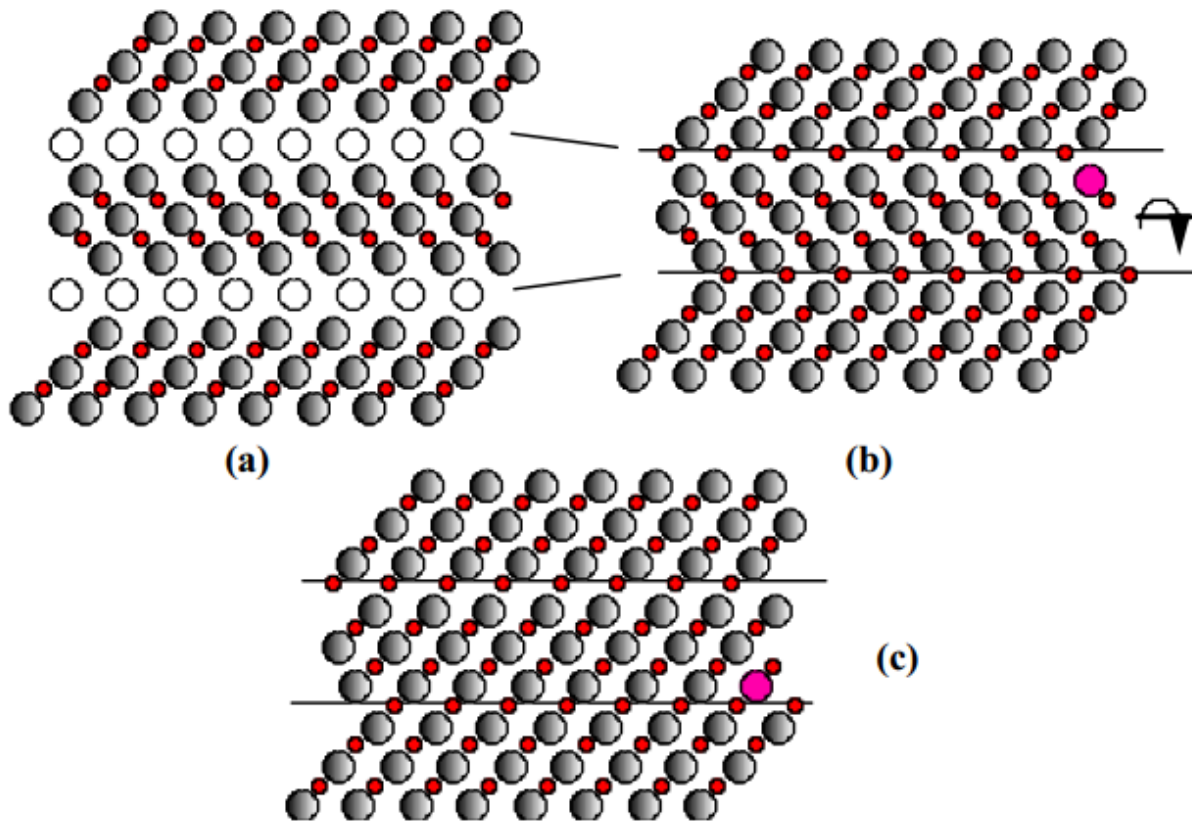
Cette structure particulière fait que les phases MAX peuvent être qualifiées comme étant des matériaux nanolamellaires ce qui est clairement mis en évidence sur les images de microscopie électronique haute résolution (METHR), a titre d'exemple on observe nettement sur la figure (I.3) un contraste chimique 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  $Ti_3SiC_2$  [7].

Sur beaucoup de points il existe une ressemblance étroite, tant du point de vue structural que des propriétés, entre la phase  $M_{n+1}AX_n$  et le composé binaire stœchiométrique  $M_{n+1}X_n$  auquel elle s'apparente, il est important ici de rappeler leurs similarités structurales, ainsi, Barsoum [8] a illustré la transformation de  $Ti_3SiC_2$  en 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  $Ti_3C_2$  adjacentes par une rotation autour d'un axe perpendiculaire à l'axe c, (c) on obtient ainsi un plan (110) de TiC, dans le cas de  $Ti_3SiC_2$  à cette transformation est

associée une diminution de 15% en volume de la maille, cette transformation est l'un des modes préférentiels selon lequel  $Ti_3SiC_2$  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  $MC:[8]$

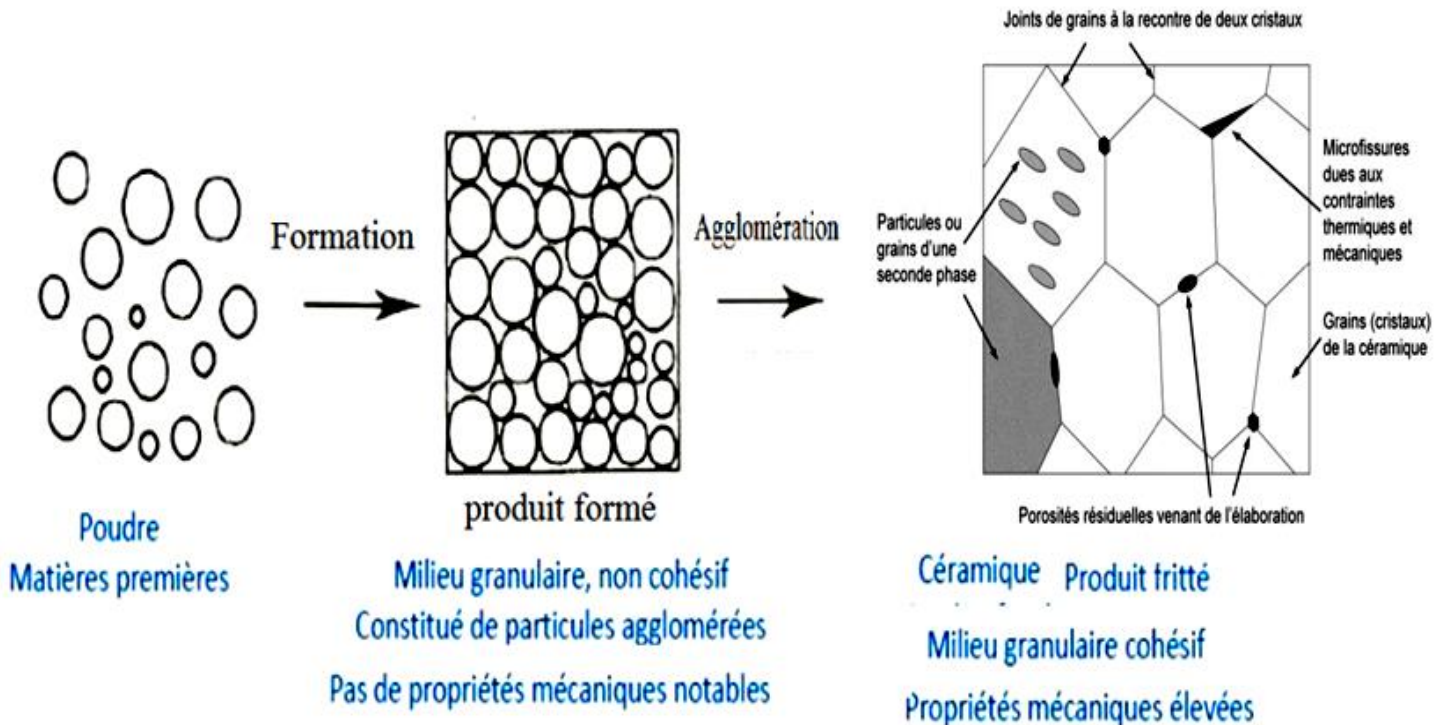
### I.2.3 Structure électronique des phases MAX

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.2.4 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 [9]

### I.2.5 Élaboration des phases MAX

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 [9].

### **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 :

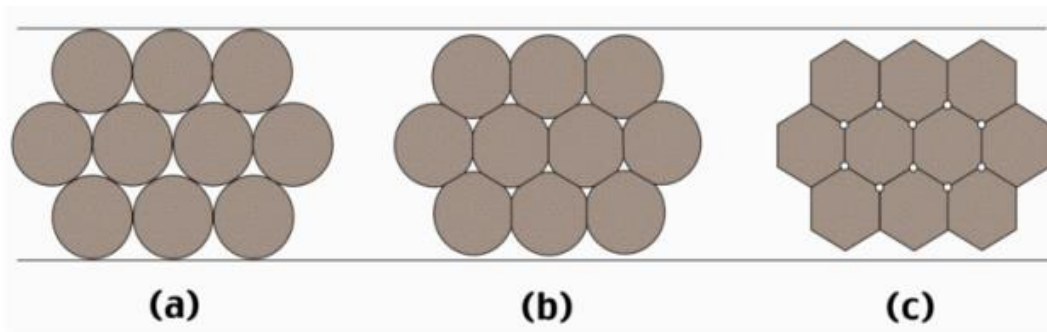
\* Le frittage en phase solide : Tous les constituants restent à l'état solide tout au long du frittage, la densification passe par un changement de forme des grains, le transport de matière se produisant principalement par diffusion aux joints de grains.

\* 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 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 [10], 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  $\frac{2}{3}T_f$

$T_f$  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  $\frac{2}{3}T_f$ , 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 [9].



**Figure (I.6) :** Le principe de frittage en phase solide [9].

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 ( $<1 \mu\text{m}$ ), 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 a 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 [9].

### **c) Pressage à chaud : HIP et HP (Pression isostatique à haute température)**

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 CVD (Chemical Vapour Deposition)**

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  $TiCl_4-SiCl_4-CCl_4-H_2$  [11] ou  $TiCl_4-SiCl_4-CH_4-H_2$  [11-12].

#### **- Dépôts par PLD (Pulsed Laser Deposition)**

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 [9].

#### **- Dépôts par PVD (Physical Vapor Deposition).**

Palmquist et Molina-Aldareguia et al. [13, 14] 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 épitaxiales réparties dans la structure.

