

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

Université Ferhat Abbas–SETIF

THESE

Présentée à la Faculté des Sciences
Département de Physique

Pour l'Obtention du Diplôme de

DOCTORAT ES SCIENCES

Option : Physique du Solide

Par

Mr. MEDKOUR YUCEF

THEME

**Etude des propriétés physiques de quelques composés intermétalliques ternaires à base de carbone: M_2AX ; $M=V, Nb$, $A= P, As$ et $X=C$.
Effet de la pression hydrostatique.**

Soutenue Publiquement le: **26/06/2012**

Devant la commission d'examen :

Président	F. ALI SAHRAOUI	Professeur	Université de Sétif
Rapporteur	A. ROUMILI	Professeur	Université de Sétif
Examineur	H. BAAZIZ	Maître de conférences A	Université de M'sila
Examineur	F. SAAD SAOUD	Maître de conférences A	C. Universitaire BBA

Remerciements

Je voudrais remercier tout particulièrement

Mes Parents,

Ma Femme,

Mes Frères et mes Sœurs et leurs Enfants.

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire d'Etude des Surfaces et Interfaces des Matériaux Solides (LESIMS) à l'Université FERHAT Abbas de Sétif.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Abdelkrim Roumili de m'avoir accueilli dans son groupe de recherche et dirigé ce travail.

Je remercie infiniment les Professeurs L. Louail et D. Maouche, pour l'intérêt qu'ils ont donné à mes travaux, ainsi que pour leurs conseils et leurs encouragements.

Je remercie tous les membres du jury de l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail ainsi que de leur lecture attentive de ce manuscrit :

- Dr F. ALI SAHRAOUI
- Dr H. BAAZIZ
- Dr F. SAAD SAOUD

Je tiens à remercier Mr. Saleh Benalia (MC. Université de Tissemsilt) et Mr. Haroun Righi (Enseignant chercheur à l'Université de Batna) pour tous leurs conseils en ce qui concerne l'utilisation du programme GIBBS pour le calcul des propriétés thermodynamiques, ainsi que pour leur merveille réception.

L'envie est forte de remercier mes amis, qui ont contribué à leur manière à ce travail.

Remerciements

Sommaire	I
-----------------	---

Introduction Générale	1
------------------------------	---

Chapitre I : Propriétés et Applications des Phases MAX

Introduction	4
I. 1. Propriétés structurales	4
I. 2. Propriétés élastiques et mécaniques	10
I. 3. Propriétés électriques	11
I. 4. Propriétés thermiques	12
I. 5. Stabilité des phases MAX à haute températures	13
I. 6. Résistance à l'oxydation	13
I. 7. Domaine d'applications	14
Bibliographie	16

Chapitre II : Approches de Calcul

Introduction	18
II.1. Les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité	18
II.1.1. Les approximations apportées sur l'équation de <i>Schrödinger</i>	18
II.1.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (<i>DFT</i>)	19

Sommaire

II.1.3.	Les fonctionnelles d'échange et de corrélation (F_{XC})	20
II.2.	Le théorème de <i>Bloch</i> et la base d'onde plane	22
II.2.1.	Le théorème de <i>Bloch</i>	22
II.2.2.	La base d'ondes planes	24
II.3.	La méthode des pseudopotentiels	25
II.4.	Résolution des équations de <i>Kohn- Sham</i>	29
II.5.	Détails de calculs	31
II.5.1.	Code de calcul	31
II.5.2.	Convergence en cut-off et en échantillonnage en point k	31
II.5.3.	Optimisation de géométrie	33
II.5.4.	Calcul des constantes élastiques C_{ij}	33
II.5.5.	Calcul des propriétés thermodynamiques	38
II.5.6.	Structure de bande	41
II.5.7.	Densité d'états électroniques	42
II.5.8.	Densité électronique	43
	Bibliographie	45

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1.	Propriétés Structurales	47
III.1.1.	Paramètres de maille	47
III.1.2.	Effet de la pression sur les paramètres de maille	49

III.1.2.1.	Effet de la pression sur les propriétés structurales du V_2PC	49
III.1.2.2.	Effet de la pression sur les propriétés structurales du V_2AsC	52
III.1.2.3.	Effet de la pression sur les propriétés structurales du Nb_2PC	54
III.1.2.4.	Effet de la pression sur les propriétés structurales du Nb_2AsC	56
III.2.	Propriétés Élastiques	60
III.2.1.	Modules d'élasticités et température de <i>Debye</i>	60
III.2.2.	Effet de la pression sur les modules d'élasticités	65
III.2.2.1.	Effet de la pression sur les modules d'élasticités du V_2PC	65
III.2.2.2.	Effet de la pression sur les modules d'élasticités du V_2AsC	68
III.2.2.3.	Effet de la pression sur les modules d'élasticités du Nb_2PC	71
III.2.2.4.	Effet de la pression sur les modules d'élasticités du Nb_2AsC	73
III.3.	Propriétés Thermodynamiques	77
III.3.1.	Propriétés thermodynamiques du V_2PC	77
III.3.2.	Propriétés thermodynamiques du V_2AsC	81
III.3.3.	Propriétés thermodynamiques du Nb_2PC	85
III.3.4.	Propriétés thermodynamiques du Nb_2AsC	89
III.4.	Propriétés Electroniques	95
III.4.1.	Propriétés électroniques du V_2PC	95
III.4.2.	Propriétés électroniques du V_2AsC	97
III.4.3.	Propriétés électroniques du Nb_2PC	100

III.4.4.	Propriétés électroniques du Nb ₂ AsC	102
Bibliographie		106
Conclusion Générale		109
Annexe A : Les bases de la DFT		
A.1.	L' <i>Hamiltonien</i> global d'un système physique	112
A.1.1.	Approximation apportée sur l' <i>Hamiltonien</i> global	113
A.1.1.1.	Approximation de <i>Born Oppenheimer</i>	113
A.1.1.2.	L'approximation de <i>Hartree</i>	114
A.1.1.3.	L'approximation de <i>Hartree-Fock</i>	117
A.2.	La théorie de la fonctionnelle de la densité (<i>DFT</i>)	119
A.2.1.	Méthode basée sur la DFT	119
A.2.2.	L'expression de la DFT	120
A.2.2.1.	Reformulation de l'énergie totale	121
A.2.2.2.	Théorème de <i>Hohenberg –Kohn</i>	121
A.2.2.3.	Equation de <i>Kohn –Sham</i>	122
Bibliographie		125
Annexe B : Liste des Travaux Scientifiques liés à ce Travail		126

Introduction

Générale

Le présent travail est le résultat de notre démarche dans la recherche scientifique sur les phases MAX. Pendant la préparation de mon mémoire de *Magister* sur les propriétés structurales et élastiques des phases M_2AlC ; avec $M = Ti, V, Cr, Nb$ et Ta , nos connaissances sur les propriétés physiques des phases MAX n'étaient pas très riches à cause du manque de travaux sur ces composés. Entre temps, nos connaissances se sont améliorées avec l'apparition de nouveaux travaux théoriques et expérimentaux sur les différentes propriétés physiques et chimiques de ces phases. Les résultats obtenus durant notre travail de *Magister* montrent des propriétés physiques intéressantes des composés étudiés, bonne stabilité à haute pression, une bonne dureté, en plus de la bonne corrélation de nos résultats avec les travaux expérimentaux et théoriques disponibles.

Les phases MAX sont des matériaux céramiques qui constituent une nouvelle classe de matériaux nanolamellaires, avec des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et celles des céramiques : très bonne conductivité électrique et thermique, excellente résistance aux chocs thermiques De plus, les phases MAX présentent la particularité de pouvoir former des solutions solides très étendues où les différents éléments M , A et X restent confinés sur leurs sites. Elles possèdent donc une certaine flexibilité permettant d'envisager une adaptation de leurs propriétés à des besoins spécifiques. Caractérisées par leur simple usinabilité, leur excellente résistance à l'oxydation et aux chocs thermique et leur bonne conductivité électrique et thermique, les phases MAX peuvent remplacer les céramiques traditionnelles et être utilisés dans des conditions extrêmes de température et de pression. En s'appuyant sur la diversité des propriétés physique des phases MAX, et leurs importantes applications ainsi que les résultats obtenus en *Magister*, nous avons pensé à élargir notre étude à d'autres phases qui sont toujours non explorées et à étudier leurs propriétés physiques. Notre choix est porté sur les phases suivantes: V_2PC , V_2AsC , Nb_2PC et Nb_2AsC .

Les résultats présentés dans ce travail sont issus du code de calcul nommé *CASTEP* « Cambridge Serial Total Energie Package ». Dans ce code, la théorie de la fonctionnelle de la densité est utilisée pour avoir l'énergie de l'état fondamentale. Pour réduire le nombre de variable liés à N corps, l'approximation des pseudopotentielles (*PP*) est introduite, les fonctions d'ondes électroniques sont générées à l'aide des ondes planes (*PW*).

Dans le premier chapitre nous avons présenté une synthèse des généralités et des applications des phases MAX ; leurs structure, composition chimique et leurs potentiels domaines d'applications.

Les approches de calcul mises en jeu dans ce travail font l'objet du deuxième chapitre ; le problème à N corps, l'équation de *Schrödinger*, la théorie de la fonctionnelle de la densité, la méthode des pseudopotentiels et des ondes planes. Le programme *GIBBS* utilisé pour le calcul des propriétés thermodynamiques est aussi présenté dans ce chapitre.

Les résultats obtenus durant la réalisation de cette thèse sont présentés dans le chapitre III. Il contient quatre parties consacrées respectivement à l'étude :

- ✓ Des propriétés structurales ; détermination des paramètres de maille a , c et V . La variation relative V/V_0 , a/a_0 et c/c_0 en fonction de la pression hydrostatique, la dureté des liaisons M–C et M–A à partir de leurs variation relative en fonction de la pression. De même que l'effet de la substitution des éléments M et A est discuté.
- ✓ Des propriétés élastiques ; le calcul des propriétés élastique a été démontré comme étant l'une des propriétés accessibles à partir de différents codes avec de bons résultats. Nous avons calculé les constantes élastiques C_{ij} pour les monocristaux V_2PC , V_2AsC , Nb_2PC et Nb_2AsC . Puis, en utilisant l'approximation de *Hill*, qui donne la moyenne arithmétique des valeurs obtenues par les deux approximations de *Voigt* et *Reuss*, nous avons calculé les modules d'élasticité pour la forme polycristalline. Le module de compression B , le module de cisaillement G , le module de *Young* E , les facteurs d'anisotropie (A_B et A_G) et le rapport de *Poisson* ν ont aussi été calculés. A partir des modules d'élasticité, nous avons calculé les vitesses des ondes longitudinales et transversales V_l et V_t , et la température de *Debye* θ_D .
- ✓ Des propriétés thermodynamiques ; le calcul des propriétés thermodynamiques est basé sur le modèle quasi harmonique de *Debye*. En utilisant les données $E-V$ comme données de départ, nous avons étudié l'effet de la température à différentes pressions (ou bien l'effet de la pression à différentes températures) sur le module de compression B , le volume V , le coefficient d'expansion

thermique α , les capacités calorifiques C_v et C_p et sur la température de Debye θ_D .

- ✓ Des propriétés électroniques ; la structure de bande (*BS*) des composés V_2PC , V_2AsC , Nb_2PC et Nb_2AsC est présentée, la contribution des différentes orbitales de chaque atome M, A et C à la structure de bande est étudiée à travers l'analyse des densités d'état totales (*TDOS*) et partielles (*PDOS*). Les différentes hybridations observées et les contours de charges électroniques sur le plan $(11\bar{2}0)$ ont permis de discuter la nature des liaisons présentes dans ces composés.

Le manuscrit est terminé par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats obtenus.

Chapitre I
Propriétés et
Applications
des Phases
MAX

Introduction

Les ternaires de carbone ou/et d'azote avec la formule chimique $M_{n+1}AX_n$ constituent une nouvelle famille de composés solides [1-6]; où le M : est un métal de transition, le A est un élément du groupe A du *Tableau périodique* (généralement **IIIA** et **IVA**), le X correspond au carbone ou bien à l'azote, l'indice n peut prendre les valeurs de 1 jusqu'à 6 [6]. Dans ce chapitre et en se basant sur les travaux scientifiques disponibles, on va résumer les propriétés des phases MAX et leurs prospectives domaines d'applications.

I. 1. Propriétés structurales

Les phases M_2AX ($n=1$) constituent la majorité des phases MAX, la plupart de ces composés sont découverts par *Nowotny* dans les années soixante [2]. Les phases MAX adaptent une symétrie hexagonale, avec le groupe d'espace $P6_3/mmc$ et Cr_2AlC comme prototype. Les positions atomiques sont comme suivants : l'élément X en $2a$ (0, 0, 0), le A en $2d$ ($1/3, 2/3, 3/4$) et le M en $4f$ ($1/3, 2/3, Z$), Z est le seul paramètre interne pour les composés M_2AX . La maille élémentaire contient 8 atomes, avec l'empilement suivant [2]: $A_X C_M B_A C_M A_X B_M C_A B_M$ le long de la direction $[0001]$, A, B et C représentent les positions atomiques, les indices sont liés au type d'atome dans le site, comme le montre la Fig.I.1. Les phases MAX ont une structure lamellaire, due aux blocs M_6X intercalés par les plans atomiques de l'élément A [1].

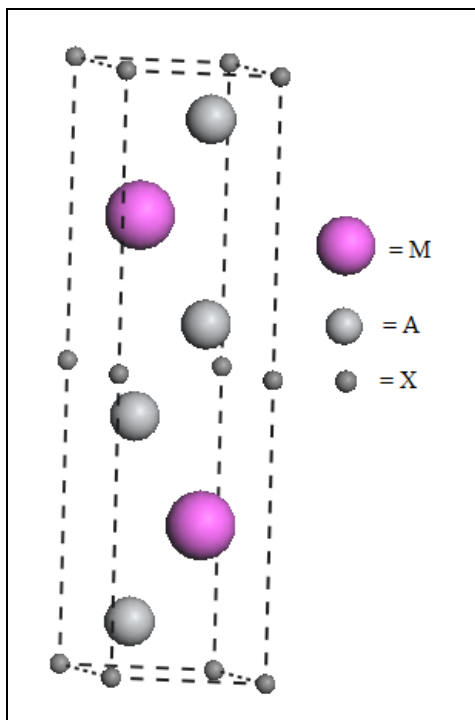


Figure (I.1): La maille élémentaire des phases : M_2AX .

Dans le Tab. I.1, nous avons présenté les paramètres de maille des phases MAX connus à nos jours, et quelques remarques sont tirées [1, 3, 7]:

- ❖ Une excellente corrélation entre le paramètre a des phases MAX est la distance M-M dans les composés binaires MX correspondants.
- ❖ La permutation de l'élément A montre l'existence d'une relation linéaire entre le paramètre c des phases MAX et la distance M-M.
- ❖ Une diminution des paramètres a et c lorsqu'on remplace le carbone par l'azote, cela peut être lié au rayon atomique qui est un peu plus large pour le carbone que l'azote.
- ❖ Une très bonne corrélation entre le rapport c/a et le nombre de couche constitué par les éléments M.
- ❖ L'occurrence des phases M_2AX diminue avec le remplissage des orbitales s et p de l'élément A.

Tableau (I.1) : Paramètres de maille des phases MAX, les phases non référées sont prises de [3].