### **I.3 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. 3.1. 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 a température ambiante ( $T_{RT}$ ),  $\beta$  est le température-coefficient de la résistivité exprimé en ( $K^{-1}$ ) [15,16]. Les phases MAX sont de bons conducteurs, électriques, leurs conductivités électriques se situent dans la gamme entre  $0,37.10^6$  ( $\Omega.m$ )<sup>-1</sup> et  $14,3.10^6$  ( $\Omega.m$ )<sup>-1</sup> 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 [15], 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 magnéto-résistance, montrent que les phases MAX sont des conducteurs compensés, dont la conductivité électrique est assurée par les deux type 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<sub>2</sub>SnC [19, 20,21]. 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. 3.2. 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. 3.3. 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 [15] :  $M_{n+1}AX_n \Rightarrow M_{n+1}X_n + A$  (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 [15]. Du 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  $1\ 400\ C^0$  jusqu'à la température ambiante. La température de décomposition des phases MAX varie de  $850\ C^0$  pour  $Cr_2GaN$  à  $2300\ C^0$  pour  $Ti_3SiC_2$  [15]. 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. 3.4. 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  $1200C^0$ , le meilleur oxyde connu est le  $SiO_2$ . La résistance à l'oxydation pour le  $Ti_2AlC$  est la plus forte parmi les autres phases synthétisées à nos jours [10, 25, 27,28], ce composé forme une couche protectrice d'alumine,  $Al_2O_3$ , adhérente et résistante jusqu'à des températures de  $1400\ C^0$ [25].

### 1.4. Les 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,  $E_{RT}$ , prennent des valeurs supérieures à 300 GPa. De la même manière, les modules de cisaillement  $u_{RT}$  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 [29].



Elastiquement,  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3AlC_2$  et  $Ti_4AlN_{2.9}$  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).

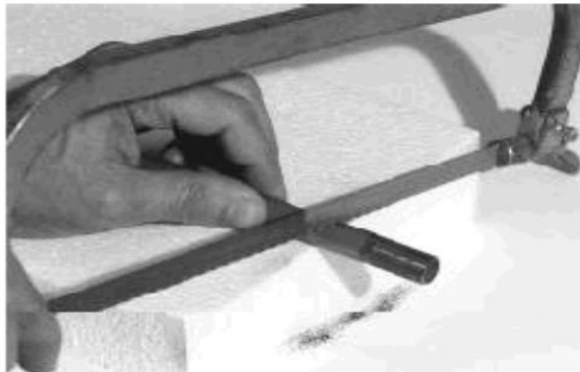
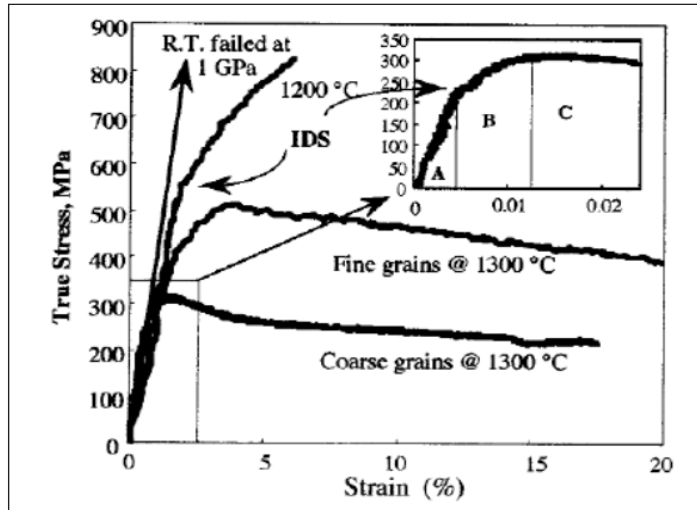


Figure I.7 : une céramique usinable ( $Ti_3SiC_2$ ) [29]

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  $Ti_3SiC_2$ , comme la plupart des céramiques, les propriétés mécaniques des phases MAX dépendent de la taille des grains. Les courbes déformation-contrainte des composés  $Ti_3SiC_2$  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 [29]. A  $1300 \text{ C}^0$ , 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 [15, 16, 24] .



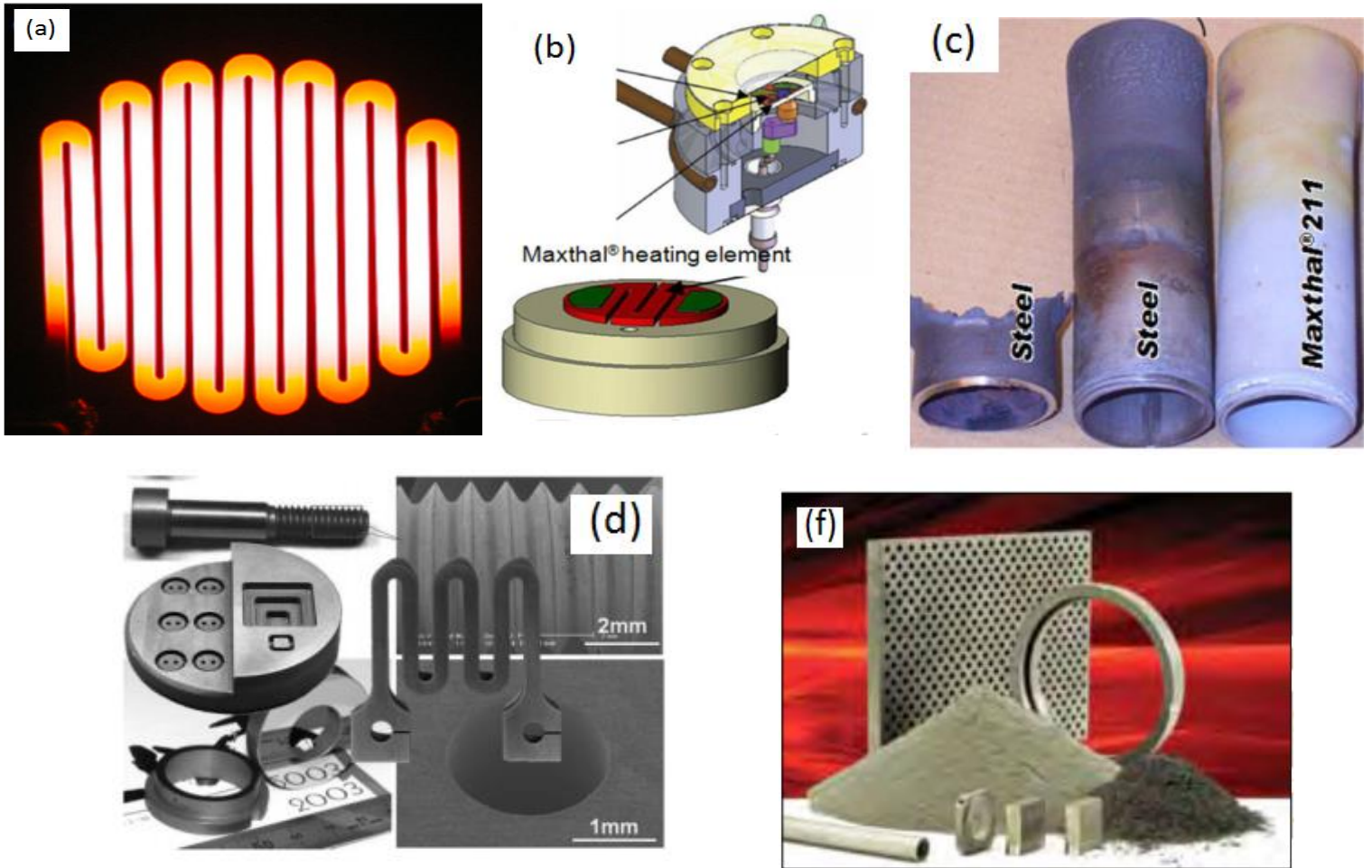
**Figure (I.8)** : Déformation contrainte pour le  $Ti_3SiC_2$  à 1300 °C, extraite de [10, 15,28].

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  $Ti_2SC$  [24]. 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 [24].

### I.5. Domaines d'applications

Donnant de bonnes propriétés mécaniques à haute température les phases MAX trouvent leurs applications comme des composés utilisés à haute température [15, 24]:

- \* 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 [30].
- \* 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.
- \* 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:[24]
  - (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  $Ti_2AlC$  [30]



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

## Références

- [1] G. Hug , E. Fries, volume 65, 113104, Phys. Rev B 65.113104,(2002).
- [2] J. Wang and Y. Zhou, Phys Rev B 69, 214111 (2004)
- [3] J. J. Nick, K. K. Schweitzer and P. Luxenberg, “Gasphasenabscheidung im Systeme Ti-C-Si”J. Less Common Metals, 26, 283 (1972).
- [4] R.Pampuch, J. Lis, J. Piekarczyk and L. Stobierski, J. Mater. Synth. Process., 1, 93 (1993).
- [5] Elaboration et caractérisation structurale de films minces et revêtements de Ti<sub>2</sub>AlN. Vincent dolique (2007).
- [6] M.W Barsoum, T. El-Raghy, American Scientist, (2001), JSTOR
- [7] J. P. Palmquist, S. Li, P. O. A. Persson, J. Emmerlich, Phy.Rev. B 70, 165401(2004).
- [8] M.W .Barsoum ,Progress in Solid State Chemistry, 2000 - Elsevier
- [9] Comportement tribologique d’une phase MAX: Transition et effets d’échelle sur différentsTi<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>
- [10] T .El.Raghy, M.W Barsoum , J. Amer. Cer. Soc. 82(10): 2849; 2854 (1999).
- [11] E. Pickering, W.J. Lackey, and S. Crain. CVD of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Chem. Vap. Deposition, 6 (6):289295, 2000.
- [12] | C. Racault, F. Langlais, R. Naslain, J. Mater. Sci., 29:3941, 1994.
- [13] J.P. Palmquist, U. Jansson, T. Seppänen, Applied Physics Letters, 81(5):835, 2002
- [14] J.M. Molina-Aldareguia, J. Emmerlich, J.P. Palmquist, U. Jansson, and L. Hultman. Scripta Materialia, 49:155160, 2003.
- [15] M. W. Barsoum, *Prog. Solid St. Chem.* 2000, 28, 201
- [16] M.W. Barsoum, Physical Properties of the MAX Phases. Encyclopaedia of Materials: Science and Technology, Elsevier, Amsterdam, 2006, pp 1-11.
- [17] B. S. Mitchell, ‘An introduction to materials engineering and science for chemical materials engineers’, 2004. John Wiley & Sons, New Jersey.
- [18] T. Scabarozzi, A. Ganguly, J. D. Hettinger, S. E. Lofland, S. Amini, P. Finkel, 2008, J .Appl .Phys, 104, 73713.

- 
- [19] A. D. Bortolozzo, O. H. Sant'Anna, M. S. da Luz, C. A. M. dos Santos, A. S. Pereira, K.S. Trentin, A. J. S. Machado, 2006, *Solid State Commun*, 139, 57.
- [20] A.J.D.A.S. Machado, C.A.M. dos. Santos , *Materials superconductores modernos*, 2012
- [21] X. Fan , 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, No. 6
- [22] J. Y. Wang, Y. C. Zhou, 2009, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 39, 415.
- [23] G. Hug, *Phys. Rev. B*. 74, 2006, 184113.
- [24] Z. M. Sun, *Intern. Mat. Rev.*2011, 56.143.
- [25] N. Haddad, Thèse de Doctorat : Etude des propriétés diélectriques des phases  $M_{n+1}AX_n$  par spectroscopie de pertes d'énergies des électrons. Soutenue le : 12/02/2009. Université Paris-SUD, et ces références.
- [26] V. D. Jovic, B. M. Jovic, S. Gupta, T. El-Raghy,
- [27] M.W. Barsoum. 2006. *Corrosion Science* 48.4274.
- [28] N.F. Gao, Y. Miyamoto, and D.Zhang, " DenseTi<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> prepared by reactive hip " *journal of Materials Science* ,34 :4385; 4392 ,(1999).
- [29] [theses.univ-poitiers.fr/43462/2014-Alkazaz-Malaz-These](http://theses.univ-poitiers.fr/43462/2014-Alkazaz-Malaz-These).
- [30] M.Radovic, M.W.Barsoum - *American Ceramics Society Bulletin*, 2013 .

# **Chapitre II : Cadre général de DFT**

## Chapitre : II

### II-Equation de schrodinger à un électron

#### II-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).

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

$T_n$  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  $H_{\text{total}}$  conduit à la résolution d'un problème à N corps.

#### II-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 [21], 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.

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



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-1.2.Approximation des électrons libres (Hartree)

L'approximation de Hartree [6] consiste à chercher les fonctions propres de  $H$  sous la forme approchée :

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

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 » [6] 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  $\hbar^2 = 2 m = e^2/2 = 1$  avec la correspondance 1 u.a. de longueur=0.529177 Å<sup>0</sup> 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) [7-8], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [8-9] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère «s-p» des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [10] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [11-12] applicables à une plus grande variété de matériaux. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [13] : 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. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

### II-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 du à Hohenberg et Kohn (1964) [1], qui ont donné la formulation d'une nouvelle théorie qui s'appelle ; la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [2,3]. Après cette formulation, les physiciens se sont motivés pour chercher des nouvelles approches de calcul des structures électroniques (Kohn et Sham ; 1965). Slater [4] (1951) a développé une approche connue sous le nom de la méthode  $X\alpha$ . Cette méthode est utilisée dans l'approximation de Hartree-Fock [5,6]. 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) [14,15] 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) [16]. 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 transition et des molécules

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

L'avantage du développement de la DFT [2,3] 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 systématique 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) [21], 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) [22] et la méthode de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) (Korringa, 1947; Kohn et Rostoker, 1954) [23,24]. 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 des ces techniques est l'introduction des méthodes linéaires telle que la méthode linéaire des ondes planes augmentés (LAPW) [25,26] [Koelling et Arberman, 1975 ; Andersen, 1975] et la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) [26] [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 électronique 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. La formulation de la DFT.

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2,3] et de LDA [14,15] est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [1]. 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 [1]. 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 quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn [1] 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 [2] 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 supposé uniforme.

L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de Zunger et Freeman [27], ainsi que ceux de Moruzzi et al. [28]. Il existe à présent

d'excellents ouvrages sur le sujet (Lundqvist et March [29], Callaway et March [30], Dreizler et Provincia [31], Parr et Yang [32]).

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) [2].

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

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 [33]

.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 [4], Gaspar [34] et Kohn & Sham [2] ont donné naissance à ce qu'on appelle l'approximation  $X_\alpha$

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

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 [33] 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 :

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

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

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

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 [35] puis par Moruzzi [36].

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) [14,15]:

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

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) [33] ; Moruzzi, Janak, et William (1978) [42] , où celle de Ceperly et Alder [43].

#### 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  $r_s \geq 1$

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

#### 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) [37,38]. 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 contiennent 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 être 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 comparable 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 prédits 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 systématiques de la précision des résultats obtenus par la DFT, ceci est une différence conceptuelle majeur 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 structure 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) [38,39], la méthode linéaire des ondes plane augmentés (LAPW) [39], la méthode linéaire de (LKKR) [40,41], 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 :

$$\varphi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (\text{II-35})$$

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 :

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

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 :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II-37})$$

## II-8. La self consistence 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 :

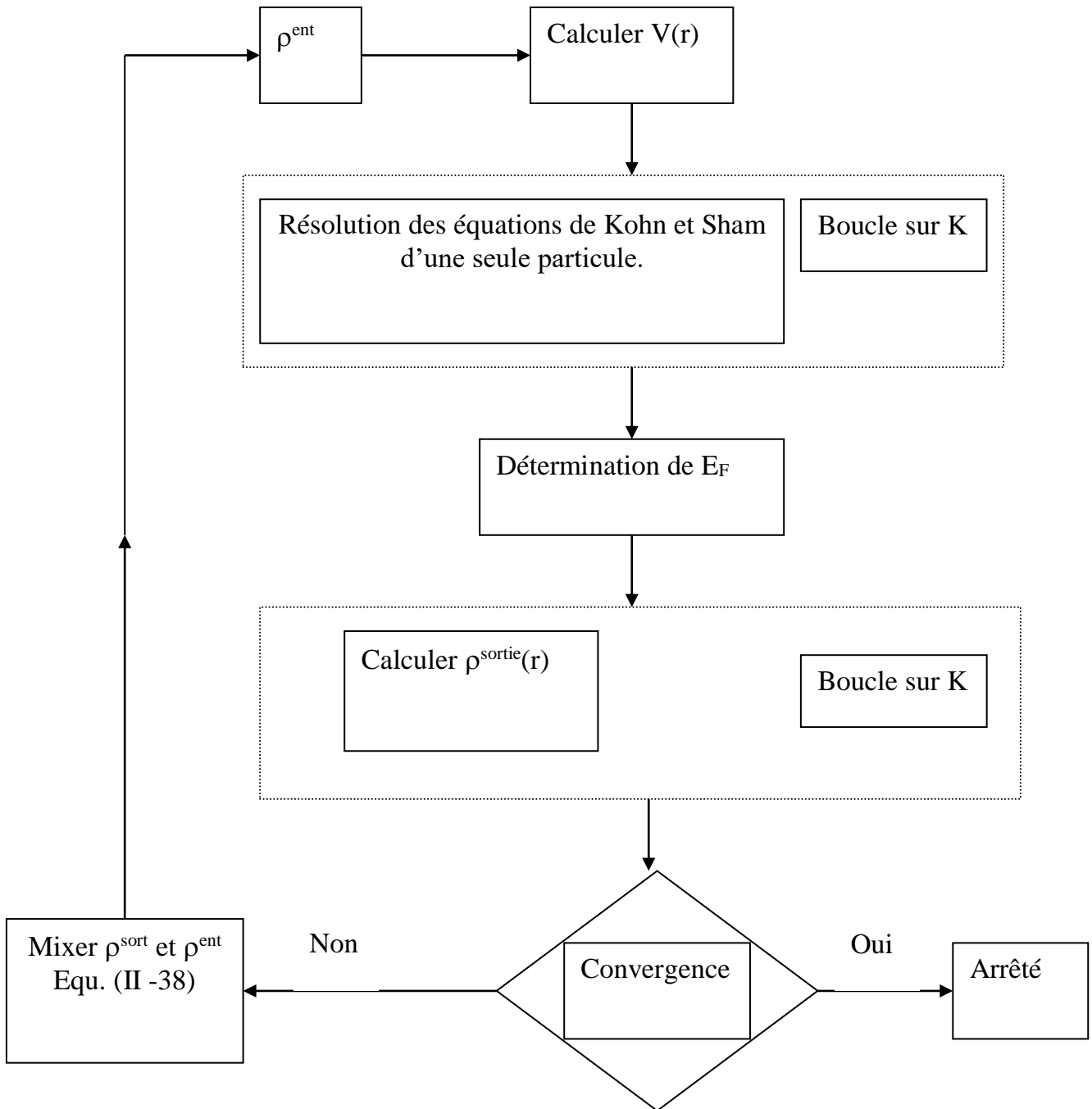
$$\rho_{ent}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{ent}^i + \alpha \rho_{sort}^i \quad (\text{II-38})$$

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) [38] 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 équation 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) [37,38]

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

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 variété de matériaux et pour plusieurs paramétrisations (Perdew et Wang (1992)[38] ; Singh et Ashkenazi (1992)[41] ; Korling et Haglund (1992)[34] ; Perdew, Burke, et Ernzerhof (1996)[44])



**Figure II-1:** Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité [38]



---

**Références**

- [1] H. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964)
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, 1133 (1965)
- [3] R. M. Dreigh and E. K. U. Gross, Density functional Theory (Springer. Verlap, Berlin. 1991) ; R. G. Parr and W. Yang, Density Functional Theory of atoms and molecules (Oxford, New York, 1989)
- [4] J. C. Slater, Phys. Rev. **81**, 385 (1951)
- [5] R. Doversi, C. Pasami, F. Ricca, C. Roelti, and V. R. Samder, Phys. Rev. B **30**, 972 (1984).
- [6] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928).
- [7] F. Bloch, Z. Phys. **52**, 555(1928).
- [8] J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. **8**(1965).
- [9] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [10] J.C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [11] J. Korrynga, Physica **13**, 392 (1947)
- [12] F. S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. **124**, 1786 (1961).
- [13] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [14] G. Ortiz, Phys. Rev. B**45**, 11328 (1992)
- [15] C. Bowen, G. Supiyama, and B. J. Alder, Phys. Rev. B **50**, 14838 (1994) ; S. Moroni, D. M. Ceperley, and G. Senatore, Phys. Rev. Lett. , 689 (1995).
- [16] G. Ortiz, Phys. Rev. B **45**, 11328 (1992)
- [17] E. I. Proynor, E. Pwiz, A. Vela, and D.R. Salahud. Int. J. Quantum Chem. S **29**, 61 (1995).
- [18] V. Ozolin and M. Körling. Phys. Rev. B **48** ; 18304 (1993)
- [19] C. Filippi, D. J. Singh, and C. Umrigar, Phys. Rev. B **10**, 14947 (1994)
- [20] Hartree and Molecule
- [21] J. C. Slater Phys. Rev. **51**, 846 (1937)