IIB	IIA	IVA	VA	VIA
	Al Ti_2AlC ; 3.04, 13.60 V_2AlC ; 2.91, 13.19 Cr_2AlC ; 2.86, 12.80 Nb_2AlC ; 3.10, 13.80 Ta_2AlC ; 3.07, 13.80 Ti_2AlN ; 2.98, 13.61 Ti_3AlC_2 ; 3.07, 18.57 Ta_3AlC_2 [8]; 3.09, 19.15 Ta_4AlC_3 ; 3.08, 23.70 Ti_4AlN_3 ; 2.98, 23.37 Nb_4AlC_3 [9]; 3.12, 24.12, $\text{V}_4\text{AlC}_{2.69}$ [10]; 2.93, 22.71	Si Ti_3SiC_2 ; 3.06, 17.67 Ti_4SiC_3 [11]; 3.05, 22.67	P V_2PC ; 3.07, 10.91 Nb_2PC ; 3.28, 11.5	S Ti_2SC ; 3.21, 11.22 Zr_2SC ; 3.40, 12.13 $\text{Nb}_2\text{SC}_{0.4}$; 3.27, 11.4 Hf_2SC ; 3.36, 11.99
	Ga Ti_2GaC ; 3.07, 13.52, V_2GaC ; 2.93, 12.84 Cr_2GaC ; 2.88, 12.61 Nb_2GaC ; 3.13, 13.56 Mo_2GaC ; 3.01, 13.18 Ta_2GaC ; 3.10, 13.57	Ge Ti_2GeC ; 3.07, 12.93 V_2GeC ; 3.00, 12.25 Cr_2GeC ; 2.95, 12.08 Ti_3GeC_2 [13]; 3.08, 17.76 Ti_4GeC_3 [14];	As V_2AsC ; 3.11, 11.3 Nb_2AsC ; 3.31, 11.9	

	Ti₂GaN; 3.00, 13.3 Cr₂GaN; 2.87, 12.77 V₂GaN; 3.00, 13.3, Ti₄GaC₃^[12], 3.06, 3.44			
Cd Ti₂CdC ; 3.1, 14.41	In Sc₂InC; Ti₂InC; 3.13, 14.06 Zr₂InC; 3.34, 14.91 Nb₂InC; 3.17, 14.73, Hf₂InC; 3.30, 14.73 Ti₂InN; 3.27, 14.83 Zr₂InN; 3.27, 14.83	Sn Ti₂SnC; 3.16, 13.67 Zr₂SnC; 3.35, 14.57 Nb₂SnC; 3.24, 13.80 Hf₂SnC; 3.32, 14.38 Hf₂SnN; 3.31, 14.30 Ti₃SnC₂^[15]; 3.13, 18.65		
	Tl Ti₂TlC; 3.15, 13.98 Zr₂TlC; 3.36, 14.78 Hf₂TlC; 3.32, 14.62 Zr₂TlN; 3.30, 14.71	Pb Ti₂PbC; 3.20, 13.81 Zr₂PbC; 3.38, 14.66 Hf₂PbC; 3.55, 14.46		

Cinq phases M₃AX₂ ($n=2$) sont identifiées à nos jours, l'exception de ces phases est qu'elles sont basées seulement sur le carbone, voir Tab. I.1. La maille élémentaire est présentée dans la Fig. I.2, pour les structures α -M₃AX₂: il y a deux atomes M non équivalents ; M₁ en $2a$ (0, 0, 0) et M₂ en $4f'$ (1/3, 2/3, Z_{M2}), les éléments A sont localisés en $2b$ (0, 0, 1/4) et le X en $4f$ (1/3, 2/3, Z_X) [8]. Les éléments métalliques sont empilés selon l'ordre

suivant : *ABABACAC*, les atomes A (lettres gras) sont positionnés au milieu de la structure hexagonale, les atomes X occupent la position interstitielle entre les atomes du métal de transition [9]. Pour les structures β - M_3AX_2 : l'arrangement des atomes M et X est conservé, les atomes A sont situés en $2d$ ($1/3, 2/3, 1/4$) [16]. Cet arrangement conduit à des plans constitués par les octaèdres M_6X séparés par des plans monoatomiques constitués de l'élément A, le nombre de plans basés sur l'élément M égale à 6, qui est très proche au rapport c/a dans ces phases [1]. Le paramètre a subit une légère variation dans les phases M_3AX_2 si on le compare avec celui des M_2AX correspondantes. Des résultats expérimentaux montrent que les liaisons M_2-C sont plus longues que les liaisons M_1-C [9], cela est expliqué par la différence de l'environnement chimique pour les atomes M_1 et M_2 .

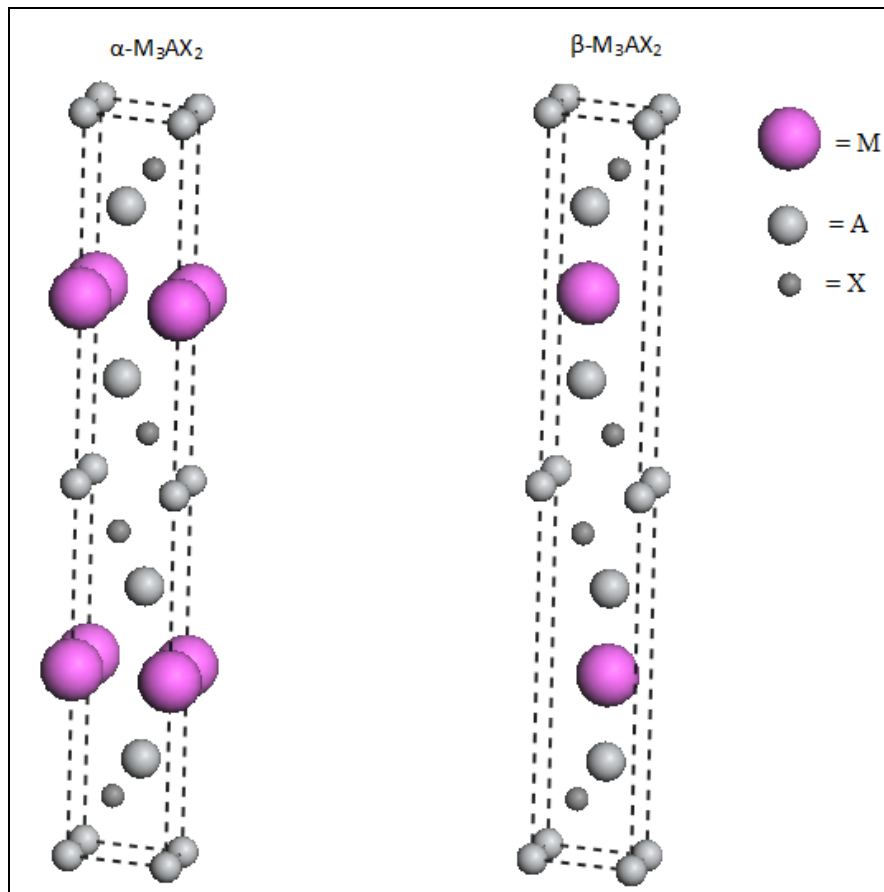


Figure (I.2): La maille élémentaire des phases : α - M_3AX_2 et β - M_3AX_2 .

Pour $n=3$, nous comptons six phases M_4AX_3 basées sur le carbone et une seule phase basée sur l'azote Ti_4AlN_3 , ces phases possèdent trois paramètres internes Z_{M1} , Z_{M2} et Z_{X1} ,

dont les positions atomiques sont : M_1 en $4f(1/3, 2/3, Z_{M1})$, M_2 en $4e(0, 0, Z_{M2})$, A en $2c(1/3, 2/3, 1/4)$, X_1 en $4f(2/3, 1/3, Z_{X1})$ et X_2 en $2a(0, 0, 0)$ [9]. Les éléments métalliques sont réarrangés comme suivant : $ABABACBCBC$ pour la structure α , et $ABABABABAB$ pour la structure β [10, 17] (voir Fig.I.3). Les atomes de carbone occupent les interstices des octaèdres M_6X [9]. De même que les phases M_2AX et M_3AX_2 , le rapport c/a pour les phases M_4AX_3 est très proche au nombre (≈ 8) des plans constitués par les éléments M [1].

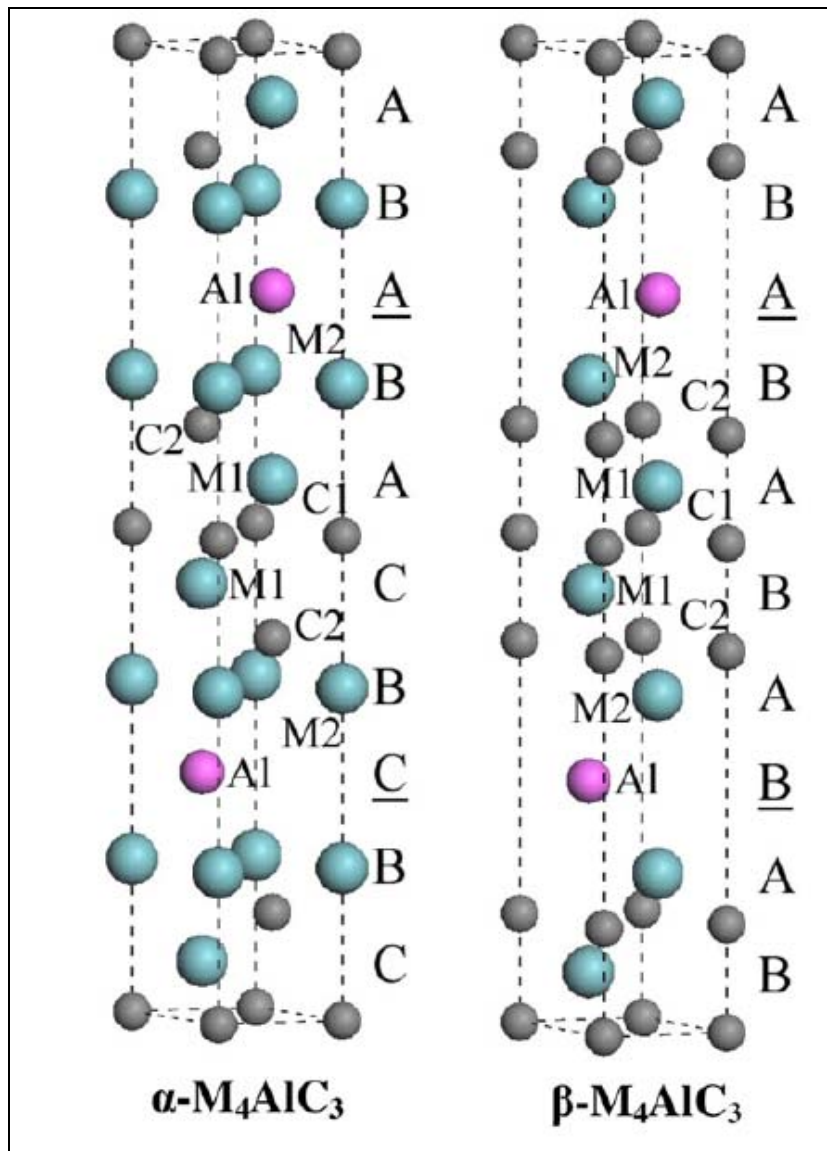


Figure (I.3): La maille élémentaire des phases : α - M_4AX_3 et β - M_4AX_3 [17].

I. 2. Propriétés élastiques et mécaniques

L'une des propriétés désavantageuses des céramiques traditionnelles est leur mauvaise usinabilité. Par contre les phases MAX se distinguent par leur très grande usinabilité. L'usinage de ces matériaux ne se fait pas avec déformation plastique préalable, comme le cas des métaux, mais par cassure et enlèvement de particules microscopiques en forme de paillettes [6]. 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 $5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, 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 [18]. A 1300°C , la réponse déformation-contrainte en compression, présente trois étapes, voir Fig. I.4, 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 [1, 3, 5, 6].

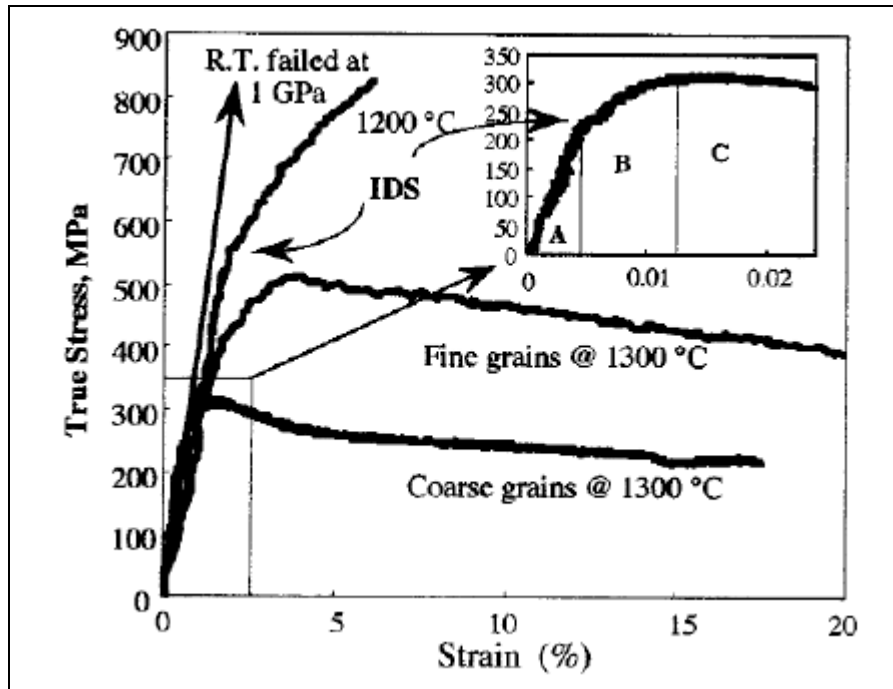


Figure (I.4) : Déformation-contrainte pour le Ti_3SiC_2 à $1300\text{ }^{\circ}C$, extraite de [18].

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 [6]. 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 [18].

I. 3. Propriétés électriques

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

$$\rho(T) = \rho_0(1 + \beta(T - T_{RT}))$$

avec ρ_0 est la résistivité à température ambiante (T_{RT}), β est le température-coefficient de la résistivité exprimé en (K^{-1}) [1, 3].

Les phases MAX sont de bons conducteurs de l'électricité, à l'exception de Ti_4AlN_3 qui présente la plus grande résistivité mesurée pour les MAX ($2.6\mu\Omega\text{m}$). 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 $0.07 (\mu\Omega\text{m})$ mesurée pour Hf_2PbC , et la plus grande $0.74 (\mu\Omega\text{m})$ 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 [19]. Les mesures basées sur l'effet *Hall*, l'effet *Seebeck* et la magnétorésistance, montrent que les phases MAX sont des conducteurs compensés, dont la conductivité électrique est assurée par les deux type de porteurs de charge (électrons n et trous p) [20]. En plus des bonnes propriétés électriques des phases MAX, certaines phases montrent le comportement d'un supraconducteur, $T_c = 7.8 \text{ K}$ pour le Nb_2SnC [21, 22].

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 [7, 23, 24].

I. 4. Propriétés thermiques

Les phases MAX sont de très bons conducteurs de la chaleur. La conductivité thermique est écrite sous la forme [3] : $K_{th} = K_e + K_{ph}$

K_e : La contribution des électrons à la conductivité thermique.

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

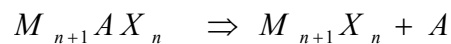
En se basant sur le type de porteurs de l'énergie, on tire les résultats suivants [3, 6, 18] :

- 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. 5. 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 [1] :



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 [1]. 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 $1400^\circ C$ jusqu'à la température ambiante. La température de décomposition des phases MAX varie de $850^\circ C$ pour Cr_2GaN à $2300^\circ C$ pour Ti_3SiC_2 [1]. 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 [3].

I. 6. 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 [6, 18]. Au dessus de $1200^\circ C$, 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 [25, 26], ce composé forme une couche protectrice d'alumine, Al_2O_3 , adhérente et résistante jusqu'à des températures de 1400 °C.

I.7. Domaines d'applications

Donnant de bonnes propriétés mécaniques à haute température les phases MAX trouvent leurs applications comme des composés utilisés à haute température [1, 6]:

- Composites pour des applications 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.5, présente quelques composantes fabriquées à partir des phases MAX commercialisée sous le nom **Maxthal**:

- (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.

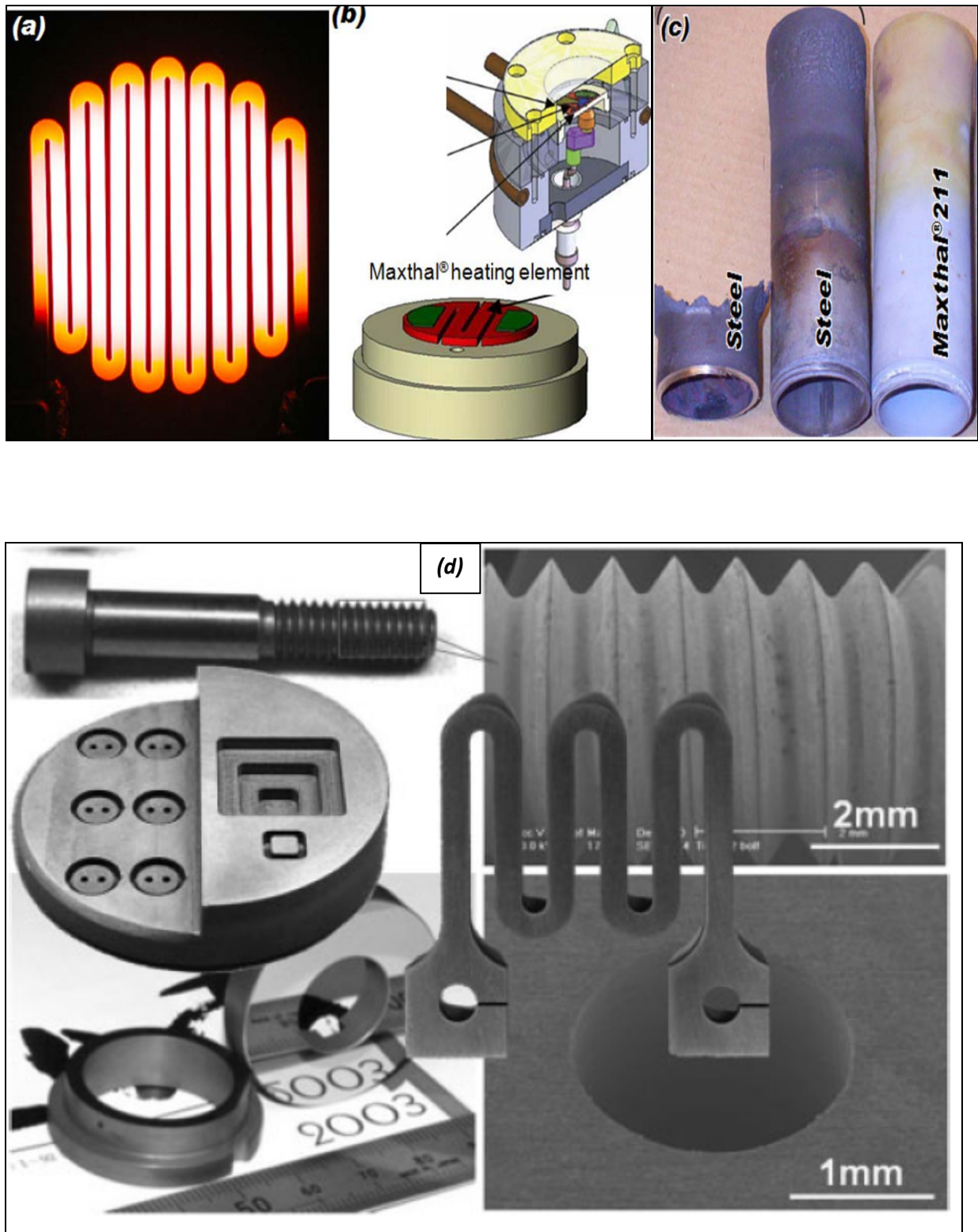


Figure (I.5) : Echantillons de phases MAX, et leurs prospectives applications à haute température [6].