- 
- [22] L. F. Matheiss, J. H. Wood, and A.C Switendick, A procedure for calculating electron energy bands using the symmetrized augmented plane wave in methods in computational physics, vol **8**, academic press, New york,**63** ,1968,
- [23] Korringa.J, on the calculation of a Bloch wave in a metal, physica, **13**, 392, 1947
- [24] Kohn W. and Rostoker, N. Solution of the Schrödinger equation in periodic lattice with an application to mettalic lithium, Phys. Rev. **94**,1111,1954.
- [25] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F**5**. 2041 (1975)
- [26] O.K. Andersen, Phys. Rev.B**12**, 3060
- [27] A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. B**15**, 5049 (1977)
- [28] Moruzziet al physics, vol **8**, academic press, New york,**63** ,1968,
- [29] S. Lundqvist, and N. H. March, « Theory of the inhomogenous electron gas », Plenum, New York, (1983).
- [30] J. Callaway and N. H. March, Solid State Physics, **38**, 135 (1984).
- [31] R.M. Dreizler and J. Provincia, « density functional methods in physics », Plenum, New York, (1985).
- [32] R. G. Parr and W. Yang, « Density functional theory of atoms and molecules », Oxford University Press, New York, (1989).
- [33] L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C **4**, 2064 (1971).
- [34] R. Gaspar, Acta Phys. Hung. **3**, 263 (1954).
- [35] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, Calculated Electronic properties of metals (Pergamon, New York) (1978)
- [36] U. Von Barth and L. Hedin, J. Phys. C **5**, 1629 (1972)
- [37] J.I. Perdew, in elctronic structure of solids 91, edited by P. Zeische and H. Eschrig (Academic Verlag, Berlin, 1991) p.11
- [38] C. G. Broyden. Math. Comp, 19, 577 (1965).
- [39] Langreth, D.C. and Mehl, M.J (1983) Phys. Rev. B**28**. 1809
- [40] Becke, A.D. (1988). Phys. Rev. A**38**, 3098
- [41] Singh, D.J and Ashkenazi.J. (1992) Phys. Rev. B**46**,11570

- [42] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, Calculated Electronic properties of metals (Pergamon, New York) (1978)
- [43] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett **45**, 566 (1980)
- [44] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett **77**, 3865 (1996)

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

### 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 planes 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 :

$$V ( r ) = \begin{cases} \sum_{\ell m} V_{\ell m} ( r ) Y_{\ell m} ( r ) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_{\kappa} V_{\kappa} e^{-i\kappa r} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad \text{(III-1)}$$

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 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).

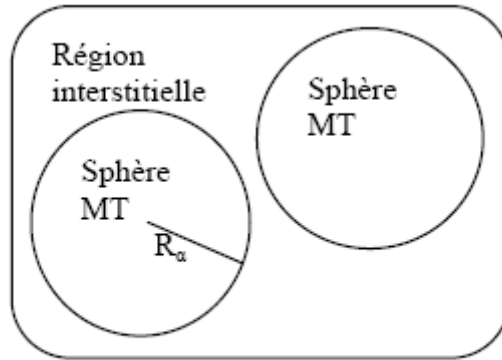


Figure (I.2) : *Potentiel «Muffin-Tin»*

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

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

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 :

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

$V(r)$  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 coeur. Cette orthogonalité disparaît en limite de la sphère [4] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

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

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 :



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

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  $E_{l_i}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_{l_1}$  proche de  $E_{l_2}$ , 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 ( $E_l$ ) :

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

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

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  $El$ .

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 de la 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 Goedecker [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  $\beta$  :

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

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 :

$$\psi_{\kappa\infty} = \begin{bmatrix} g_{\kappa} \chi_{\kappa\infty} \\ -if_{\kappa} \sigma_r \chi_{\kappa\infty} \end{bmatrix} \quad (\text{III-27})$$

Et les fonctions  $f_{\kappa}$  et  $g_{\kappa}$  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

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

$\kappa$ , 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)

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

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

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

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 :

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

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

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

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 :

$$P_\ell = r g_\ell$$

$$\text{Et} \quad (\text{III-37})$$

$$Q_\ell = r c \phi'_\ell$$

Alors :

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



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

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 :

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

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 :

$$\langle \ell \ m \ s | \ell' \ m' \ s' \rangle = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \delta_{ss'} \left( 4\pi \delta_{mm'} \delta_{ss'} N_\ell - S_\ell \int d^2r \chi_s^+ Y_{\ell m}^* \sigma \cdot L Y_{\ell' m'} \chi_{s'} \right) \quad (\text{III-44})$$

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

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

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 :

$$\begin{aligned} A_{\ell m}(\mathbf{k}_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell \cdot Y_{\ell m}^*(\mathbf{k}_n) a_\ell(\mathbf{k}_n) \\ a_\ell(\mathbf{k}_n) &= \frac{\dot{U}_\ell(d/dr) j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha) - (d\dot{U}_\ell/dr) j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_\ell/dr) \dot{U}_\ell - U_\ell (d\dot{U}_\ell/dr)]} \\ B_{\ell m}(\mathbf{k}_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell Y_{\ell m}(\mathbf{k}_n) b_\ell(\mathbf{k}_n) \\ b_\ell(\mathbf{k}_n) &= \frac{(dU_\ell/dr) j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha) - U_\ell(d/dr) j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_\ell/dr) \dot{U}_\ell - U_\ell (d\dot{U}_\ell/dr)]} \end{aligned} \quad (\text{III-50})$$

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

$$\begin{aligned} A_{\ell m}(\mathbf{k}_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell \cdot Y_{\ell m}^*(\mathbf{k}_n) a_\ell(\mathbf{k}_n) \\ a_\ell(\mathbf{k}_n) &= [\dot{U}_\ell j'_\ell(n) - \dot{U}'_\ell(n)] \\ B_{\ell m}(\mathbf{k}_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell Y_{\ell m}(\mathbf{k}_n) b_\ell(\mathbf{k}_n) \\ b_\ell(\mathbf{k}_n) &= [U'_\ell j_\ell(n) - U_\ell j'_\ell(n)] \end{aligned} \quad (\text{III-51})$$

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. La 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

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

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

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  $\rho_{\nu}(r)$  sont les parties radiales de la densité de charge,  $R$  dénote le rayon de la sphère,  $\rho_{\nu}(r)$  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.

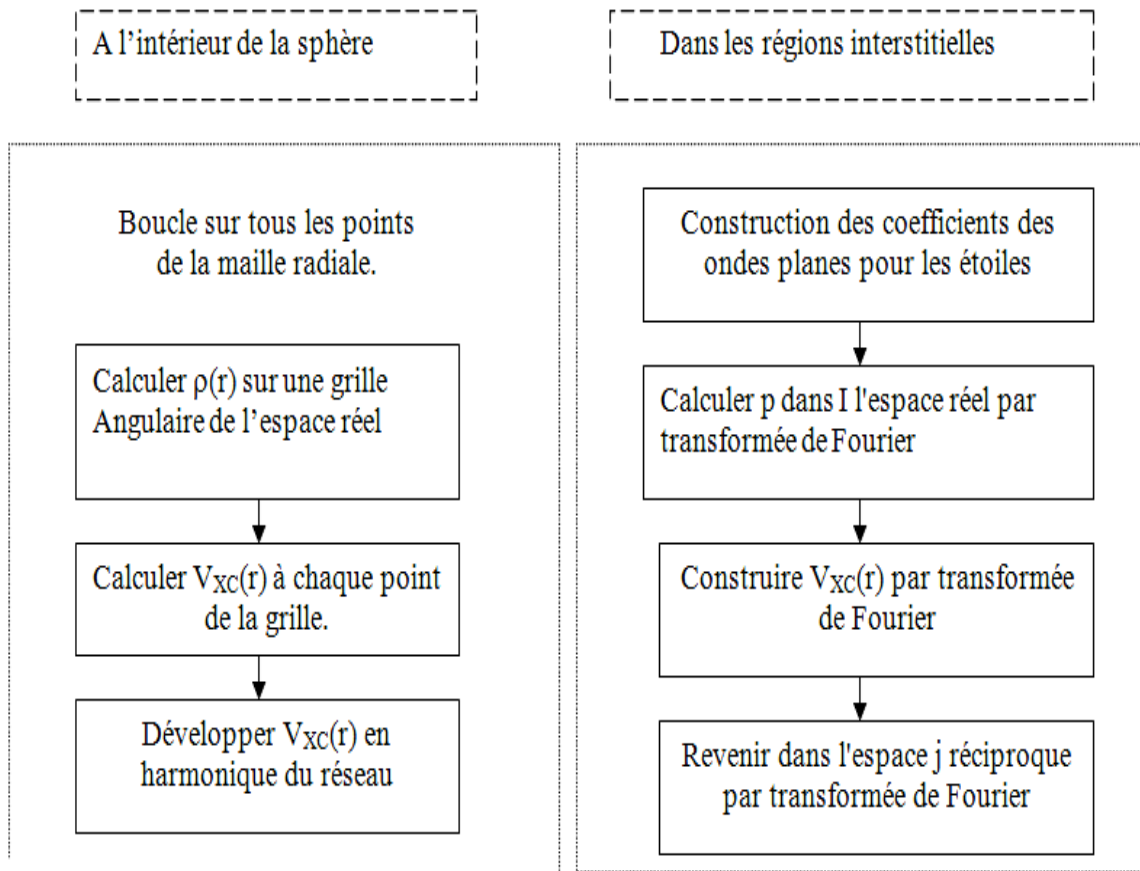
### III.6. Le potentiel d'échange et de corrélation :

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-4). 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.