Bibliographie

- [1] M. W. Barsoum, *Prog. Solid St. Chem.* 2000, 28, 201.
- [2] V. H. Nowotny, *Prog. Solid. St. Chem.* 1970, 2, 27.
- [3] M. W. Barsoum, *Physical Properties of the MAX Phases. Encyclopaedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 2006, pp 1-11.
- [4] T. El-Raghy, A. Zavaliangos, M. W. Barsoum, S. R. Kalidindini, *J. Am. Ceram. Soc.* 1997, 80, 513.
- [5] M. W. Barsoum, M. Radovic, *Mechanical Properties of the MAX Phases. Encyclopaedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 2004, pp1-16.
- [6] Z. M. Sun, *Intern. Mat. Rev.* 2011, 56.143.
- [7] G. Hug, *Phys. Rev. B.* 74, 2006, 184113.
- [8] J. Ade M. Etzkorn, H. Hillebrecht, *Inorg. Chem.* 2007, 46, 1410.
- [9] C. F. Hu, F. Z. Li, J. Zhang, J. M. Wang, J. Y. Wang, Y. C. Zhou, *Scr. Mater.* 2007, 57, 893.
- [10] J. Ade, M. Etzkorn, H. Hillebrecht, *Inorg. Chem.* 2007, 46, 7646.
- [11] M. Magnuson, M. Mattesini, O. Wilhelmsson, J. Emmerlich, Palmquist J. –P. Li, S., Ahuja R., Hultman L., Erikson O., Jansson U. *Phys. Rev. B.* 2006, 74, 205102.
- [12] J. Etzkorn, M. Ade, D. Kozott, M. Kleczek, H. Hillebrecht, *J. Solid State Chem.* 2009, 182, 995.
- [13] B. Manoun, H. Yang, S. K. Saxena, A. Ganguly, M. W. Barsoum, B. El Bali, Z. X. Liu, M. Lachkar, *J. Alloys Comp.* 2007, 433, 265.
- [14] H. Högborg, P. Eklund, J. Emmerlich, J. Birch, L. Hultman, *J. Mater. Res.* 2005, 20, 779.
- [15] S. Dubois, T. Cabioch, P. Chartier, V. Gauthier, M. Jaouen, *J. Am. Ceram. Soc.* 2007, 90, 2642.
- [16] C. M. Fang, R. Ahuja, O. Eriksson, *J. Appl. Phys.* 2007, 101, 013511.
- [17] J. Wang, J. Wang, Y. Zhou, Z. Lina, and C. Hu, *Scripta Materialia* 2008, 58, 1043.
- [18] 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.
- [19] B. S. Mitchell, 'An introduction to materials engineering and science for chemical and materials engineers', 2004. John Wiley & Sons, New Jersey.

- [20] T. Scabarozzi, A. Ganguly, J. D. Hettinger, S. E. Lofland, S. Amini, P. Finkel, 2008, *J Appl Phys*, 104, 73713.
- [21] A. D. Bortolozo, 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.
- [22] A. Jefferson da Silva Machado and A. D. Bortolozo, *Superconductivity in the M_2AX Nanolaminates Compounds*. In: *MAX phases: Microstructure, Properties and Applications*, Editors: It-Men (Jim) Low and Yanchun Zhou. Nova science Pub.2012.
- [23] Y. Medkour, A. Roumili and D. Maouche, *Structural and Electronic Properties of MAX phases*. In: *MAX phases: Microstructure, Properties and Applications*, Editors: It-Men (Jim) Low and Yanchun Zhou. Nova science Pub. (2012).
- [24] J. Y. Wang, Y. C. Zhou, 2009, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 39, 415.
- [25] V. D. Jovic, B. M. Jovic, S. Gupta, T. El-Raghy, and M.W. Barsoum. 2006. *Corrosion Science* 48. 4274.
- [26] T. El-Raghy, M. W. Barsoum, A. Zavaliangos, S. Lalidinidi, 1999, *J. Amer. Cer. Soc.*, 82. 2855.

Chapitre II
Approches de
Calcul

Introduction

Dans les modélisations *ab initio*, toutes les forces agissant au sein du système sont décrites comme résultant des interactions coulombiennes entre charges ponctuelles, électrons ou noyaux atomiques ; les électrons n'étant correctement décrits qu'à l'échelle quantique, la modélisation *ab initio* repose sur les premiers principes de la physique quantique, tels que déterminés (dans notre cas) par l'équation de *Schrödinger*. L'objectif est de résoudre cette équation dans des systèmes contenant un grand nombre d'électrons, cas pour lesquels il n'existe pas de solution analytique. La modélisation *ab initio* recouvre une large catégorie de modèles différents : *Hartree-Fock*, DFT, interaction de configuration, *Monte-Carlo* quantique [1]. La modélisation *ab initio* basée sur la DFT est actuellement un domaine en plein essor. Ceci est dû aux succès que ce modèle a pu rencontrer dans la description de systèmes aussi variés que des gaz, des liquides, des molécules et des solides.

II.1. Les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité¹

II.1.1. Les approximations apportées sur l'équation de Schrödinger

Considérons un système constitué de particules pouvant être des noyaux ou des électrons. En mécanique quantique, les propriétés observables (positions, vitesses, énergie, moments cinétiques, etc.) d'un tel système sont toutes calculables à partir d'une entité mathématique appelée fonction d'onde, notée Ψ et aussi appelée l'état quantique du système. L'énergie E de ce système est composée de l'énergie cinétique des particules le composant et de la somme des énergies d'interaction entre toutes ces particules. Lorsque le système est isolé, cette énergie est constante et on dit que le système est dans un état stationnaire. L'équation de *Schrödinger* indépendante du temps (II-1) permet de calculer les états

¹ On donne ici une brève description, dans l'annexe A nous présentons une description complète des approximations apportés sur l'Hamiltonien et la DFT.

stationnaires et les énergies de ces états. Il a été montré que parmi les solutions de cette équation, il existe une énergie minimale, à laquelle est associé l'état fondamental [1].

$$H.\Psi = E.\Psi \quad (II-1)$$

Parce que le noyau est beaucoup plus lourd que les électrons, on peut faire l'approximation dite de *Born-Oppenheimer* [2]. Elle revient à dire que l'état quantique des électrons s'ajuste instantanément à la position des noyaux. L'expression de la fonction d'onde globale du système Ψ est alors simplifiée et s'exprime comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les électrons Ψ_e et d'une fonction d'onde décrivant les noyaux Ψ_n :

$$\Psi = \Psi_e . \Psi_n \quad (II-2)$$

On considère de plus que l'extension spatiale de la fonction d'onde des noyaux est suffisamment faible pour que les noyaux soient ponctuels. Puisqu'on ne s'intéresse pas à l'état quantique interne des noyaux, ils n'interviennent dans la détermination de l'état du système qu'à travers leurs positions. La fonction d'onde Ψ_e décrivant l'état électronique du système est alors déterminée par l'équation (II-1) dans laquelle la configuration des noyaux (l'ensemble des positions de tous les noyaux du système) intervient comme paramètre.

Un état électronique fondamental est une solution de (II-1) associée à l'énergie minimale pour une configuration des noyaux donnée. Dès que l'état électronique est connu, la mécanique quantique permet d'en déduire les forces résultantes qui s'appliquent sur les noyaux. Un état fondamental du système correspond à une configuration des noyaux pour laquelle ces forces résultantes sont toutes nulles et à un état électronique fondamental pour cette configuration des noyaux [1].

II.1.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La densité électronique (ou nombre d'électrons par unité de volume) en un point de l'espace $\mathbf{r} = (x,y,z)$ et notée $\rho(\mathbf{r})$ est égale à $|\Psi_e|^2$, carré du module de la fonction d'onde en ce point. En 1964, *Hohenberg et Kohn* [3] ont montré que pour un système dans son état fondamental, il existe une relation bi-univoque entre la densité électronique ρ et le potentiel

extérieur, comme celui imposé par les noyaux sur les électrons. Dans cette théorie, l'énergie de l'état fondamental prévue par l'équation de *Schrödinger* est une fonctionnelle de la densité électronique [4] (c'est-à-dire une fonction dont les variables, sont les valeurs de la densité en tous les points de l'espace), d'où son nom : théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). En 1965, *Kohn et Sham* [5] ont proposé une approximation de cette fonctionnelle, permettant l'application à des cas pratiques. La méthode *Kohn-Sham* faite appel à des pseudo-fonctions d'ondes monoélectroniques φ (usuellement appelés orbitales de *Kohn-Sham*) dont la somme des densités est égale à la densité électronique [6] :

$$\rho(r) = \sum_i |\varphi_i(r)|^2 \quad (II-3)$$

La somme étant faite sur tous les électrons du système. Dans cette approximation, la fonctionnelle de la densité est composée de plusieurs contributions, qui sont détaillées dans l'annexe A#; la partie dite fonctionnelle d'échange-corrélation (F_{XC}) regroupe toutes les contributions dont l'expression exacte est inconnue. Comme F_{XC} ne représente qu'une faible proportion de l'énergie totale du système, il suffit de disposer d'une approximation relativement sommaire de F_{XC} pour avoir une bonne approximation de l'énergie totale.

La résolution d'un problème de DFT consiste à rechercher la densité électronique $\rho(x,y,z)$ qui minimise la fonctionnelle d'énergie totale $E[\rho]$. Le principal intérêt de la DFT réside dans la diminution considérable du nombre de variables dans le problème à résoudre par rapport au problème initial représenté par l'équation (II-1) : l'état fondamental électronique et son énergie sont entièrement déterminés par une fonction de trois variables (la densité $\rho(x,y,z)$) alors que dans le formalisme de *Schrödinger* de l'équation (II-1) la fonction d'onde inconnue dépend de $3N_e$ variables, où N_e est le nombre d'électrons du système.

II.1.3. Les fonctionnelles d'échange et de corrélation (F_{XC})

Cette fonctionnelle est une somme de deux parties distinctes. Ce qu'on appelle interaction d'**échange** est un effet quantique lié au principe de Pauli d'indiscernabilité des électrons ; l'énergie d'un système calculée en tenant compte de la possibilité de permutation de tous les électrons du système est plus basse que si l'on n'en tient pas compte et la différence entre les deux solutions est appelée énergie d'échange. La **corrélation** est liée à la

notion d'indépendance entre particules [1, 6]. Si on considère un système de deux particules a et b , la corrélation est la différence entre la fonction d'onde globale $\Psi(a,b)$, qui en décrit l'état exact, et le produit $\Psi(a)\Psi(b)$ des deux fonctions d'ondes monoparticulaires, qui ne décrit de façon exacte l'état des deux particules que si elles sont indépendantes. A la différence entre ces deux fonctions d'ondes du système complet correspond, via l'équation de Schrödinger, une différence d'énergie appelée énergie de corrélation. Lorsqu'il s'agit de particules chargées entre lesquelles s'exerce l'interaction électrostatique, comme les électrons, les particules ne sont jamais indépendantes et l'énergie de corrélation n'est jamais nulle [7].

De nombreuses formulations de la F_{XC} ont été proposées au cours du temps. Elles sont généralement basées sur les propriétés du gaz d'électrons libres et s'appuient pour la plupart sur une fonctionnelle intermédiaire appelée densité d'énergie d'échange-corrélation ε_{xc} , qui est définie en chaque point de l'espace et dont l'intégrale sur tout l'espace est égale à l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} de l'ensemble du système [1, 6] :

$$E_{XC} = \int \varepsilon_{XC}(\mathbf{r}).dV \quad (II-4)$$

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange-corrélation est l'Approximation de la **D**ensité **L**ocale, ou LDA. Cette approximation fait l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange et corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent. Le gaz d'électrons est pris de la même densité que la densité au point calculé [8]. La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable. Cependant, elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [1, 6].

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. L'Approximation du **G**radient **G**énéralisé (GGA) permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient [9]. Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA surcorrigé parfois la LDA [1, 6].

Il existe enfin des fonctionnelles *hybrides*, qui mélange dans la partie d'échange de la fonctionnelle des proportions variables d'échange provenant de la théorie *Hartree-Fock* (et appelé *échange exact*) et d'échange DFT. C'est ainsi le cas de la F_{XC} notée B3LYP [10].

Malgré les bons résultats sur lesquels s'est construit le succès de la DFT au cours des cinquante dernières années, il est impossible d'estimer de manière purement théorique l'erreur commise en faisant les approximations des F_{XC} . Une évaluation de cette erreur est donnée par le grand nombre de cas où cette théorie a été utilisée et comparée à l'expérience [1, 6, 11-13].

II.2. Le théorème de Bloch et la base d'ondes planes

II.2.1. Le théorème de Bloch

La description des réseaux cristallins est basée sur l'hypothèse que les atomes adoptent leurs positions d'équilibre et forment une structure qui se répète périodiquement dans les trois directions de l'espace et d'une façon infinie [14]. En termes mathématiques, si l'on appelle $V(\vec{r})$ le potentiel externe agissant sur les électrons d'un tel système, cette définition d'un réseau cristallin impose :

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}) \quad (II-5)$$

Où $\vec{R}$ est un vecteur de translation du réseau direct correspondant à une combinaison linéaire entière des trois vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions de l'espace : $\vec{R} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3$

En conséquence, l'*Hamiltonien* électronique total et toutes les quantités physiques décrivant le système périodique sont également caractérisés par l'invariance translationnelle du réseau dans la mesure où l'opérateur *Hamiltonien* commute avec les opérateurs qui génèrent des translations à travers les points du réseau [14].

Toute fonction propre peut de ce fait être écrite comme le produit d'une fonction $U_{\vec{G}}(\vec{r})$ qui possède la périodicité du réseau par une onde plane $e^{i\vec{G}\vec{r}}$, avec $\vec{G}$ tout vecteur dans l'espace réciproque.

$$\Psi(\vec{r}) = U_{\vec{G}}(\vec{r})e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (II-6)$$

Etant donné qu'il existe un nombre infini de vecteurs dans l'espace réciproque, l'*Hamiltonien* d'un tel système est par conséquent caractérisé par un nombre infini de vecteurs propres.

Cette propriété d'invariance par symétrie de translation a été décrite d'une façon plus avantageuse dans le théorème de *Bloch* qui stipule que [15] : *toute fonction d'onde monoélectronique d'un réseau cristallin $\Psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ peut être exprimée comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ par une fonction de même périodicité que le potentiel périodique $U_{\vec{k}}^n(\vec{r})$*

$$\Psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} U_{\vec{k}}^n(\vec{r}) \quad (II-7)$$

$$U_{\vec{k}}^n(\vec{r} + \vec{R}) = U_{\vec{k}}^n(\vec{r}) \quad (II-8)$$

Où $\vec{k}$ représente un vecteur d'onde de la première zone de *Brillouin* du réseau réciproque du cristal et n correspond à l'indice de bande.

La base d'ondes planes est complète et orthonormée, de ce fait toute fonction continue normalisable peut être développée sur une base d'ondes planes. La fonction périodique $U_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ peut par conséquent être décomposée sur une base discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde appartiennent au réseau réciproque :

$$U_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sqrt{\Omega} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}}^{n,\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (II-9)$$

Où $\vec{k}$ et Ω représentent respectivement un vecteur du réseau réciproque et le volume de la cellule de simulation.

Le développement de $\Psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ dans la même base est ainsi :

$$\Psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sqrt{\Omega} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}}^{n,\vec{G}} e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}} \quad (II-10)$$

A partir de cette équation, les seules inconnues restant à déterminer sont les coefficients $C_{\vec{k}}^{n,\vec{k}}$. Le théorème de *Bloch* permet ainsi de transformer le problème consistant à résoudre un nombre infini d'équations mono-électroniques en celui de la résolution d'un nombre fini d'équations mono-électroniques pour un nombre infini de points k dans un volume fini (zone de *Brillouin*). Afin de réaliser une interpolation optimale, des méthodes permettant de réaliser l'échantillonnage discret de l'espace des points k ont été développées [16] (e.g. échantillonnage de type *Monkhorst*).