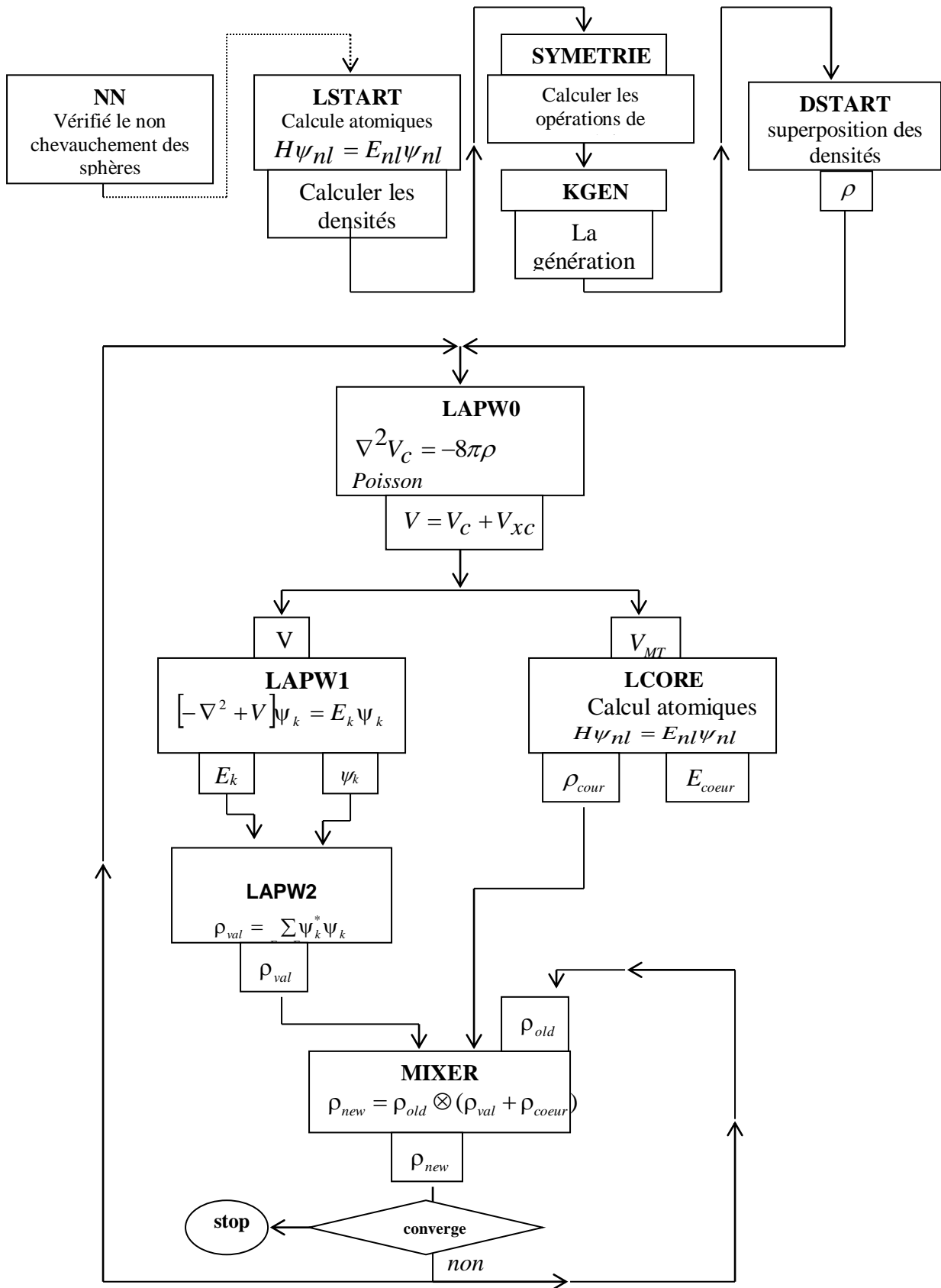
**Figure III-2 :** Calcul du potentiel d'échange et de corrélation. [19]

### **III.7. 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.7.1. LA METHODE 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-3 : Organigramme du code Wien2k [21]



### III.8. Le 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 gènèrent :

- **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 coeur avec ou sans orbitales locales.
- **SYMMETRY** Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- **KGEN** Il génère une maille  $k$  dans la zone de Brouillin.
- **DSTART** Il génère une densité de départ pour le cycle SCF, par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. 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 coeur et les densités.
- **MIXER** Mélange les densités d'entrée et de sortie.

## Références

- [1] O. K. Andersen, Solid State Commun. 13 (1973) 133; Phys.Rev **B12** (1975) 3060.
- [2] J. C. Slater ,(1937). Phys. Rev **51**, 846.
- [3] J. C. Slater. (1964). Avances in quantum Chemistry 1, 35
- [4] O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [5] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F **5**, 2041 (1975).
- [6] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F **5**, 661 (1979).
- [7] D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [8] S. Goedecker, Phys. Rev. B **47**, 9881 (1993).
- [9] D.D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C **10**, 3107 (1977).
- [10] F. Rosicky, P.Weinberg and F. Mark, J. Phys. B **9**, 2971 (1976).
- [11] J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B**18**, 2701 (1978).
- [12] T. Takeda, J. Phys. F **9**, 815 (1979).
- [13] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C **13**, 2675 (1980).
- [14] T.L. Louks « The Augmented-Plane-Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [15] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).
- [16] Weinert, M. (1981) J. Math, Phys. **22**, 2433
- [17] R.C. Singleton, IEEE Trans. Audio Electroacoust. AU-17, 93 (1969).
- [18] A.D. McLaren, Math. Comp. 17, 361 (1963).
- [19] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Phys. Rev. B 33, 823 (1986).
- [20] E. Wigner, Phys. Rev. 46,1002 (1934).
- [21] P.Blahá , K.schwarzP, J. Luitz, WIEN97, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties,Vienna University of Technology, Austria, 1999.
- [22] P. Blaha, K. Schwarz, 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].
- [22] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153, 1989.
- [24] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. **75**, 3545, 1995.

- [25] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **42**, 2051, 1990.
- [26] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *A. Mineralogist* **81**, 545, 1996.
- [27] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1387, 1995.
- [28] X.-G. Wang, W. Weiss, S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1038, 1998.
- [29] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba and C. Ambrosch-Draxl,
- [30] 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). *Comp. Phys. Commun.* **94**, 31, 1996.

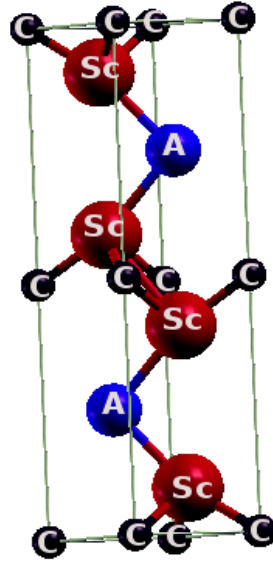
## ***Chapitre .VI Résultats et discussions***

## Chapitre VI

### VI. Résultats et discussions :

#### VI.1. détails de calcul

Dans ce mémoire nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [1], cette méthode est l'une des méthodes les plus précises pour l'exécution des calculs de la structure électronique [2], elle est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT[3], le traitement du potentiel d'échange et de corrélation avec l'approximation de la densité locale LDA définie par Perdew et Wang [4]. Ce dernier calcule la solution self-consistence des équations de Kohn et Sham [5]. Dans ces calculs, nous avons utilisé des rayons  $R_{mt}$  égaux à : 2.6 u.a, 5.8 u.a, 2.65, et 1.4 u.a, pour le scandium, le Etain, plomb, et le Carbone respectivement. Nous avons pris les états [Ar]  $3d^1 4s^2$  comme des états du cœur et de valence pour le scandium, les états : [He]  $2s^2 2p^2$ , Pour le carbone, les états : [Xe]  $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$  pour le plomb enfin les états [Kr]  $4d^{10} 5s^2$ . En premier lieu nous avons effectué des calculs scf (champ self consistant) en guise de test de convergence. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec un cutoff de  $R_{MT} \times k_{max}$  égale à 7 (où  $R_{MT}$  est le rayon moyen des sphères muffin tin), ce produit varie entre 5 et 9 dans la base APW et entre 6 et 12 dans la base LAPW [6]. 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 .ainsi la configuration atomique finale est établie. L'intégration k sur la zone de Brillouin a été effectuée, en utilisant le schéma de Monkhorst et Pack [7]. La convergence est achevée en utilisant 1500 points spéciaux pour les deux composés  $Sc_2SnC$  et  $Sc_2PbC$ . La structure de l'état fondamental est présentée dans la figure (IV.1).



**Figure (VI.1)** Structure du  $\text{Sc}_2\text{AC}$  (A : Sn, Pb)

### VI.1.2. Les propriétés structurales :

#### a) Equation d'état :

Le comportement d'un solide sous pression est décrit par son équation d'état. Le module de rigidité  $B_0$  et sa dérivée par rapport à la pression,  $B_0'$  sont évalués expérimentalement par l'ajustement d'une équation d'état  $P(V)$  (l'indice 0 indique que  $B_0$  et  $B_0'$  doivent être pris au volume d'équilibre  $V_0$ ). Avec les résultats ab-initio, nous pouvons de la même manière déterminer  $B_0$  et  $B_0'$  en ajustant une équation d'état. L'énergie dans les calculs avec ondes planes étant plus précise que la pression, on préfère généralement utiliser les équations d'état sous la forme  $E(V)$ . Donc Nous avons utilisé la forme de Murnaghan [8] :

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

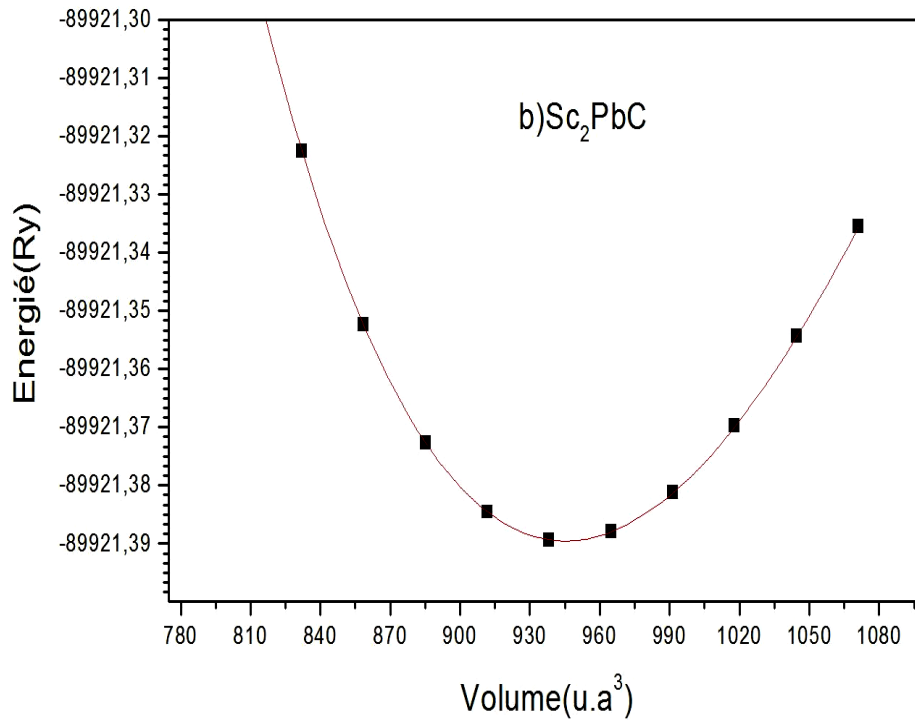
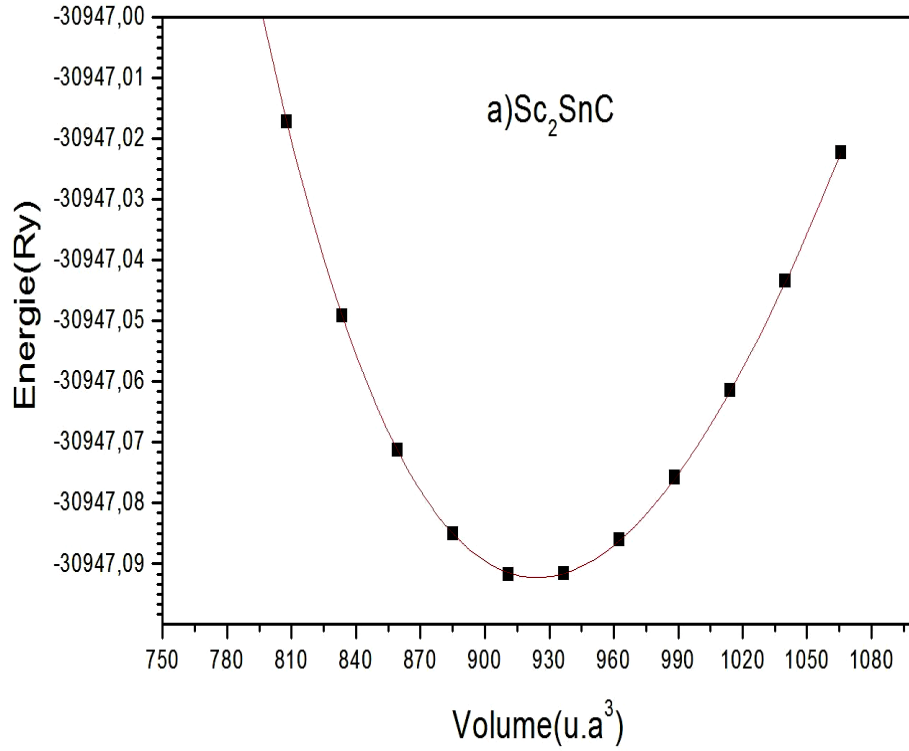
Où ;

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

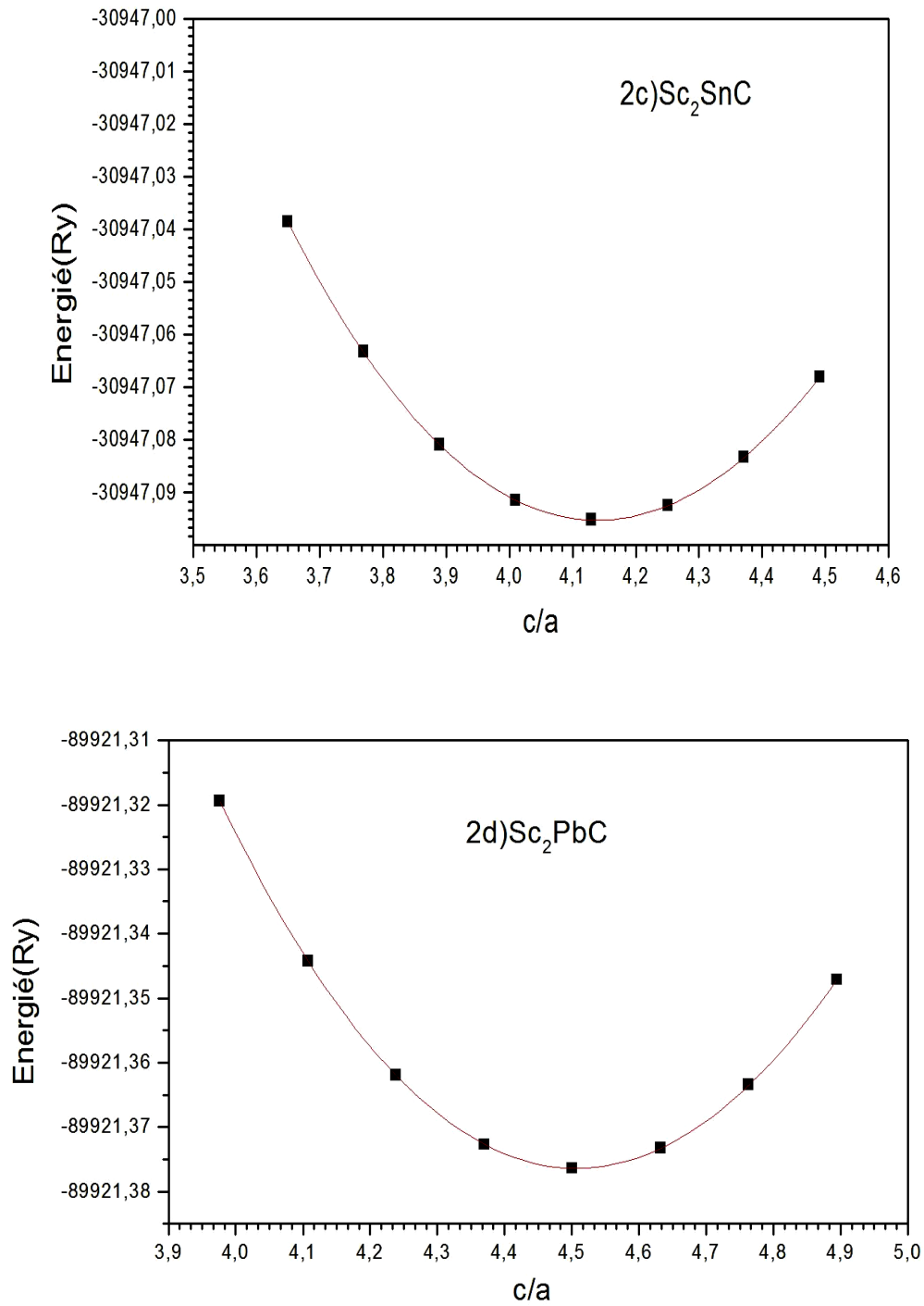
Et

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

Pour les propriétés statiques d'équilibre, on a effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres des réseaux "a" au voisinage du paramètre du réseau expérimental  $a_0$ , en utilisant l'approximation de la densité local LDA [4].



**Figure VI.2. (a, b) :** Variation de l'énergie totale du  $\text{Sc}_2\text{AC}$ , A (Sn, Pb) en fonction du volume



**Figure VI.2. (C, b) :** Variation de l'énergie totale du  $\text{Sc}_2\text{AC}$ , A (Sn, Pb) en fonction du c/a



Les composés  $\text{Sc}_2\text{SnC}$  et  $\text{Sc}_2\text{PbC}$  comme la plupart des phases MAX sont de stœchiométrie  $\text{M}_2\text{AX}$  avec le groupe spatial (P 63/mmc) [9,10]. Nos résultats des constantes des réseaux calculées,  $a$  et  $c$ , modules de compressibilités et leurs dérivées et les paramètres internes libres,  $Z$  optimisés avec la LDA sont rapportés dans le **tableau.1** et l'énergie en fonction du volume et le rapport  $c/a$  pour  $\text{Sc}_2\text{SnC}$  et  $\text{Sc}_2\text{PbC}$ , sont présentée dans les figures (VI.2 (a- d)). En premier lieu, nous avons d'abord minimisé les paramètres internes libres  $Z$ . Nous avons donc exécuté des optimisations structurales détaillées en réduisant au minimum toutes les énergies. Nos calculs des paramètres internes libres ( $Z(\text{Sn}) = 0,084$  et  $Z(\text{Pb}) = 0,081$ ) S. Arunajatesan [11]. Le rapport ( $c/a$ ) est en bon accord avec la valeur idéales ( $z = 1/12 = 0,0833$ ) et du rapport compacité théorique ( $c/a = 4,89$ ) Y. C. Zhou, Z. M. Sun [12]. À l'instar d'autres calculs ab- initio pour différent composé  $\text{M}_2\text{AX}$ ; Denis.M et al [13] dans leur travaux sur le  $\text{M}_2\text{SC}$  (M : Ti, Zr et Hf). Les paramètres sont en bon accord avec d'autres résultats trouvés [14,15]. Nos calculs des modules compressibilité  $B_0$ ; 120.47GPa pour  $\text{Sc}_2\text{SnC}$  et 116.56 GPa pour  $\text{Sc}_2\text{PbC}$ , se situent dans le même ordre des valeurs trouvées par jonathan.E et al [16], pour des phases  $\text{M}_2\text{AX}$  contenant d'autres éléments de transitions dans le tableau. Périodique tel que le Titane, Chrome et le vanadium (A=Si, X=C, N). Et les travaux de Jochen M. Schneider [17], sur les  $\text{Ta}_2\text{AC}$  avec (A : Al, Si et P), qui approuvent la bonne tendance de nos résultats structurales pour nos deux composés.

	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	$B'$	$c/a$	$Z_M$	$E_{\text{Form}}(\text{eV/atome})$
$\text{Sc}_2\text{SnC}$	3.251	14.219	120.47	4.002	4.37	0.084	-0.62
D'aut. Calc.	3.3692	14.6374 [14]					-0.717 [14]
	3.368	14.653 [14]					-0.69224 [15]
$\text{Sc}_2\text{PbC}$	3.369	14.252	116.56	4.08	4.23	0.081	-0.618
D'aut. Calc.	3.406	15.131 [15]					-0.611 [15]

**Tableau. 1.** Les paramètres du réseau  $a$  et  $c$ ,  $B_0$ ,  $B'$ , des composés  $\text{Sc}_2\text{SnC}$  et  $\text{Sc}_2\text{PbC}$

Le module de compressibilité du  $\text{Sc}_2\text{SnC}$  est du même ordre que le module de compressibilité du  $\text{Sc}_2\text{PbC}$  avec celui du  $\text{Sc}_2\text{SnC}$  légèrement plus élevé que le module du  $\text{Sc}_2\text{PbC}$ .

### VI-1.3.L'énergies de formations

Pour étudier les stabilités relatives des phases hexagonales, il est nécessaire de calculer l'énergie de formation ( $E_{\text{Form}}$ ) par atome en utilisant l'équation (1) [18] :

$$E_{\text{For}}^{\text{Sc}_2\text{AC}} = \frac{E_{\text{total}}^{\text{Sc}_2\text{AC}} - [xE_{\text{bulk}}^{\text{Sc}} + yE_{\text{bulk}}^{\text{A}} + zE_{\text{bulk}}^{\text{C}}]}{x + y + z} \quad (1)$$

Avec la prise en compte que l'atome Sc se cristallise dans la structure C.C de groupe d'espace ( $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ ), prototype W) [19], l'atome Pb se cristallise dans la structure C.F.C de groupe "espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ , prototype Cu)[19], et l'atome Sn se cristallise dans la structure tétragonal centré (groupe d'espace  $\text{I4}_1/\text{amd}$ , prototype Cu)[19] enfin l'atome du carbone a structure hexagonale dont le groupe d'espace est ( $\text{p}63/\text{mmc}$ ). sur la base des énergies de formation que nous avons calculés, nous pouvons prédire la formation de ces deux composés expérimentalement.