II.2.2. La base d'ondes planes

Les bases d'ondes planes, associées à des conditions aux limites périodiques, sont relativement adaptées à l'étude des solides dans la mesure où elles satisfont par construction le théorème de *Bloch* [1]. Comme indiqué dans le paragraphe précédent, la décomposition en ondes planes des fonctions d'ondes $\Psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ consiste à exprimer ces fonctions d'onde à l'aide de séries de Fourier :

$$\Psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sqrt{\Omega} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}}^{n,\vec{G}} e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (II-11)$$

avec $n=1, \dots, N_e$.

où $\vec{G}$ et $\vec{k}$ représentent respectivement un vecteur du réseau réciproque et un vecteur d'onde de l'espace réciproque appartenant à la première zone de *Brillouin*.

En théorie, la base d'ondes planes employée devrait être infinie. Toutefois, en pratique la base utilisée est finie. Le nombre d'ondes planes, N_{pw} , peut en principe être obtenu à partir du nombre de vecteurs $\vec{G}$ et $\vec{k}$. En pratique, il est défini à partir d'une énergie de coupure (ou *cut-off*), E_{cut} , qui représente un critère d'arrêt correspondant à une minimisation de l'erreur commise au niveau de l'énergie cinétique [1] :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} \left| \vec{k} + \vec{G} \right|^2 \leq E_{cut} \quad (II-12)$$

Qui impose l'expression suivante pour le nombre d'ondes planes, N_{pw} :

$$N_{pw} \approx N_k \times \frac{\Omega E_{cut}^{3/2}}{2\pi^2} \quad (II-13)$$

où N_k est le nombre de vecteurs $\vec{k}$ à l'aide desquels la zone de *Brillouin* est échantillonnée et Ω est le volume de la cellule de simulation. La base utilisée comportera ainsi d'autant plus d'ondes planes que l'énergie de coupure sera élevée. Le calcul sera alors d'autant plus précis mais le temps de calcul sera également d'autant plus important.

Une façon alternative de limiter le nombre d'ondes planes consiste à utiliser la valeur G_{max} en imposant la condition $G < G_{max}$ à l'ensemble du jeu de vecteurs $\vec{k}$ c-à-dire ; sphère de rayon G_{max} centrée sur l'origine du réseau réciproque ; tous les vecteurs du réseau réciproque qui se situent dans cette sphère sont inclus dans la base [1].

II.3. La méthode des pseudopotentiels

Les bases d'ondes planes utilisent la même résolution dans chaque région de l'espace de sorte que pour décrire à la fois les cœurs ioniques (*i.e.* le noyau entouré du nuage électronique le plus interne) et les états électroniques partiellement localisés autour d'eux, le nombre de vecteurs $\vec{k}$ nécessaires serait relativement prohibitif pour mener à bien la résolution des équations de *Kohn-Sham*.

Une façon de contourner cette difficulté consiste à utiliser la méthode des pseudopotentiels [1,17]. Cette méthode repose sur l'hypothèse que les propriétés physiques et chimiques d'un système sont essentiellement gouvernées par les électrons de valence (les électrons les plus externes) tandis que les cœurs ioniques peuvent être considérés comme étant « gelés » dans leurs configurations atomiques. La méthode des pseudopotentiels consiste ainsi à ne traiter explicitement que les électrons de valence, qui se déplacent alors dans un potentiel externe effectif produit par ces cœurs ioniques inertes appelé pseudopotentiel [17]. Ce pseudopotentiel tente de reproduire l'interaction générée par le vrai potentiel sur les électrons de valence sans inclure explicitement dans le calcul les électrons de cœur.

Les fonctions d'onde relativement oscillantes dans la région de cœur (Fig. II.1), résultant de la contrainte d'orthogonalité avec les états de cœur (principe de répulsion de

Pauli) et qui seraient relativement difficiles à décrire à partir d'une base d'ondes planes (nombre de vecteurs $\vec{k}$ très élevé), sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde qui sont dépourvues de nœuds dans la région du cœur (Fig. II.1). Le pseudopotentiel est de ce fait construit de manière à ce que les caractéristiques de déphasage qu'il produit sur les pseudo-fonctions d'onde soient identiques à celles résultant de l'action du cœur ionique sur les vraies fonctions d'onde de valence, tout en générant des pseudo-fonctions d'onde dépourvues d'oscillations dans la région du cœur ionique. Au delà de cette région du cœur ionique, délimitée par R_c (Fig. II.1), les pseudo-fonctions d'onde doivent être identiques aux fonctions d'onde de valence vraies, qui sont également appelées, par référence à ce modèle de pseudopotentiel, fonctions d'onde de valence « tous électrons ». Ces pseudo-fonctions d'onde sont plus lisses ou « douces » que les vraies fonctions d'onde et elles peuvent de ce fait être représentées correctement en utilisant un nombre de vecteurs $\vec{k}$ très inférieur à celui nécessité dans le traitement des vraies fonctions d'onde. On dit également que le potentiel très « dur » du cœur ionique est remplacé par un pseudo-potentiel plus « doux » [1, 6, 15].

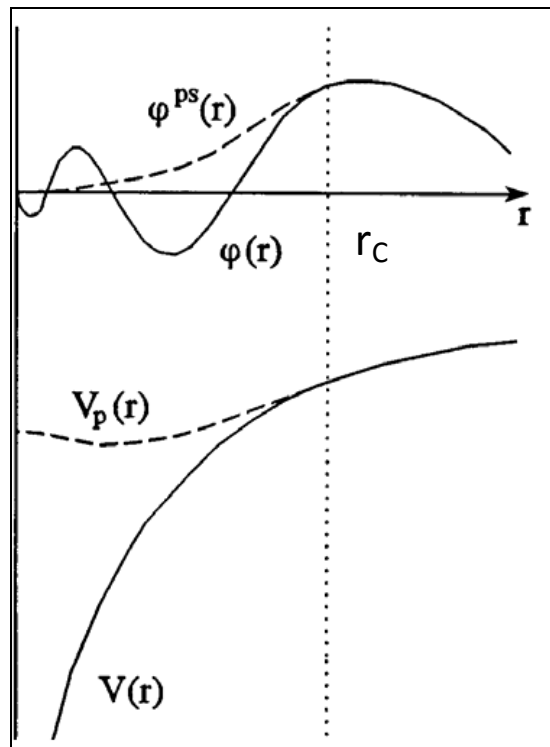


Figure (II.1) : Transformation du potentiel et fonction d'ondes en pseudopotentiel et pseudofonction respectivement, Extraite de [17].

Si le pseudopotentiel est ajusté de telle manière que la charge intégrée dans la région de cœur ionique correspondant à la pseudofonction d'onde, soit égale à la charge intégrée associée à la vraie fonction d'onde, le pseudopotentiel est dit à norme conservée [18,19]. Ainsi, bien que la méthode pseudopotentielle simplifie fortement la description des électrons de valence, l'utilisation de pseudopotentiels à norme conservée permet de garantir une considération correcte de cette couche électronique externe. De tels pseudopotentiels sont par ailleurs fortement transférables, c'est-à-dire qu'ils peuvent être utilisés pour prédire les propriétés chimiques d'un atome dans une large gamme de situations (surface, adsorbat) [15].

L'utilisation des pseudopotentiels à norme conservée est très coûteuse dans le cas des métaux de transition ou des terres rares. Ces atomes possèdent des orbitales localisées et nécessitent un nombre d'ondes planes important. Il est alors nécessaire de faire appel à des pseudopotentiels ne conservant pas la norme. Ces pseudopotentiels sont caractérisés par des pseudofonctions d'onde arbitrairement lisses dans les régions du cœur, pseudopotentiels de *Vanderbilt* [20] également appelés pseudopotentiels « ultrasoft ».

L'utilisation des pseudopotentiels permet de diminuer fortement le nombre d'ondes planes nécessaires pour traiter un système périodique. En revanche, dans certains cas, il peut être souhaitable de considérer l'intégralité des électrons contenus dans le système. Dans ce cas, cette méthodologie n'est plus adaptée et il faut alors recourir à une méthode « full potential », tenant compte explicitement de tous les électrons du système (pour l'étude d'excitations des états de cœur). Une des procédures les plus performantes pour effectuer de tels calculs correspond à la méthode LAPW (**L**inearized **A**ugmented **P**lane **W**ave) [1].

Les méthodes habituelles de génération des pseudopotentiels déterminent premièrement les états électroniques propres d'un atome. On utilise l'équation de Schrödinger :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta + V(r) \right\} \psi_l(r) = \varepsilon_l \psi_l(r) \quad (II-14)$$

Avec :

$\psi_l(r)$ La fonction d'onde électronique liée au moment angulaire l .

La méthode de génération d'un pseudopotentiel atomique est décrite ci dessous ;

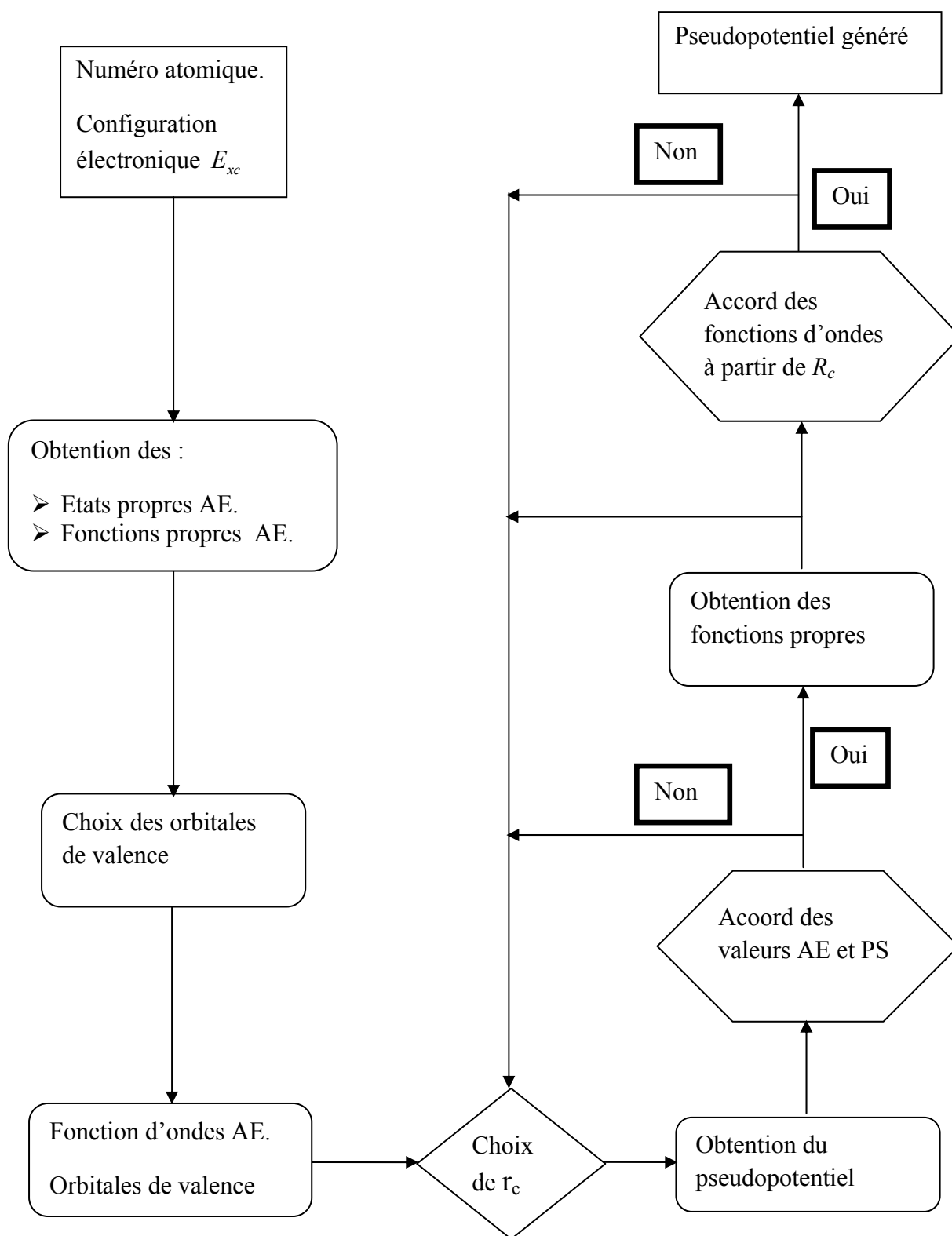


Figure (II.2) : Méthode de génération d'un pseudopotentiel.

Construite à partir de [17].

Les méthodes de génération des pseudopotentiels sont appelées à satisfaire les conditions suivantes [1, 17] :

- La densité produite par la pseudofonction doit être la même que celle produite par la fonction d'onde atomique.
- Les états propres électroniques trouvés par les pseudofonctions doivent être les mêmes que ceux trouvés par les fonctions d'ondes atomiques.
- Les pseudofonctions doivent être non oscillatoires et continues au point r_c , aussi bien que leurs première et deuxième dérivées.

Il y a plusieurs chemins dans lesquels ces conditions peuvent être satisfaites c'est-à-dire : on peut arriver à un pseudopotentiel non unique.

II.4. Résolution des équations de Kohn- Sham :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right\} \phi_i^{KS}(r) = \varepsilon_i \phi_i^{KS}(r) \quad (II-15)$$

L'équation de Kohn- Sham (II-15) ou bien (A-34), équivalente à une équation de *Schrödinger* à un électron, pour un potentiel effectif $V_{eff}(r)$ peut être déterminée de façon autocohérente. A partir d'une densité $\rho^{in}(r)$ on calcule V_H et V_{xc} pour une approximation choisie. Les états propres vont générer une densité de charge $\rho^{out}(r)$ différente de $\rho^{in}(r)$, une nouvelle matrice *Hamiltonien* doit être construite et les états propres correspondants sont calculés. La nouvelle densité d'entrée définie à partir de l'étape, i , est alors introduite dans un second cycle auto-cohérent. Ce processus est répété de façon itérative jusqu'à ce que le critère de convergence (la différence entre $\rho^{in}(r)$ et $\rho^{out}(r)$) fixé initialement soit atteint. La précision d'un calcul est d'autant plus importante que le critère de convergence est faible. Lorsque la convergence est atteinte, l'énergie de l'état fondamental du système considéré est connue, voir Fig. II.3.

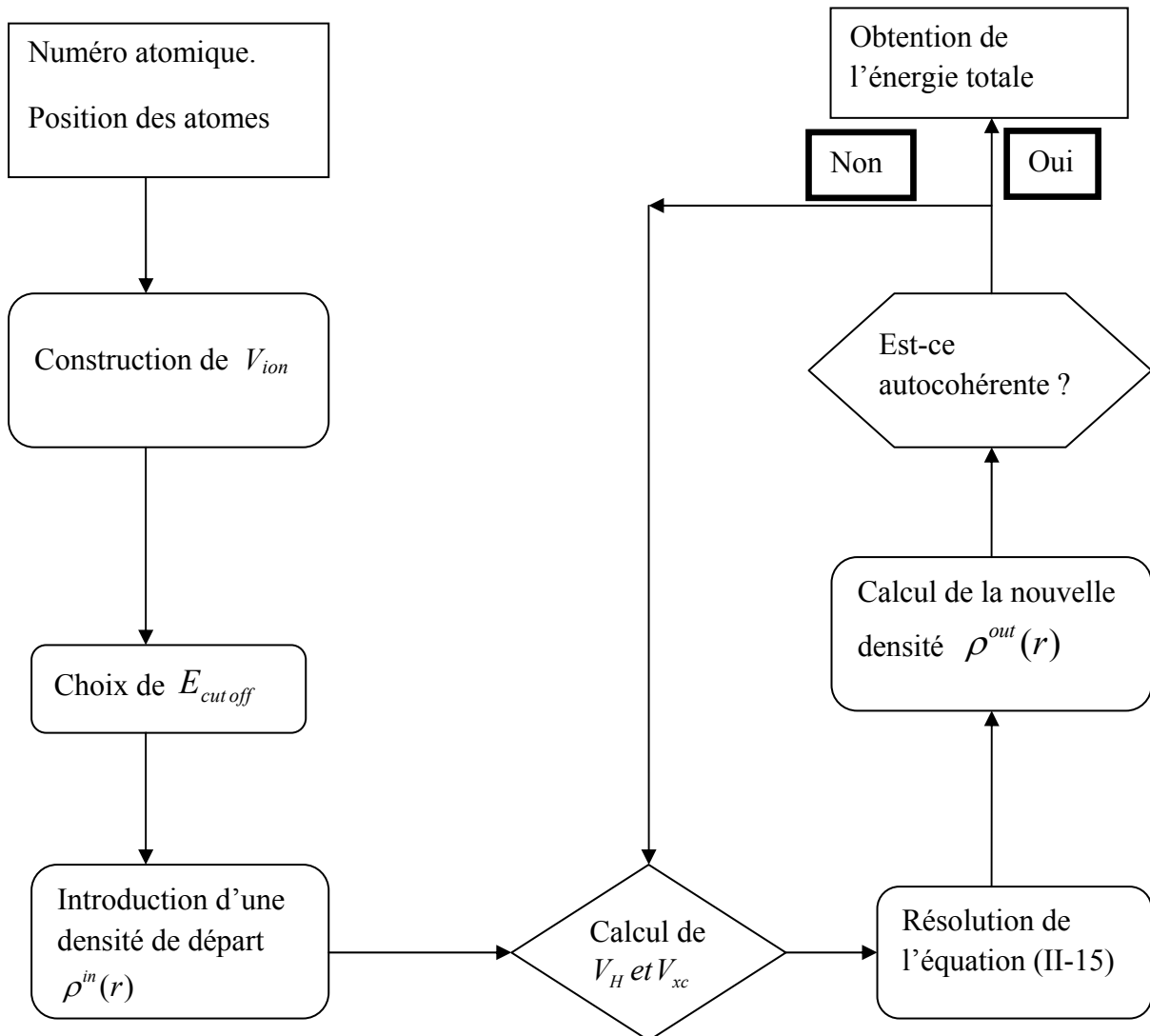


Figure (II.3) : Procédure de calcul de l'énergie totale par la méthode des ondes planes et du pseudopotentiel (PW-PP). Construite à partir de [17].