### VI.2.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

#### VI.2.1. Structures de bandes :

La figure (VI.3. (a, b)) Montre la structure de bande des systèmes étudié 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 bandes de valence sont décalées vers les bandes de conduction pour ces composés. La partie supérieure de la bande de valence consiste principalement aux états Sc - 3d, C-2p et (s et p) de Sn, et Pb. Les états juste au niveau de Fermi sont les états Sc - 3d. Même comportement trouvé dans les travaux de Jingyang .W et al [20] sur  $\text{M}_2\text{AlC}$  (M=Ti, V, Nb, et Cr).

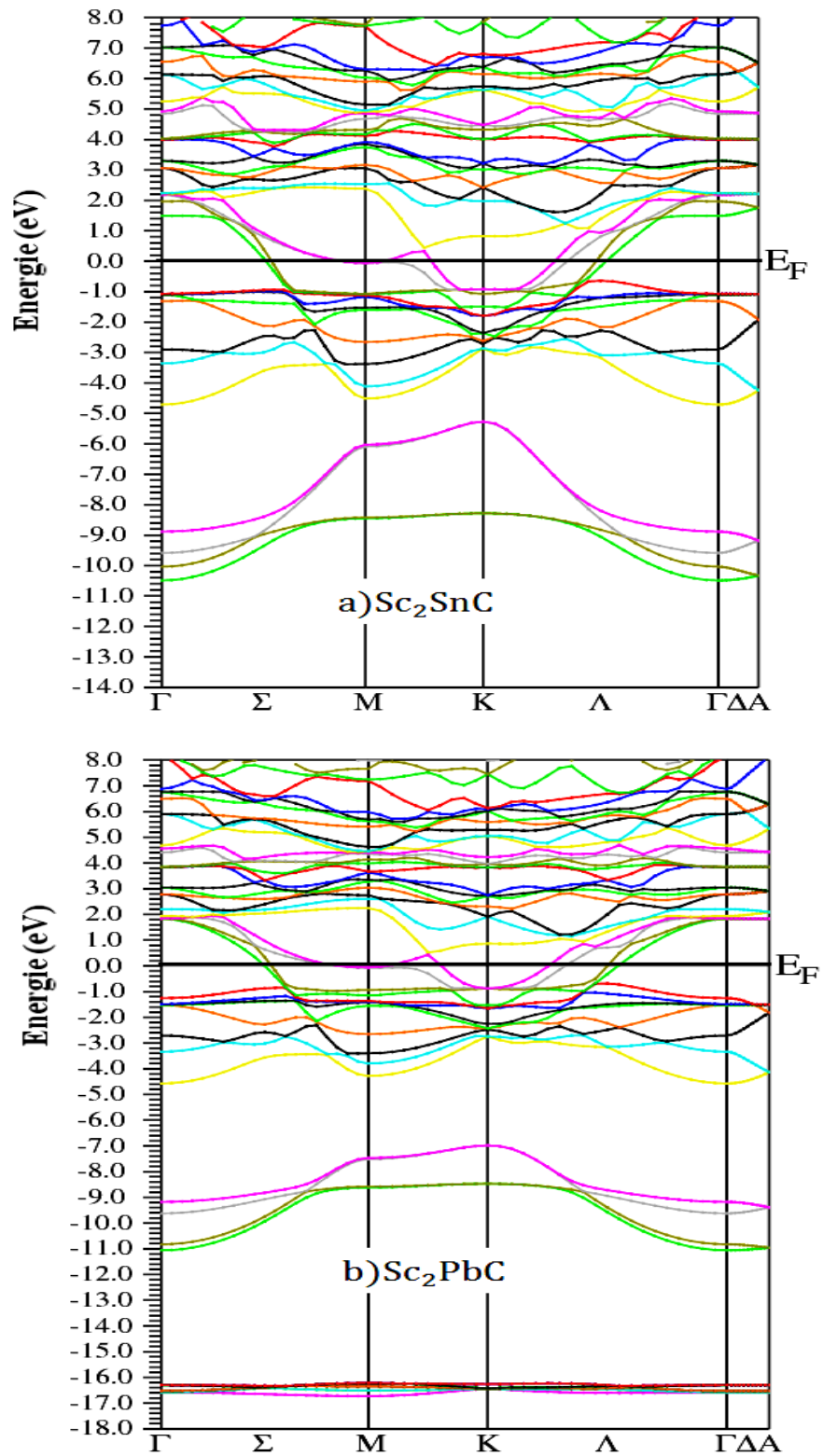
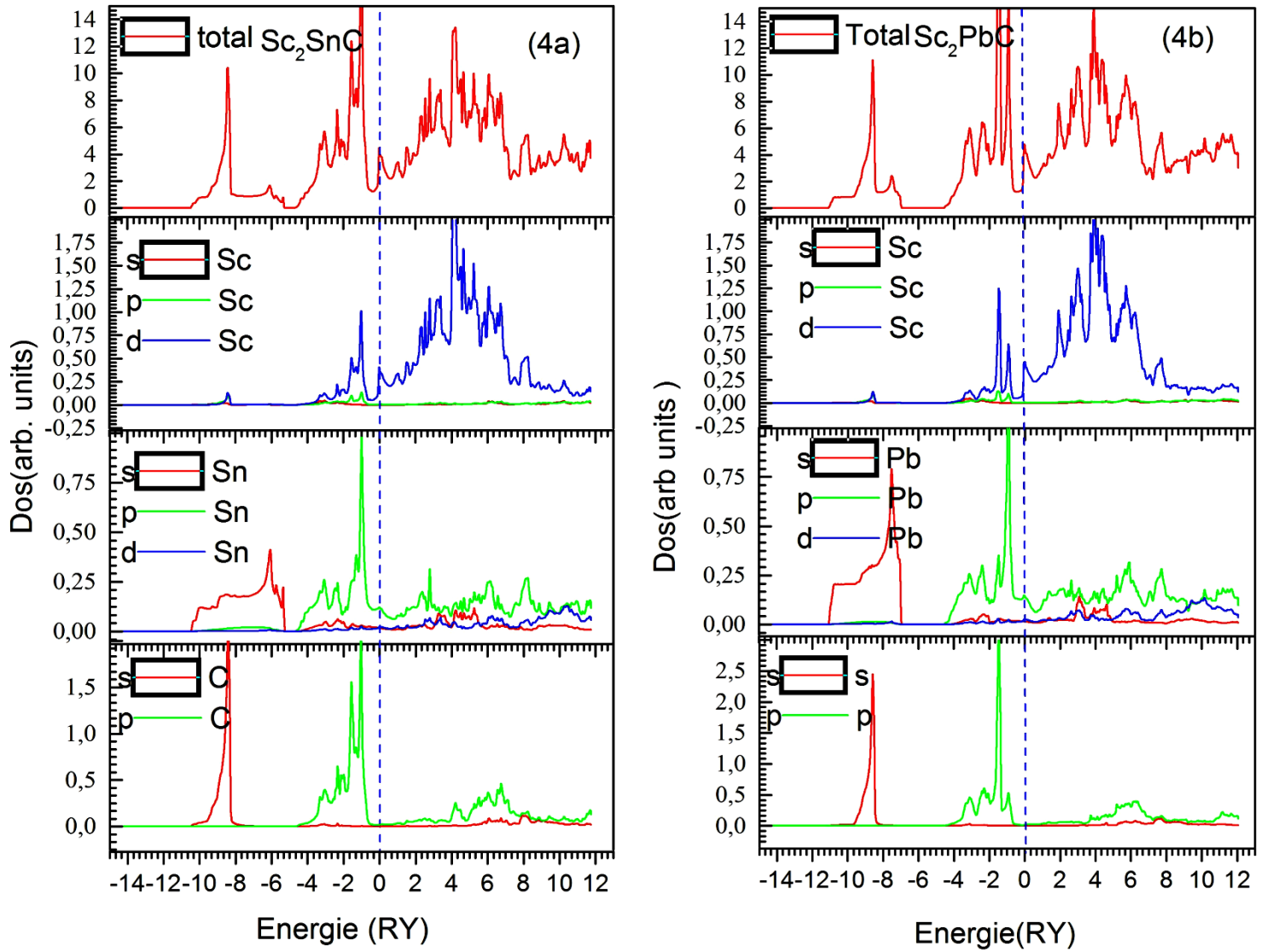


Figure VI.3. (a, b) : Structure de bande électronique de  $\text{Sc}_2\text{AC}$ , A (Sn, Pb)

### VI.2.2. Densité d'état électronique :

Les densités d'états (DOS) totales et partielles (DOSP) projetées, entre -14 et 12 sont illustrées respectivement dans les figures (VI.4 (a, b)), et le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. L'analyse des figures de la densité d'état totale et partielle du  $\text{Sc}_2\text{SnC}$  et  $\text{Sc}_2\text{PbC}$ , indique une densité non nulle au niveau de Fermi et l'absence de la bande interdite  $E_g$  qui permet de déduire que ces matériaux ont une nature métallique (puisque le DOS a une grande valeur finie au niveau de Fermi). Au niveau de Fermi, le DOS est de 54.3, et 25.84 états par unité de cellule par eV, respectivement pour  $\text{Sc}_2\text{SnC}$  et  $\text{Sc}_2\text{PbC}$ . Par conséquent il y a une disposition à la baisse a conclu qui fait que  $\text{Sc}_2\text{PbC}$  est plus conducteur que  $\text{Sc}_2\text{SnC}$  . D'autre part, le carbone ne contribue pas de manière significative au DOS au niveau de Fermi et donc n'est pas impliqué dans les propriétés de conduction. Nous notons que les électrons  $d$  de l'atome Sc contribuée principalement au DOS au niveau de Fermi et devraient être impliqués dans les propriétés de conduction bien que les électrons  $d$  soient généralement considérés en tant que conducteurs de basse efficacité. Les électrons de Sn et Pb ne contribuent pas de manière significative au niveau de Fermi en raison de la présence des états  $d$  de l'atome Scandium. Le DOSP montre une autre caractéristique intéressante : le pic d'hybridation Sc- $d$  et C- $p$  est plus faible en énergie que celui de Sc- $d$  et Sn- $p$ . Ceci suggère que les liaisons Sc- $d$  et C- $p$  sont plus rigides que les liaisons Sc- $d$ , Sn- $p$ . Ces résultats sont en accord avec d'autres résultats calculés sur certaines phases MAX [21].