II.5. Détails de calculs

II.5.1. Code de calcul

CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) est un logiciel commercialisé par Accelrys. Il a été largement décrit dans la littérature [17, 21, 22] aussi nous ne présenterons ici que ses principales caractéristiques. Il s'agit d'un code de calcul qui utilise des conditions périodiques, des supermailles, une intégration sur la zone de Brillouin (*ZB*), une base d'ondes planes et des pseudopotentiels pour calculer l'énergie totale d'un système. Dans *CASTEP*, seules les orbitales de *Kohn-Sham* dont le vecteur k appartient à la partie irréductible de la *ZB* sont calculées, car la densité électronique peut être construite uniquement à partir de ces états. L'utilisation de la symétrie permet de réduire de manière importante le temps de calcul. Afin de trouver l'état fondamental électronique du système étudié, deux algorithmes *SCF* sont disponibles : Density Mixing [23] noté *DM*, et *EDFT* [24]. Bien que l'algorithme *DM* soit généralement plus rapide, ce n'est pas un algorithme variationnel et, de ce fait, il peut être sujet à des instabilités de convergence. L'algorithme *EDFT* est variationnel mais est généralement plus lent, en particulier en présence de bandes vides. Le choix de l'un ou de l'autre algorithme est gouverné par les difficultés de convergence de *CASTEP* pour un système donné. Les optimisations de géométrie sont effectuées dans *CASTEP* à l'aide d'un algorithme *BFGS* (Broyden- Fletcher- Goldfarb- Shanno) [25]. La convergence est définie par des critères portant simultanément sur le module des forces ($0.05 \text{ eV/\AA}$), des contraintes (0.1 GPa) et la dérivée de l'énergie totale ($2.0 \times 10^{-5} \text{ eV/atome}$). Nous avons sélectionné l'expression de *Perdew et al.* (*PW91*) de la F_{xc} [26], qui inclut une correction de gradient généralisé (GGA).

II.5.2. Convergence en cut-off et en échantillonnage en point k

Les critères de convergence en cut-off et en points k de la maille primitive des phases étudiés seront utilisés dans tous les calculs. La Fig. II.4 présente la convergence de l'énergie en fonction du cut-off pour la maille primitive, l'énergie atteint une asymptote dès

350 eV. Ce comportement de $E_{cut-off}$ est caractéristique des pseudopotentiels ultradoux en comparaisons avec celui à norme conservée.

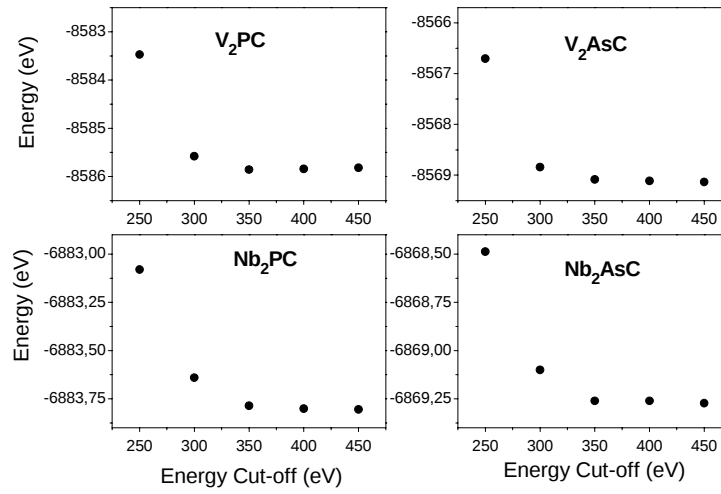


Figure (II.4) : Test de convergence en fonction de $E_{cut-off}$ pour les phases étudiées.

La Fig. II.5 présente la convergence d'énergie en fonction du nombre de points k . On constate des oscillations de l'énergie autour d'une valeur moyenne. De ce fait, nous avons choisis un échantillonnage de $9 \times 9 \times 2$ durant notre étude.

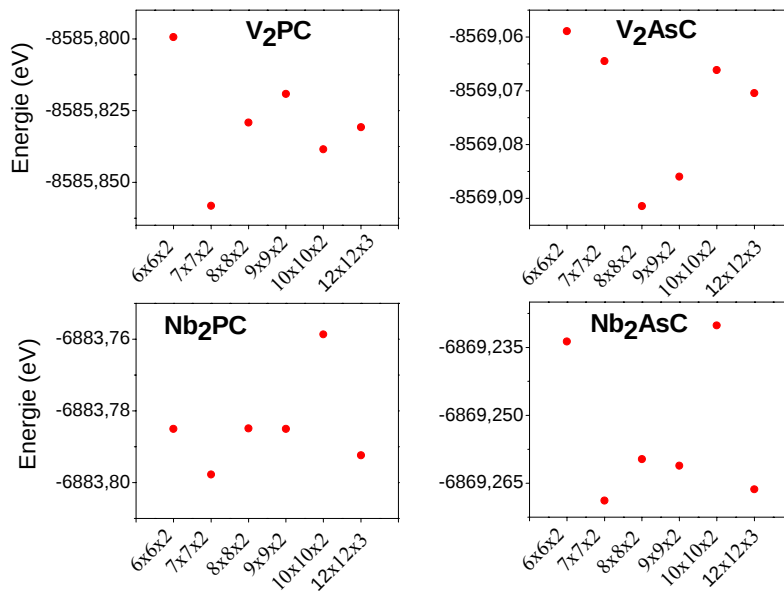


Figure (II.5) : Test de convergence en fonction du nombre de points k pour l'énergie 350 eV des phases étudiées.

II.5.3. Optimisation de géométrie

Les forces s'exerçant sur les noyaux (et, le cas échéant, les contraintes et donc la pression hydrostatique s'exerçant sur la maille) peuvent être calculées, lorsque Ψ_e est connue, à l'aide du théorème de *Hellmann-Feynman* [7, 27]. Cela ouvre la possibilité de rechercher la position d'équilibre des noyaux (ainsi que les paramètres de maille d'équilibre), c'est-à-dire la configuration des noyaux pour laquelle toutes les forces et les contraintes sont nulles. Cette configuration d'équilibre est également celle qui minimise l'énergie totale du système. Une telle procédure est appelée optimisation de géométrie et est réalisée de manière autocohérente (les calculs s'arrêtent dès que la variation d'énergie est inférieure à $5 \times 10^{-7} \text{ eV/atome}$), à partir de la configuration choisie par l'utilisateur pour initialiser le calcul. Cette procédure est indispensable pour accéder à une structure moléculaire ou cristalline et à une énergie qui soient comparables aux valeurs expérimentales. De plus, même si la structure choisie pour l'initialisation est proche de la structure expérimentale, une optimisation de géométrie précise est un préalable indispensable au calcul des propriétés vibrationnelles d'un système [22]. Dans le cas de systèmes périodiques, le volume d'équilibre de la maille peut être calculé pour une pression hydrostatique imposée non nulle, ce qui permet de déterminer un point de l'équation d'état (*EOS*) du système. Cette méthode permet d'obtenir des résultats comparables à l'expérience.

II.5.4. Calcul des constantes élastiques C_{ij}

Dans la région proche de la position d'équilibre des atomes, on peut considérer l'énergie du solide comme une fonction quadratique des paramètres du solide [28]. Lorsqu'on exerce une contrainte sur le cristal, celui-ci se déforme, modifiant les paramètres qui le décrivent. Ce sont les déformations homogènes du cristal. Dans la région proche de l'équilibre, le développement quadratique de l'énergie permet d'exprimer une relation linéaire entre la contrainte et la déformation : c'est la loi de *Hooke* [28, 29]. Cette relation est définie grâce aux constantes élastiques.

Pour les cristaux de symétrie hexagonale, le tenseur des constantes élastiques se simplifie par symétrie. L'explication et le résultat de ces simplifications sont donnés dans [30] et prennent la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (II-16)$$

avec $C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$

Les constantes élastiques permettent aussi de définir la stabilité mécanique du cristal face aux déformations. En effet, pour que le point d'équilibre soit un point d'équilibre stable, il faut que la forme quadratique de l'énergie soit définie positive, ce qui impose des conditions aux constantes élastiques [31]:

$$\begin{cases} C_{44} \geq 0 \\ (C_{11} - C_{12}) \geq 0 \\ (C_{11} + C_{33} + C_{12}) \geq 0 \\ ((C_{11} - C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2) \geq 0 \end{cases} \quad (II-17)$$

Pour calculer les constantes élastiques, on impose une déformation au cristal et on étudie sa réponse (contraintes et énergie). Différentes déformations doivent être appliquées pour calculer entièrement le tenseur des constantes élastiques [32]. Nous présentons ici celles que nous avons utilisées pour la symétrie hexagonale.

Pour chaque déformations on à quatre amplitudes infinitésimales :

$$\varepsilon = -3 \cdot 10^{-3}; -10^{-3}; 10^{-3} \text{ et } 3 \cdot 10^{-3}$$

➤ La 1^{ère} déformation suivant : $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

Nous permet de calculer :

$$\begin{cases} \sigma_{11} = C_{13} \times \varepsilon + \beta \\ \sigma_{22} = C_{13} \times \varepsilon + \beta \\ \sigma_{33} = C_{33} \times \varepsilon + \beta \end{cases} \quad (II-18)$$

➤ La 2^{ème} déformation suivant : $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$

Qui nous permet de calculer :

$$\begin{cases} \sigma_{11} = C_{11} \times \varepsilon + \beta \\ \sigma_{22} = C_{12} \times \varepsilon + \beta \\ \sigma_{33} = C_{13} \times \varepsilon + \beta \\ \sigma_{23} = C_{44} \times \varepsilon + \beta \end{cases} \quad (II-19)$$

Pour chaque déformation, il faut effectuer une optimisation des forces et de géométrie (maille stressée), un fit linéaire des contraintes résultantes $[\sigma]$ en fonction des déformations $[\varepsilon]$, nous permet de calculer les constantes élastiques C_{ij} .

Un exemple d'illustration pour le composé V₂PC est présenté si dessous :

Tableau II.1 : Paramètres de fit des constantes élastiques C_{ij} .

		C_{ij}	β	Δ (L'erreur)
$n=1$	C_{11}	376.6	0.48	± 0.5
$n=3$	C_{33}	354.9	0.49	± 28
$n=4$	C_{44}	208.36	-0.002	± 0.7
$n=7$	C_{12}	123.1	0.49	± 1.9
$n=8$	C_{13}	165.9	0.48	± 1

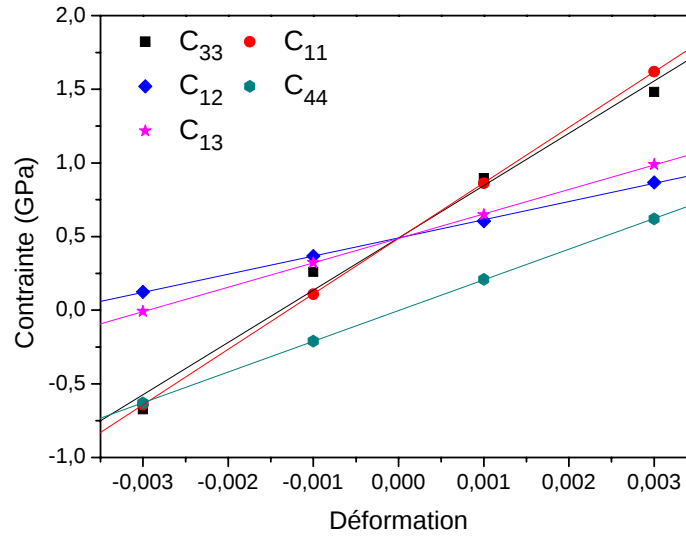


Figure (II.6) : Calcul des constantes élastiques C_{ij} pour la phase V_2PC .

Les modules de compression et de cisaillement sont liés aux modules d'élasticités par trois approximations [31- 32] :

- Approximation de Voigt ; dans cette approximation la déformation est uniforme :

$$B_V = \frac{2}{9} \left\{ C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{C_{33}}{2} \right\} \quad (II-20)$$

$$G_V = \frac{1}{15} (2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13}) + \frac{1}{5} (2C_{44} + C_{66}) \quad (II-21)$$

- Approximation de Reuss ; dans cette approximation c'est la contrainte qui est distribuée uniformément dans le cristal :

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (II-22)$$

$$G_R = \frac{5}{2} \frac{\{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2\} C_{44} C_{66}}{3B_V C_{44} C_{66} + \{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2\} \{C_{44} + C_{66}\}} \quad (II-23)$$

➤ Approximation de Hill ; Hill prend la moyenne des deux approximations précédentes :

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (II-24)$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (II-25)$$

Le module de Young E définie par :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (II-26)$$

Le rapport de Poisson ν est donné par :

$$\nu = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3B} \right) \quad (II-27)$$

Le facteur d'anisotropie en cisaillement pour la structure hexagonale est défini par deux forces selon les deux directions [011] et [010] qui s'exercent sur le plan (100) [30-33]. On définit le facteur d'anisotropie A_G comme suit :

$$A_G = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \quad (II-28)$$

Le facteur d'anisotropie en compression de la direction c par rapport à la direction b (ou bien la direction a) est défini par :

$$A_B = \frac{(C_{33} - C_{13})}{(C_{11} - C_{13}) - (C_{13} - C_{12})} \quad (II-29)$$

Toute déviation supérieure ou inférieure à 1 correspond à une anisotropie élastique.

La température de *Debye* Θ_D peut être calculée en fonction des vitesses de propagation du son, ces dernières sont données à travers les constantes élastiques par les équations suivantes [32-34] :

$$\text{La vitesse longitudinale : } V_l = \sqrt{\frac{B + \frac{4}{3}G}{\rho}} \quad (II-30)$$

$$\text{La vitesse transversale : } V_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (II-31)$$

$$\text{La vitesse moyenne : } V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (II-32)$$

$$\text{La température de Debye est : } \Theta_D = \frac{\hbar}{K_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} V_m \quad (II-33)$$

Où n est le nombre d'atome par molécule, M la masse de la molécule et ρ sa densité, N_A le nombre d'*Avogadro*, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ avec h la constante de *Planck* et K_B la constante de *Boltzmann*.

II.5.5. Calcul des propriétés thermodynamiques

A partir des résultats de l'optimisation pour différentes valeurs de pression (positive et négative), nous avons extrait l'énergie E_{latt} (l'énergie de l'état fondamentale) et le volume V comme le montre la Fig. II.7.

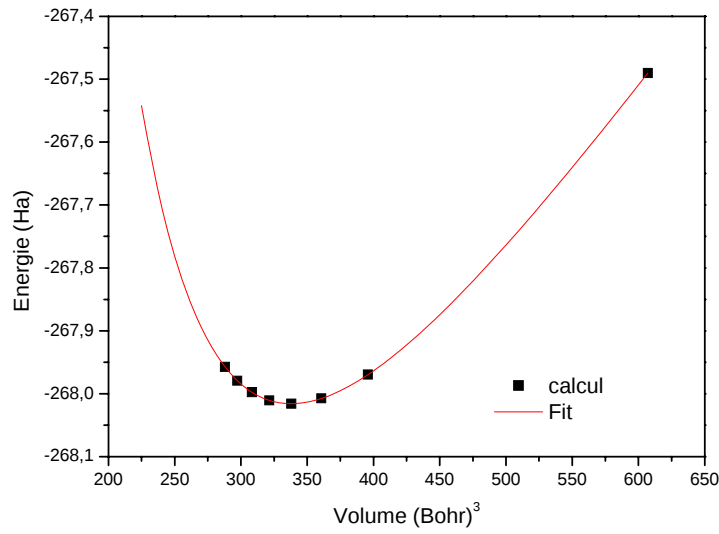


Figure (II.7) : E - V pour la phase Ti_2SC .

Nos résultats sont fité par l'équation d'état (E - V) [35] donnée par :

$$E(V) = E_{latt} + \frac{B V}{[B' (B'-1)]} \left\{ B' \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right\} \quad (II-34)$$

Les résultats que l'on peut tirés à partir de cette équation sont résumés dans le Tab.II.2

Tableau II.2 : Résultats de fit pour l'énergie E , le volume d'équilibre V , le module de compression B et sa dérivée B' .

	Notre calcul	Autre calcul [36]	Expérimental [36]
$E_{latt} (Ha)$	-268.016		
$V(\text{\AA}^3)$	100	100.74	99.9
$B(GPa)$	177	183	191
B'	4.05	4.1	4

En se basant sur le modèle de *Debye* [34], afin de prendre en considération les vibrations du réseau, la température de *Debye* Θ_D est fonction du volume, et peut être calculée à partir de la relation suivante [37] :

$$\Theta_D = \frac{1}{K_B} \left(\frac{6\pi^2}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (II-35)$$

$$\text{avec : } B_s \approx V \left(\frac{d^2 E_{latt}(V)}{dV^2} \right)$$

V est le volume moléculaire, M est la masse moléculaire, le B_s est le module de compression adiabatique, et K_B la constante de Boltzmann.

Pour calculer le volume à une pression et une température donnée, l'énergie de Gibbs de l'état hors équilibre est donnée par :

$$G^*(V; T, P) = E_{latt} + pV + F_{vib}(T, \Theta(V)) \quad (II-36)$$

Avec ;

$F_{vib} = -K_B T \ln Q_{vib}$ est l'énergie libre de Helmholtz des vibrations, Q_{vib} est le terme liés aux vibrations dans le modèle de Debye [37]

L'équilibre thermodynamique est obtenu pour un minimum de l'énergie de Gibbs, donc :

$$\left(\frac{\partial G^*(V; T, P)}{\partial V} \right)_{p, T} = 0 \quad (II-37)$$

Par conséquent, on aboutit à une équation d'état $V(T, P)$, la température de Debye Θ_D à $V(T, P)$ et autres propriétés thermodynamiques² sont calculées à partir de l'équation d'état $V(T, P)$ [38].

Si dessous, dans la Fig. II.7, nous avons présenté un test de calcul pour la capacité calorifique isobarique C_p pour le composé Ti_2SC , le choix de ce composé est dû à l'existence des travaux expérimentaux et théoriques sur ce composé [39]. Pour des températures $T < 300$ K, on observe une légère sous-estimation de nos résultats en comparaison avec les résultats expérimentaux. A haute température nos résultats sont plus proches à l'expérience que les résultats de [39]

² Pour plus de détails consulter les références de Blanco et al.[37,38].

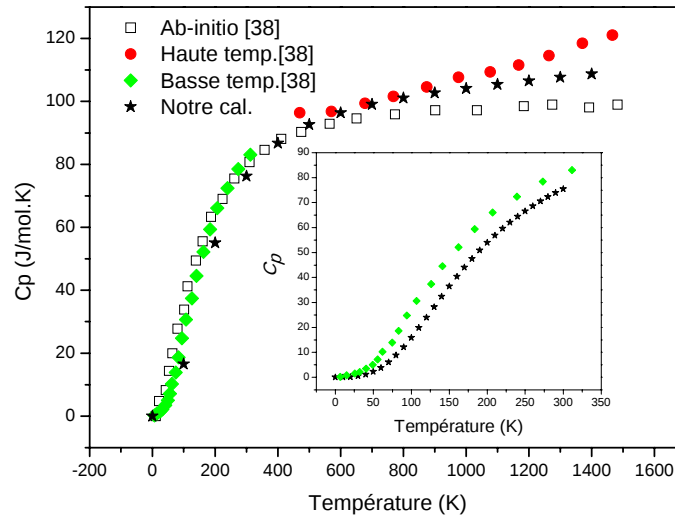


Figure (II.8) : Comparaison des résultats obtenus par le programme GIBBS avec d'autres travaux expérimental et théorique pour la capacité calorifique C_p de la phase Ti_2SC .

II.5.6. Structure de bande

Comme on l'a vu précédemment, dans les systèmes périodiques, l'énergie d'une bande varie en fonction de k . Les minima et maxima énergétiques de chaque bande se trouvent généralement sur les points et les axes de haute symétrie du réseau réciproque [14]. En calculant les orbitales de *Kohn-Sham* sur un échantillonnage de points k le long de trajets passant par ces points et axes de haute symétrie dans la Zone de *Brillouin* comme le montre la Fig. II.9, on obtient une bonne représentation de la structure de bandes du système étudié.

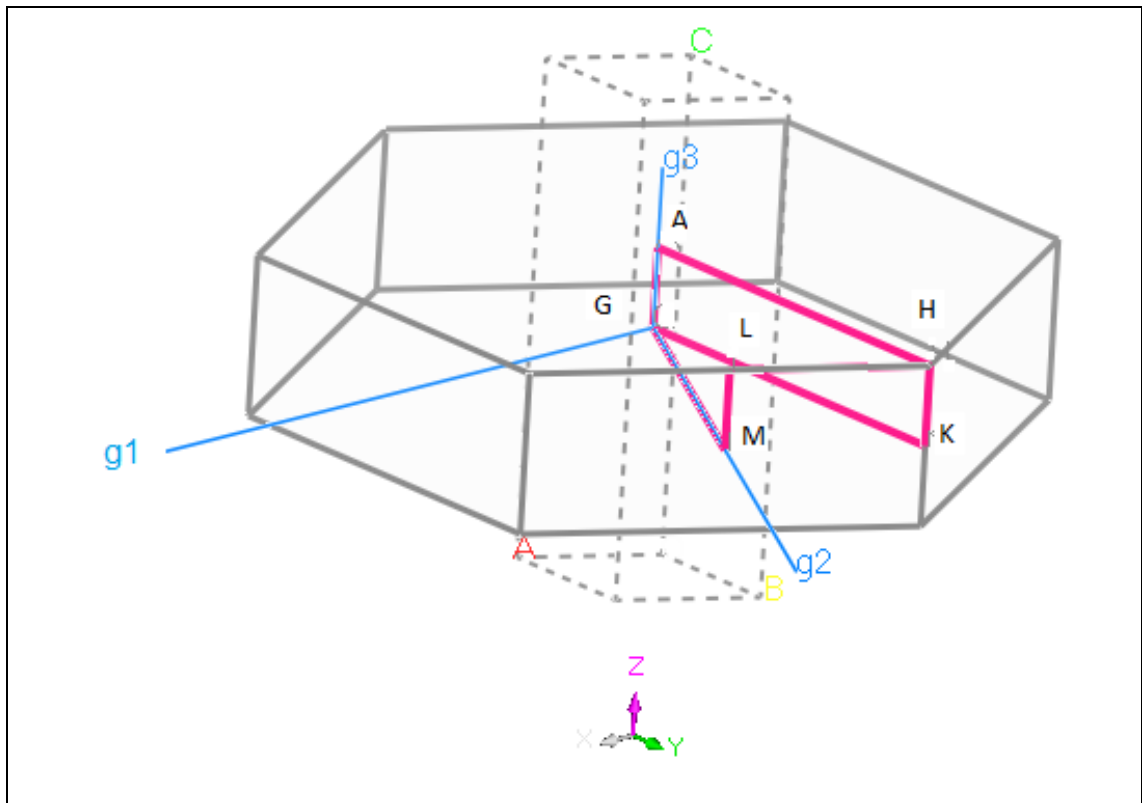


Figure (II.9) : La zone de Brillouin pour une structure hexagonale, et les points de haute symétrie [40].

II.5.7. Densité d'états électroniques

Un autre outil d'analyse des résultats est constitué des courbes de densité d'états électroniques totale (*TDOS*) ou de densité d'états électroniques partielles (*PDOS*). La *TDOS* présente, sous forme d'histogramme, le nombre d'états monoélectroniques en fonction de l'énergie. Les *PDOS* sont basées sur l'analyse des populations de *Mulliken* [41,42] et réalisées par projection des orbitales monoélectroniques sur une base d'orbitales atomiques localisées autour des différents noyaux de la maille [43]. Les *PDOS* permettent d'obtenir une identification approximative du type d'orbitales constituant chaque bande, en termes d'orbitales (*s*, *p*, *d*, ou *f*) des atomes constitutifs du système.

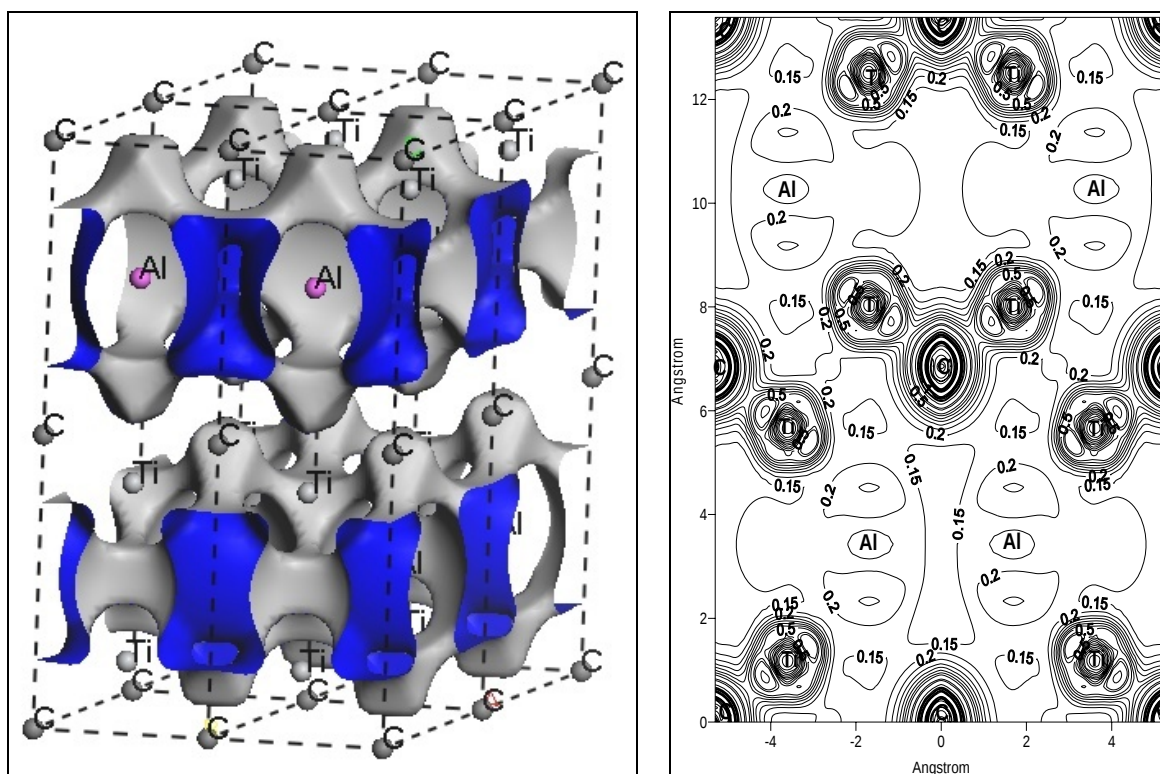
II.5.8. Densité de charge électronique

La densité de charge en un point de l'espace d'un atome, d'une molécule ou d'un solide est définie comme la charge par unité de volume élémentaire centré sur ce point, (voir §.II.1.2), la densité électronique est définie par l'équation [1] :

$$\rho(r) = \sum_i |\varphi_i(r)|^2 \quad (II-3)$$

La sommation est sur tous les états occupés φ_i solutions de l'équation de *Kohn-Sham*.

Il est possible de représenter des isosurfaces tridimensionnelles de la densité électronique ou des orbitales de *Kohn-Sham*. Cela permet par exemple d'identifier la formation de liaisons covalentes, ioniques et métalliques. Pour un système donné, la combinaison des *PDOS*, de la structure de bande et des isosurfaces de densité électronique associées à chacune de ces bandes forme un outil puissant de caractérisation des propriétés électroniques du système. Le programme *CASTEP* nous offre une distribution spatiale en trois dimensions de la densité de charge électronique. Les coupes de la densité sont laissées à l'utilisateur de faire le choix. Dans notre cas, le plan $(11\bar{2}0)$ passe par l'ensemble des atomes constituant notre système. Donc, par un simple programme *Fortran* nous trions les points qui se situent sur le plan concerné, voir Fig. II.10.



(a) Distribution spatiale. (b) Distribution sur le plan $(11\bar{2}0)$

Figure (II.10) : La densité de charge électronique pour une super-maille 2x2x1.

Bibliographie

- [1] J. Kohanoff, *Electronic structure calculations for solids and molecules : theory and computational methods*. Cambridge, University Press. 2006.
- [2] P. Kiréev. *La physique des semiconducteurs*. Edition MIR. Mosco. 1975.
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, (1964) *Phys. Rev* 136. B. 864.
- [4] P. Geerlings, F. De Proft, and W. Langenaeker, (2003) *Chem. Rev.*, 103, 1793.
- [5] W. Kohn and L. J. Sham, (1965) *Phys. Rev.* 140, A1133.
- [6] W. Kohn, (1999) *Rev. Modern Phys.* 71, 1253.
- [7] V. Badaut, Thèse de Doctorat; *Approche couplée chimique, spectroscopique et modélisation ab initio à la réactivité de surface : Application à la rétention des anions par la sidérite*, soutenue le 05/07/2010. Université Paris-Sud XI.
- [8] D. M. Ceperley, B. J. Alder, (1980) *Phys. Rev. Lett.*, 45, 566.
- [9] J. P. Perdew, A. Zunger, (1981) *Phys. Rev. B*, 23, 5048.
- [10] A. D. Becke, (1993) *J. Chem. Phys.* 98, 1372.
- [11] R. J. Meier, (2003) *Faraday Discussions* 124, 405.
- [12] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao and J. P. Perdew, (2004) *Phys. Rev. B* 69, 075102.
- [13] B. Delley, (2006) *J. Phys. Chem. A* 110. 13632.
- [14] M. W. Ashcroft, N. D. Mermin. *Physique des solides*. EDP sciences. Cedex. 2002.
- [15] C. Frayret, Thèse de Doctorat ; *Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes*, soutenue le 19/10/2004. Université de Bordeaux I.
- [16] H. J. Monkhorst, and J. D. Pack, (1976) *Phys. Rev. B*. 13. 5188.
- [17] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. J. Joannopoulos, (1992) *Rev. Mod. Phys.* 64.1045.
- [18] N. Troullier and José Luis Martins, (1991) *Phys. Rev B*. 43.1993.
- [19] D. R. Hamann, M. Schluter, and C. Chiang, (1979) *Phys. Rev. Lett.* 43. 1494.
- [20] D. Vanderbilt, (1990) *Phys. Rev B*. 41. 7892.
- [21] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard., P. J. Hasnip., S. J. Clark., and M. C. J. Payne, (2002) *Phys : Condens. Matter*. 14. 2717.
- [22] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson and M. C. Payne, (2005) *Z. Kristallogr.* 220. 567.

- [23] G. Kresse and J. Furthmuller, (1996) *Phys. Rev. B* 54, 11169.
- [24] N. Marzari, D. Vanderbilt and M. C. Payne, (1997) *Phys. Rev. Lett.* 79, 1337.
- [25] B. G. Pfrommer, M. Cote, S. G. Louie and M. L. Cohen. (1997) *J. Comp. Phys.* 131, 232.
- [26] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, (1992) *Phys. Rev. B*, 46, 6671.
- [27] G. Kresse, J. Furthmuller, (1996) *Phys. Rev. B*, 54, 11169.
- [28] C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*. Dunod. 1972.
- [29] D. J. Green, *An introduction to the mechanical properties of ceramics*. Cambridge university press. 1998.
- [30] J. F. Nye, *Propriétés physiques des cristaux*. Dunod. 1961.
- [31] J. F. Nye, Elastic behavior of single crystals: Anisotropy. *Encyclopedia of materials: Sciences and technology*. 2415 (2003). Elsevier. Amsterdam.
- [32] P. Ravindran, L. Fast., P. A. Korzhavyi., B. Johansson., J. Wills, O. Eriksson. (1998) *J. Appl. Phys.* 84, 4891.
- [33] Ming-Bang Lv, Y. Cheng , Yuan-Yuan Qi , Guang-Fu Ji , Chang-Ge Piao, (2012) *Physica B* 407, 778.
- [34] J. P. Poirier, *Introduction to the physics of the earth's interior*, Cambridge University Press, Second edition. 2000.
- [35] V. G. Tyuterev N. Vast, (2006) *Comp. Mater.Sc.* 38, 350.
- [36] Shrinivas R. Kulkarni, R. Selva Vennila, Nishad A. Phatak, S.K. Saxena, C.S. Zha, T. El-Raghy, M.W. Barsoum, W. Luo, R. Ahuja, (2008) *J. Alloys and Compd.* 448, L1.
- [37] M. A. Blanco, A. Martin Pendh, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, (1996) *J. Molec. Str. (Theochem)* 368, 245.
- [38] M. A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, (2004) *Comp. Phys. Comm.*, 158, 57.
- [39] Monika K. Drulis, H. Drulis, A. E. Hackemer, O. Leaffer, J. Spanier, S. Amini, M. W. Barsoum, T. Guilbert, and T. El-Raghy, (2008) *J. Appl. Phys.*, 104, 023526.
- [40] T.W.Chang and C.G. Jiang, (1998) *Chin. J. Phys.*, 36, 817.
- [41] M. D. Segall, R. Shah, C. J. Pickard, and M. C. Payne, (1996) *Phys. Rev. B*, 54, 16317.
- [42] M. D. Segall, (1996). *Mol. Phys.* 89, 571.
- [43] D. Sanchez-Portal, E. Artacho and J. L. Soler, (1995) *Solid State Comm.* 95, 685.