**Figure. VI.4 (a, b).** Densité d'état totale et partielle des composés a)  $\text{Sc}_2\text{AC}$ , A (Sn, Pb)

### III.2.4. Densité de charge :

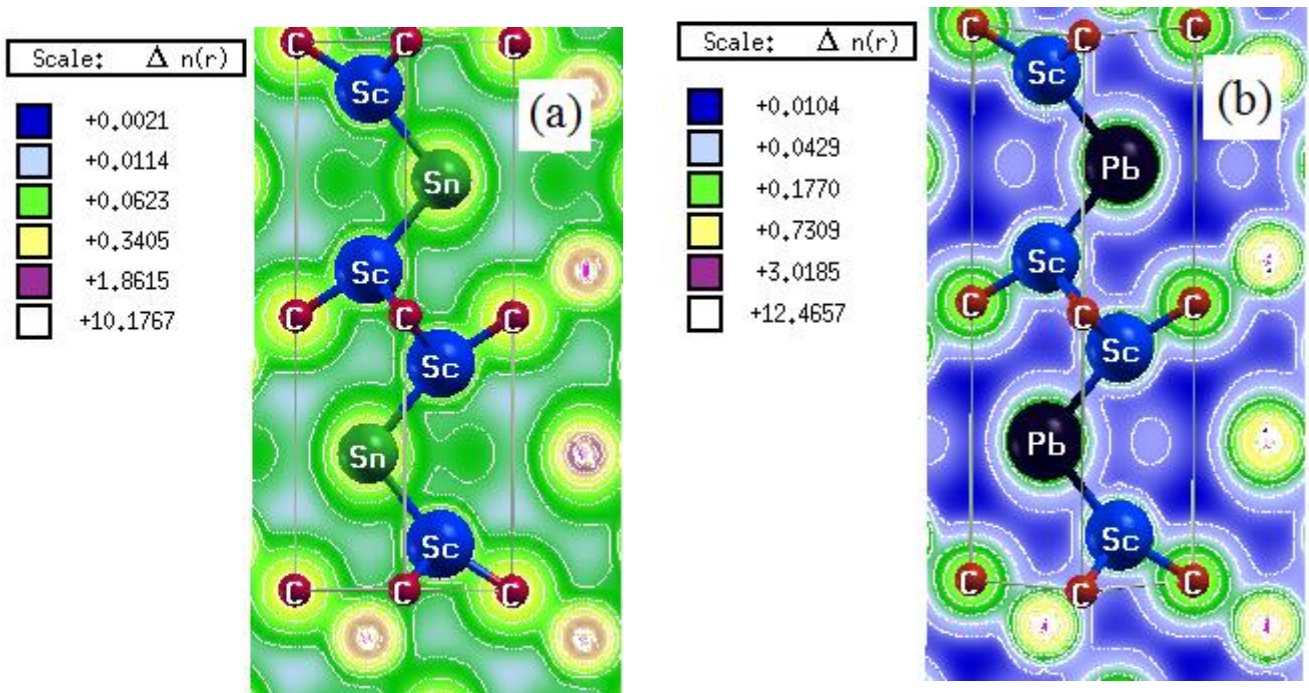
En règle Générale la nature de la liaison chimique est liée à la différence d'électronégativité entre les éléments en jeu. Nous donnons dans le tableau 2, les valeurs d'électronégativité des atomes constituant les deux composés selon l'échelle de Pauling.

Atome	Electronégativité
Sc	1.36
Sn	1.96
Pb	1.87
C	2.55

**Tableau 2** : Electronégativité des atomes (Sc, Sn, Pb et C)

Le calcul de la densité de charge électronique qui est présenté généralement dans un plan où selon une direction, nous informe sur le transfert de charge et par conséquent sur la nature de la liaison dans les matériaux, à savoir le caractère ionique ou covalent de la liaison. Ainsi, pour visualiser la nature du caractère des liaisons  $\text{Sc}_2\text{SnC}$ , et  $\text{Sc}_2\text{PbC}$ , nous avons calculé la densité de charge sous forme des contours situé dans le plan basal  $(11\bar{2}0)$ . La Figure (VI.4. (a, b)) montrent les contours des densités de charges du  $\text{Sc}_2\text{AC}$  (A : Sn, Pb). Pour mieux comprendre, il est important d'appeler l'électronégativité de l'atome. L'électronégativité d'un atome est un concept qui couvre deux propriétés : Son aptitude à attirer vers lui les électrons des liaisons établies avec d'autres atomes et son aptitude à les garder. En fait parler d'électronégativité d'un atome isolé n'a aucun sens puisque cette propriété ne se manifeste que lorsque des liaisons sont établies, Cependant, pour un élément donné, le comportement est sensiblement constant et on peut donner une valeur numérique moyenne représentative du caractère électronégatif de cet atome. L'analyse de la densité de charge de la figure (VI.5.(a, b)) permet de déduire que l'interaction entre l'atome Scandium et le carbone est de nature covalente et très dure, ainsi, la nature la plus électronégative de l'atome C (électronégativité de C = 2,55) [22] par rapport à l'atome Scandium (l'électronégativité de Sc=1.36, [22] confirme la présence d'une liaison ionique entre Sc et C, alors que la

nature plus électronégative de Sn (électronégativité de Sn = 1,96) et Pb(électronégativité de Pb = 2.33) [22] confirme la présence de la liaison ionique entre (Pb, Sn) et c. Par conséquent la liaison chimique de ces composés est covalente-ionique -métallique avec des contributions plus fortes des composants ioniques et métalliques. La liaison covalente est due aux interactions locales des états hybrides Sc - 3d et C -2p, d'autre part la liaison ionique est relative aux interactions locales de l'hybridation Sc-3d et Pb -5p. Métallique. Ces résultats sont aussi en bon accord avec ceux des résultats précédents sur certaines phases MAX [23,24].



**Figures .VI.5 (a, b) :** Densité de charge électronique ; (a) Sc<sub>2</sub>SnC, (b) Sc<sub>2</sub>PbC

## References

- [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, Y. Wang, Phys. Rev. B 1992; 45:13244
- [5] W. Kohn, Phys. Rev. a 34, 737, 1986
- [6] An Augmented PlaneWave plus Local Orbitals Program for Calculating crystals Properties. Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz. (2008)
- [7] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188, 1976
- [8] F. D. Murnaghan, "The Compressibility of Media under Extreme Pressures," Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA, Vol. 30, No. 9, 1944, pp. 244-247.
- [9] A. Yakoubi, H. Mebtouche, M. Ameri and B. Bouhafs. Materials Sciences and Applications. 2, 10, 2011.
- [10] Y. C. Zhou, Z. M. Sun, S. Q. Chen, and Y. Zhang, Mater. Res.Innovat. **2**, 142 6 J. J. Nickl, K. K. Schweizer, and P. Luxenberg, J. Less-CommonMet. **26**, 283 1972. (1998)
- [11] S. Arunajatesan and A. H. Carim, Mater. Lett. **20**, 319 (1994).  
D. Music, Z. Sun, and J. M. Schneider Phys ReV B **71**, 092102 (2005)
- [12] Y. C. Zhou, Z. M. Sun, S. Q. Chen, and Y. Zhang, Mater. Res.Innovat. **2**, 142 6 J. J. Nickl, K. K. Schweizer, and P. Luxenberg, J. Less-CommonMet. **26**, 283 1972. (1998)
- [13] Jochen M. Schneider, Uppsala University, Box 530, S-751 21 Sweden.
- [14] L. Y.Bing, Q. Y.Qing, C. Ke, C. Lu, Z. Xiao, D. H. Ming, L. Mian, Z. Y.Ming, D.S. Yu, C. Z.Fang, H. Qing, préimpression arXiv: 2010.10709 (2020),
- [15] <http://oqmd.org/materials/entry/1371607>
- [16] Jonathan E. Spanier, S.Gupta, M. Amer, and M.W. Barsoum Phys ReV B **71**, 012103 (2005)
- [17] J M. Schneider, D. Music, and Z. Sun Jour of App Phys **97**, 066105 (2005)
- [18] M. Mebrek, A. Mokaddem, B. Doumi, A. Yakoubi and A. Mir, Acta physica Polonica A, Vol. 133 (2018), DOI: 10.12693/APhysPolA.133.76
- [19] <http://www.elementschimiques.fr>
- [20] W. Jingyang and Yanchun Z Phys ReV B **69**, 214111 (2004)
- [21] A. Bouhemadou, Appl. Phys. A 96, 959 (2009).
- [22] L Pauling J. Am. Chem. Soc. 54 988 (1932).
- [23] S Ghosh and D C Gupta J. Magn. Magn. Mater. 411 120 (2016)
- [24] A.O de la Roza and V Luan~a Comput. Phys. Commun. 180 800 (2009)



# *Conclusion générale*

## Conclusion Générale

Notre travail est consacré à l'étude des phases MAX de type  $Sc_2AC$  ( $A = Sn, Pb$ ). 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 (LDA) définie par Perdew et Wang [3]. Pour les propriétés structurales de  $Sc_2AC$  ( $A = Sn, Pb$ ), nos résultats d'optimisation des paramètres libres et les paramètres des réseaux des deux composés se situent dans la gammes des résultats trouvés pour les autres composés de la même famille c'est pour cela que nous estimons que nos prédictions sont en bon accords avec ce qui en est comme informations sur ces composés, nous avons déduit que  $Sc_2SnC$  plus dure que  $Sc_2PbC$ . Nous avons calculé les deux énergies de formations des composés à base de carbone, qui nous permettent de dire que la synthétisation de ces quatre composés peut être réalisée. Nous avons étudié les propriétés électroniques en déterminant les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charge, nous avons conclu que le produit chimique des liaisons des composés est métallique - covalent - ionique qui est caractérisé par la forte hybridation p-d entre les états p (Sn) et d (Sc) pour  $Sc_2AC$  ( $A = Sn, Pb$ ). Nous espérons que nos résultats de propriétés structurelles, et électroniques fournissent des prédictions aux expérimentateurs pour explorer ces nouveaux matériaux  $Sc_2AC$  ( $A = Sn, Pb$ ), 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 MAX de type  $Sc_2AC$  ( $A = Sn, Pb$ ). 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 les propriétés optiques et thermodynamiques du ces composés.