Chapitre III

Résultats et Discussions

Vu la variance des propriétés physiques des phases MAX; bonne stabilité à haute pression et à haute température, des propriétés mécanique intéressantes, bonne conductivité de l'électricité et de la chaleur... (voir §.I.8). En fonction des outils et des moyens de calculs disponibles, nous avons commencé notre travail par l'étude des propriétés structurales des phases V_2PC , V_2AsC , Nb_2PC et Nb_2AsC . Puis nous avons étudié les propriétés élastiques pour les deux formes monocristalline et polycristalline. Les propriétés thermodynamiques à différentes valeurs de pressions sont aussi discutées. Les propriétés électroniques par l'analyse des structures de bandes, les densités d'états et les distributions de charge électroniques sont également étudiées à la fin de ce chapitre.

III.1. Propriétés structurales

III.1.1. Paramètres de maille

Le Tab.III.1 présente les résultats obtenus pour les paramètres de maille a , c et le volume d'équilibre V , on peut remarquer un très bon accord de nos résultats utilisant la GGA avec les résultats expérimentaux. La déviation est inférieure à 1.7% pour le volume V [1-3]. Les résultats obtenus par la LDA sont un peu moins bons, une sous-estimation des paramètres de maille accompagnée par une sous-estimation du volume inférieur à 6% [1-3]. Ces déviations sont en corrélation avec les aspects généraux des approximations : la GGA par sa tendance a surestimé les paramètres de maille, et à l'inverse: la LDA par sa tendance a sous-estimé les paramètres de mailles [4]. Ce type de structure présente un seul paramètre interne Z_M , pour les deux phases V_2AsC et Nb_2AsC il est en excellent accord avec les mesures expérimentales, la déviation est inférieure à 1% pour la GGA et 2% pour la LDA [1, 5]. La différence entre les valeurs des paramètres internes peut être traitée en se basant sur les valeurs des rayons atomiques des constituants. Les rayons atomiques des ions V, Nb, P, As et C sont respectivement 0.4, 0.74, 0.3, 0.69 et 0.2 Å. On observe que le rayon le plus grand est celui du niobium qui donne un paramètre interne le plus élevé, ce qui permet de conclure que l'élément M a un rôle plus significatif par rapport aux autres éléments. D'un autre côté, le volume d'équilibre est en corrélation avec les rayons des éléments V et Nb.

Tableau III.1 : Résultats pour les paramètres de maille, paramètres internes, les distances $M-C$ et $M-A$. Le module de compression B et sa dérivé B' .

Composé	Méthode	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA})^3$	Z	$M-C (\text{\AA})$	$M-A(\text{\AA})$	$B(\text{GPa})$	B'
V₂PC	GGA	3.0709	10.868	88.766	0,0985	2.071	2.419	226	4.16
	LDA	3.0129	10.703	84.148	0,0988	2.035	2.375	—	—
	Theo. [6]	3.079	10.900	89.49	—	1.070	1.654	—	—
	Exp. [1]	3.077	10.91	89.45	—	—	—	—	—
V₂AsC	GGA	3.1064	11.372	95.039	0,0916	2.074	2.542	193	3.66
	LDA	3.0420	11.143	89.308	0,0927	2.038	2.48	—	—
	Theo. [6]	3.113	11.420	95.841	—	1.04	1.816	204	—
	Exp.	3.11 ^[1]	11.3 ^[1]	94.65 ^[1]	0.0907 ^[5]	—	2.55 ^[5]	—	—
VC_{0.85}	Exp. [7]	—	—	—	—	—	—	258	4.5
Nb₂PC	GGA	3.2949	11.591	108.98	0,1002	2.229	2.575	227	4.23
	LDA	3.2477	11.452	104.62	0,1005	2.200	2.538	—	—
	Theo. [6]	3.303	11.610	109.69	—	1.158	1.745	—	—
	Exp. [1]	3.28	11.5	107.14	—	—	—	—	—
Nb₂AsC	GGA	3.3323	11.965	115.07	0,0946	2.232	2.675	204	4.65
	LDA	3.2762	11.786	109.56	0,0957	2.202	2.623	—	—
	Theo. [6]	3.339	12.000	115.863	—	1.129	1.870	—	—
	Exp.	3.32 ^[8]	11.91 ^[8]	114.21 ^[8]	0.0955 ^[8]	2.22 ^[5]	2.36 ^[5]	224	4.0
NbC	Exp.[9]	—	—	—	—	—	—	265	4.5

Nos résultats sont en bon accord avec les conclusions de Barsoum [1,3] concernant les paramètres structuraux et l'effet du métal de transition que nous avons cité dans le paragraphe (§.I.1). Les longueurs des liaisons entre les atomes M et C, M et A sont présentées dans le Tab.III.1, une très bonne corrélation entre la longueur des liaisons et les rayons atomiques des métaux de transitions M, et en deuxième lieu les rayons des éléments A. La déviation entre les longueurs des liaisons Nb–C, Nb–As et V–As calculés et ceux mesurés à partir des spectres *Raman* [5] est très faible, on observe que le Nb₂AsC possède des liaisons plus longues que les autres composés, qui est en accord avec les rayons atomiques et le volume calculé. Concernant les travaux théoriques, Cover *et al.* [6] ont étudié environ 240 phases MAX par le code VASP (GGA-PW91), incluant des phases hypothétiques. Leurs résultats pour les composés étudiés dans ce travail sont présentés pour la comparaison sur le Tab.III.1. Les résultats obtenus sont en accord avec les travaux expérimentaux disponibles, aussi bien qu'avec nos calculs. L'exception est faite pour les longueurs des liaisons M–X et M–A, une sous-estimation par rapport à l'expérimentale d'environ 50% des longueurs des liaisons calculées par Cover *et al.* [6].

III.1.2. Effet de la pression sur les paramètres de maille

L'effet de la pression sur les paramètres structuraux est d'une grande importance dans des applications technologiques variées. Les études de Manoun *et al.* [10-14] par la technique « *Diamond-anvil cell* » sur le comportement des phases MAX sous pression, montrent la bonne stabilité structurale de ces composés jusqu'à des pressions de l'ordre de 50 GPa. Dans ce but, nous avons étudié l'effet de la pression hydrostatique sur les paramètres de maille (a et c) et le volume d'équilibre (V) jusqu'à des pressions de l'ordre de 40 GPa.

III.1.2.1. Effet de la pression sur les propriétés structurales du V₂PC :

La variation relative du volume en fonction de la pression est présentée sur la Fig. III.1, l'effet de la pression sur le binaire VC_{0.85} [7] est également présenté pour la comparaison. Allant de 0 GPa jusqu'à 40 GPa, le volume du composé V₂PC subit une diminution de 13% par rapport au volume d'équilibre. Un fit selon l'équation d'état (EOS) de Birch-Murnaghan [15] donnée par :

$$P = \frac{3}{2} B \left\{ \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-7/3} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-5/3} \right\} * \left\{ 1 + \frac{3}{4} (4 - B') \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right] \right\} \quad (III-1)$$

donne un module de compression égal à 226 GPa, qui est inférieur à celui du VC_{0.85} (258 GPa). Aussi bien que la dérivé du module de compression B', pour V₂PC on remarque que la valeur est un peu plus faible que celle de VC_{0.85}.

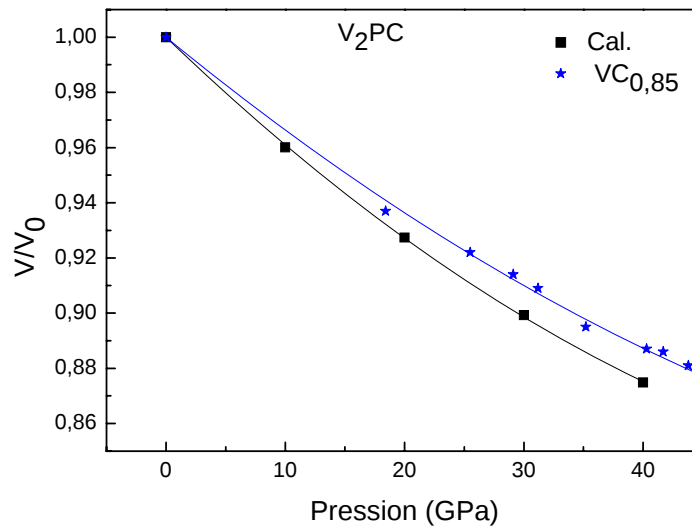


Figure (III.1) : Variation relative du volume en fonction de la pression pour le V₂PC comparée aux résultats expérimentaux de VC_{0.85} [7].

Les phases MAX cristallisent selon une symétrie hexagonale, donc la variation du volume est le résultat de la variation des deux paramètres a et c . La Fig.III.2 montre la variation relative des deux paramètres a et c , il est clair que le paramètre c est plus résistant à la compression que le paramètre a , pour une pression de l'ordre de 40 GPa, le rétrécissement de a est 4.9%, et 3.4% pour le c .

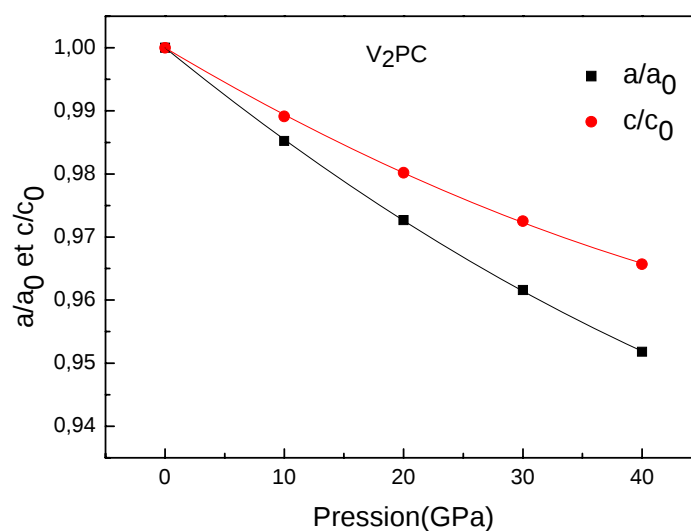


Figure (III.2) : Variation relative des paramètres de maille a et c en fonction de la pression pour le V_2PC .

Une vue approfondie sur la structure cristallographique des phases M_2AX , montre que ces phases sont construites par des liaisons M-X et M-A plus des liaisons M-M (M, A et X sont les éléments constituant ces phases). Et pour mieux comprendre le processus de compression dans ces phases, nous avons étudié la réponse à la compression des liaisons V-C et V-P. Les résultats obtenus sont présentés dans la Fig.III.3, les liaisons V-C (métal, carbone) sont plus fortes que les liaisons V-P (métal, métal). Le rétrécissement des liaisons est de l'ordre de 4%, 4.8% respectivement pour V-C et V-P.

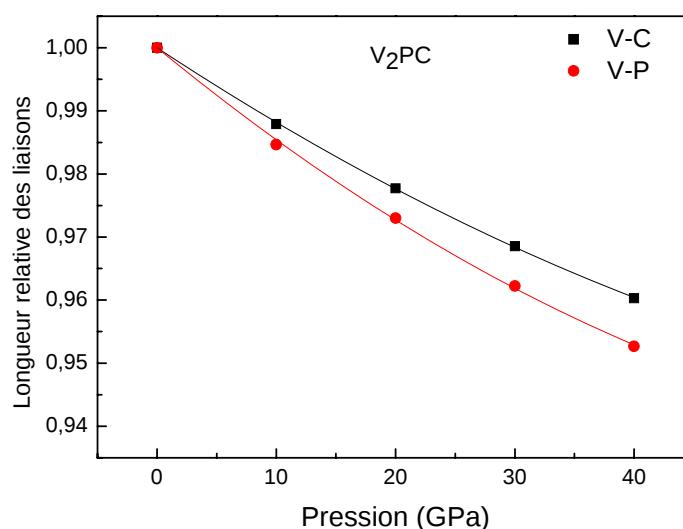


Figure (III.3) : Variation relative des liaisons V-C et V-P en fonction de la pression pour le V_2PC .

III.1.2.2. Effet de la pression sur les propriétés structurales du V_2AsC :

Autour de 40 GPa la diminution du volume est de l'ordre de 15% pour V_2AsC , tandis qu'elle est de 11% pour le $VC_{0.85}$ comme le montre la Fig.III.4. Le fit des résultats selon l'équation d'état (EOS) de *Birch-Murnaghan (III-1)* donne un module de compression B égal à 193, 258 GPa pour le V_2AsC et $VC_{0.85}$ respectivement, pour ce composé le module de compression du binaire est d'environ 25 % plus grand que celui des ternaires (phases MAX). Contrairement au V_2PC , la réponse à la compression est plus rapide pour le $VC_{0.85}$ ($B' = 4.5$) que celle de V_2AsC ($B' = 3.66$). Le module de compression correspondant à la phase V_2PC est de 14% plus grand que celui de la phase V_2AsC qui est toujours inférieur à celui du binaire $VC_{0.85}$.

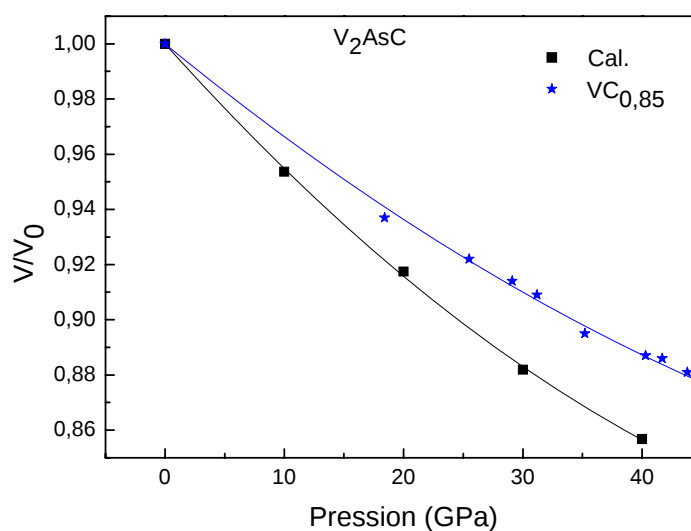


Figure (III.4) : Variation relative du volume en fonction de la pression pour le V_2AsC comparée aux résultats expérimentaux de $VC_{0.85}$ [7].

La variation relative dans les deux directions a et c est présentée dans la Fig.III.5. La diminution dans l'axe a est plus importante, de l'ordre de 5.7%. La direction c est plus résistante, dont la diminution est de l'ordre de 3.1%.

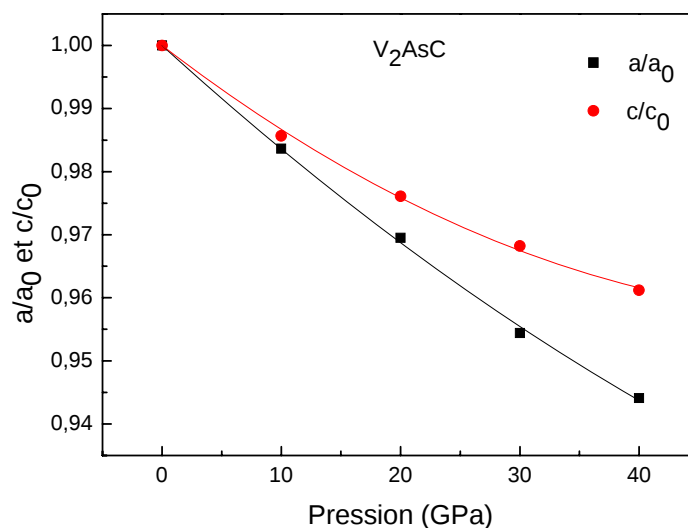


Figure (III.5) : Variation relative des paramètres de maille a et c en fonction de la pression pour le V_2AsC .

A partir de la réponse des liaisons en compression présentée dans la Fig.III.6, on peut remarquer que les liaisons V-As répondent rapidement à la compression, le rétrécissement est de l'ordre de 6.4%, tandis qu'il est de l'ordre de 4.5% pour les liaisons V-C. Donc les liaisons V-C sont plus fortes que les liaisons V-As, plus de détails sur la nature des liaisons seront présentés dans la partie concernant les propriétés électroniques.

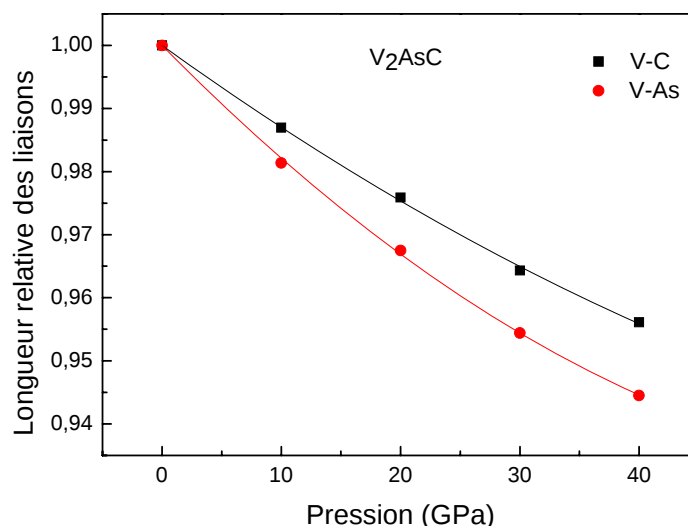


Figure (III.6) : Variation relative des liaisons V-C et V-As en fonction de la pression pour le V_2AsC .

III.1.2.3. Effet de la pression sur les propriétés structurales du Nb_2PC :

Le module de compression des binaires est toujours plus grand que celui des ternaires [1, 3, 16-18]. Pour notre cas, le module de compression de Nb_2PC est de l'ordre de 227 GPa qui est 14% inférieur à celui du binaire NbC (265 GPa) [9]. Le rétrécissement du volume est de l'ordre de 13% et 11% respectivement pour la phase MAX et le binaire, tandis que les dérivées des modules de compression B' sont presque du même ordre.

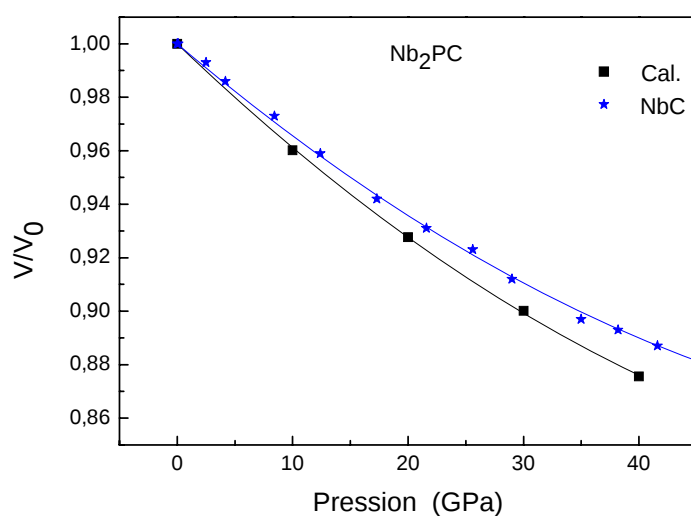


Figure (7) : Variation relative du volume en fonction de la pression pour le Nb_2PC comparée aux résultats expérimentaux de NbC [9].

La réponse à la compression pour les deux directions a et c est présentée dans la Fig.III.8, on observe que la direction c est toujours plus résistante à la compression que la direction a . Le rétrécissement est de 3.1 et 5% pour la direction c et a respectivement.

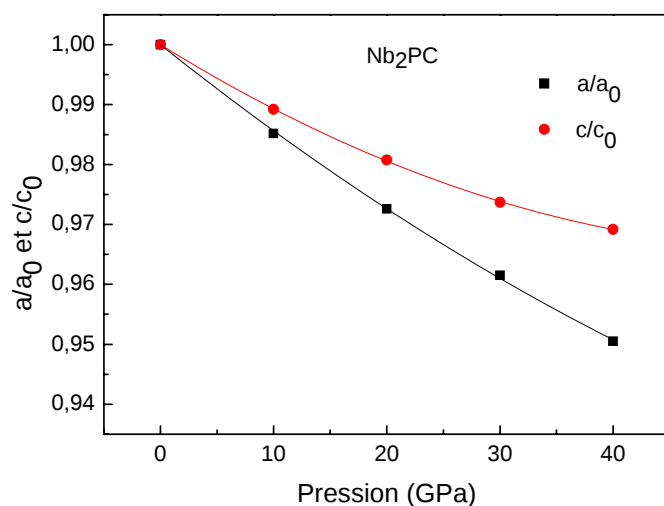


Figure (III.8) : Variation relative des paramètres de maille a et c en fonction de la pression pour le Nb_2PC .

De même pour la Fig.III.9, les liaisons Nb-C dans la phase Nb₂PC sont plus fortes que les liaisons Nb-P, la réduction dans la longueur des liaisons Nb-C et Nb-P est respectivement 3.9 et 4.8%.

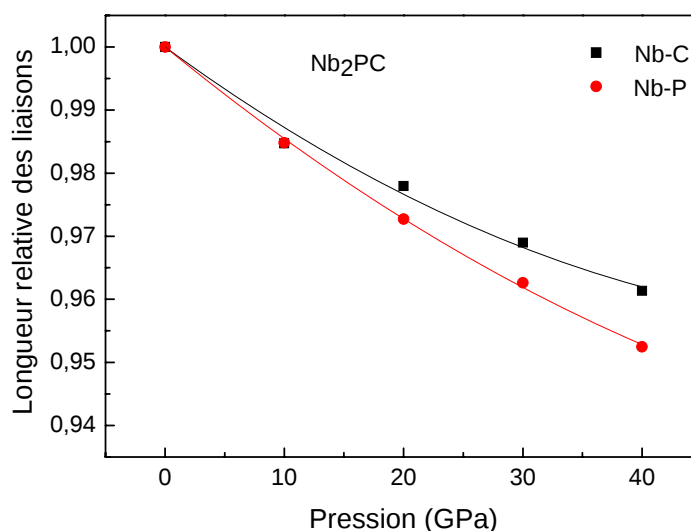


Figure (III.9) : Variation relative des liaisons Nb-C et Nb-P en fonction de la pression pour le Nb₂PC.

III.1.2.4. Effet de la pression sur les propriétés structurales du Nb₂AsC :

Dans le cas du Nb₂AsC, une comparaison de nos résultats avec des résultats expérimentaux montre un très bon accord [8], voir Fig.III.10. Pour une pression de l'ordre de 40 GPa, la diminution du volume est de 13% et 12% respectivement pour les résultats théoriques et expérimentaux. Cependant, elle est de l'ordre de 11% pour le NbC [9]. Le fit de nos résultats donne un module de compression égal à 204 GPa tandis que les mesures expérimentales donnent 224 GPa, la valeur théorique est presque 9% inférieure à celle trouvée expérimentalement. Le module de compression pour le binaire NbC est environ 20% plus grand que celui du Nb₂AsC. Le jugement de cette sous-estimation du module de compression est un peu difficile, car nous n'avons trouvé qu'un seul travail expérimental lié à ces composés. La fonctionnelle GGA que nous avons utilisée dans nos calculs donne couramment

des modules de compression inférieurs à ceux mesurés expérimentalement, cela est lié à la surestimation des volumes d'équilibre. Le module de compression des carbures binaires est plus grand que celui des phases MAX correspondantes.

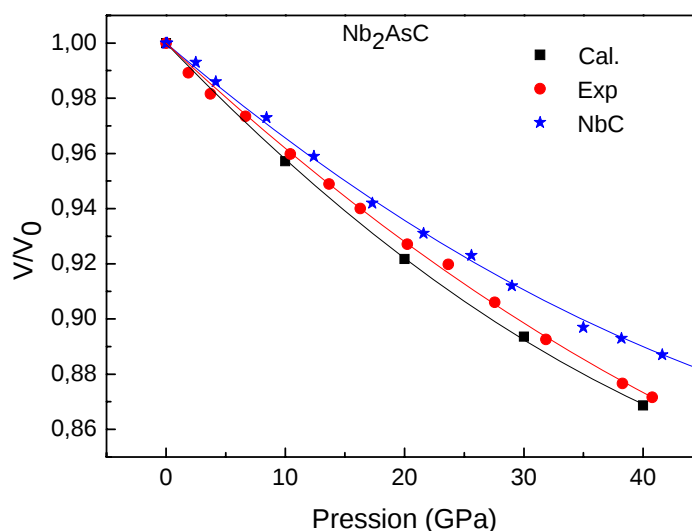


Figure (III.10) : Variation relative du volume en fonction de la pression pour le Nb₂AsC comparée aux résultats expérimentaux de Nb₂AsC [8] et NbC [9].

La présence des résultats expérimentaux pour la phase Nb₂AsC, donne plus de soutien à nos résultats. Comme le montre la Fig.III.11, les résultats théoriques obtenus sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux de [8], l'écart ne dépasse pas 2%. La direction c est plus résistante à la compression que la direction a , le taux de rétrécissement est de 5.3 et 3.2% pour les deux directions a et c respectivement. Manoun et al.[12] ont trouvé que la contraction des deux directions a et c pour la phase Ta₂AlC est du même ordre de grandeur.

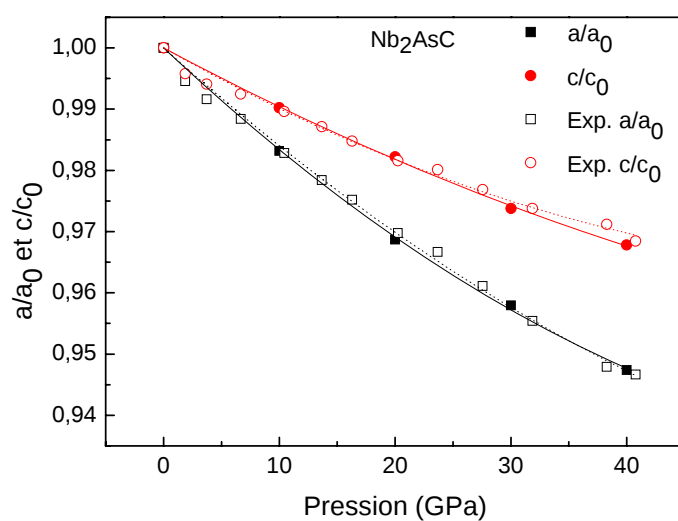


Figure (III.11) : Variation relative des paramètres de maille a et c en fonction de la pression pour le Nb_2AsC comparée aux résultats expérimentaux de Nb_2AsC [8].

Les liaisons Nb-C présentent une résistance plus élevée à la compression que les liaisons Nb-As, le rétrécissement est de l'ordre de 4 et 5.2% respectivement pour Nb-C et Nb-P.

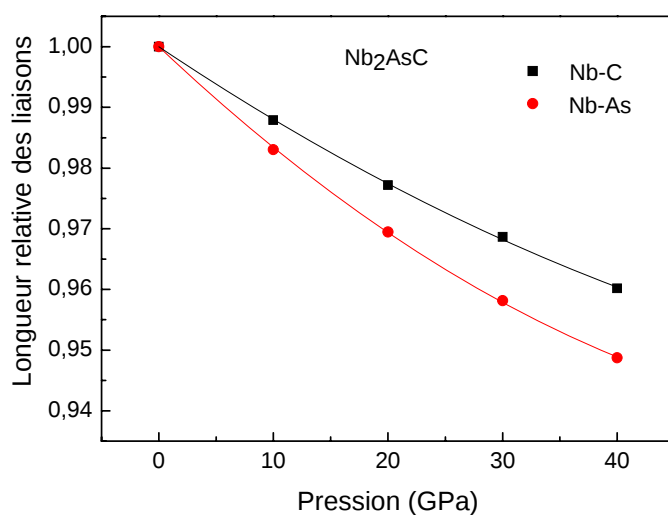


Figure (III.12) : Variation relative des liaisons Nb-C et Nb-As en fonction de la pression pour le Nb_2AsC .

Comme conclusion de cette partie, l'addition du carbone aux métaux de transition augmente leurs duretés, tandis que l'addition des atomes P ou As (semi-métal) aux binaires MX affaiblit leurs duretés [19, 20]. On a constaté une diminution du module de compression qui varie de 12% jusqu'à 25% lors du passage du binaire (MX) vers le ternaire (M_2AX). Pour les deux composés V_2PC et V_2AsC , on a constaté que le module de compression diminue de 14% si on remplace P par As. Dans les deux composés la direction c est plus résistante à la compression que la direction a . Les liaisons V-C sont plus fortes que les liaisons V-P et V-As. Aussi bien, les liaisons V-C et V-P dans le composé V_2PC sont respectivement plus fortes que les Liaisons V-C et V-As dans le composé V_2AsC .

Pour les deux composés Nb_2PC et Nb_2AsC , en substituant P par As, le module de compression diminue de 10%, une sous-estimation de l'ordre de 8% du module de compression de Nb_2AsC par rapport à la valeur expérimentale. La direction c est plus résistante à la compression dans les deux composés. Pour les liaisons on constate que les liaisons Nb-C sont plus fortes que les liaisons Nb-P ou Nb-As, de plus les liaisons Nb-P sont plus fortes que les liaisons Nb-As, la dureté des liaisons Nb-C est de même grandeur dans les deux composés.

Dans la substitution du métal de transition V par Nb, la variation du module de compression est inférieure à 1% en allant de V_2PC vers Nb_2PC et de l'ordre de 5% si on passe de V_2AsC à Nb_2AsC . Tandis qu'elle était de l'ordre de 10 et 14% si on passe de Nb_2PC vers Nb_2AsC , et de V_2PC vers V_2AsC . De ce fait, on peut conclure que l'effet de substitution dans les sites A est plus important que la substitution dans les sites M sur le module de compression.

III.2. Propriétés élastiques

III.2.1. Modules d'élasticités et température de Debye

Le comportement élastique d'un système hexagonal est décrit par cinq constantes indépendantes C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{12} , et C_{13} en plus de la sixième constante C_{66} définie par $C_{66}=(C_{11}-C_{12})/2$ [15]. Les deux constantes C_{11} et C_{33} sont reliées aux directions a et c respectivement, tandis que C_{44} est liée à la contrainte de cisaillement.

Dans le Tab.III.2, nous avons reporté les résultats obtenus pour les modules d'élasticité C_{ij} à partir des deux approximations GGA et LDA, avec les résultats théoriques de *Cover et al.* [6]. Il est connu que la GGA sous-estime les modules d'élasticité, par contre la LDA surestime ces modules. Dans la plupart des résultats obtenus, les modules d'élasticité obtenus par la GGA sont inférieurs aux valeurs calculées par la LDA, l'écart varie de 0% jusqu'à 12%. Nos résultats pour la GGA sont en accord avec les calculs de *Cover et al.*[6], utilisant aussi la GGA (PW-91) dans leurs calculs.

On remarque pour la GGA, et pour les composés V_2PC et Nb_2AsC que le C_{11} est un peu plus grand (5%) que le C_{33} à l'inverse de Nb_2PC où le C_{33} est 11% plus grand que C_{11} alors que pour V_2AsC les deux modules sont presque identiques. Pour les résultats obtenus par la LDA, on observe que le C_{33} est plus grand que C_{11} sauf pour le composé V_2AsC où C_{11} est légèrement supérieur à C_{33} . À partir de ces dernières observations, on peut dire que la direction c correspondante au module C_{33} est plus résistante à la contrainte. Les résultats obtenus pour C_{11} et C_{33} par la LDA sont en accord avec les résultats précédents pour la compression des paramètres a et c , la direction c est plus résistante à la compression par rapport à la direction a .

Le C_{44} est presque 50% inférieur à C_{11} et C_{33} selon les deux approximations. Ces résultats montrant une très faible résistance des phases MAX aux contraintes de cisaillement d'où leurs exceptionnelle usinabilité sur la matière finale [1,3, 16-18]. De même que le module de compression, l'effet du métal A (P ou As) sur les modules d'élasticité est plus important que l'effet du métal de transition M (V ou Nb).

Tableau III.2 : Constantes élastiques C_{ij} en GPa pour un monocristal.

Composé	Méthode	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{12}	C_{13}	C_{66}
V₂PC	GGA	376	354	208	123	139	128
	LDA	409	422	242	126	183	140
	Théo. [6]	376	386	204	113	168	
V₂AsC	GGA	331	332	166	104	175	113
	LDA	372	369	203	104	172	134
	Théo.[6]	330	320	161	124	137	
Nb₂PC	GGA	358	410	188	125	162	116
	LDA	407	437	220	136	184	135
	Théo.[6]	369	385	187	113	171	
Nb₂AsC	GGA	366	350	163	112	159	112
	LDA	366	385	195	125	189	120
	Théo.[6]	327	347	162	108	155	

Pour rendre ces valeurs plus significatives, nous avons présentés dans le Tab.III.3 les modules d'élasticités pour la forme polycristalline de ces composés. Le module de compression B et le module de cisaillement G sont obtenus à partir de l'approximation de *Hill*, cette approximation est basée sur les approches de *Reuss* et *Voigt* et donne la moyenne arithmétique des deux résultats (voir §.II.5.4) [15] : Comme il est connu, les constantes calculées à partir de la LDA sont un peu plus grandes (12%, 10% et 11% respectivement pour B , G et E) que les valeurs trouvées par la GGA. Néanmoins, pour le module de compression B l'écart entre la théorie et l'expérience [8] est réduit de 9% calculé par l'équation d'état à 5% calculé à partir des modules d'élasticité C_{ij} trouvés par la LDA. On peut observer que les résultats pour le module de compression obtenus par le fit des variations du volume en

fonction de la pression sont très proches à ceux calculés par l'approximation de *Hill*, la plus grande déviation (8 GPa) est celle de V_2AsC .

Le module de cisaillement G qui décrit le comportement d'un matériau sous l'influence d'une compression hydrostatique à volume constant [15], est presque 35% inférieur au module de compression B correspondant. Cela peut être expliqué par la structure lamellaire des phases MAX. Le V_2AsC présente la plus faible résistance au cisaillement, tandis que le V_2PC présente la plus grande résistance au cisaillement. Néanmoins, le rapport B/G est inférieur à la valeur critique 1.75 [21], montre que ces composés sont beaucoup plus fragiles que malléable [1,3].

Le module de *Young* exprime la résistance du matériau à une contrainte unidirectionnelle, il est très important pour les deux composés à base de phosphore V_2PC et Nb_2PC . De façon générale, le module de *Young* pour les phases MAX est un peu plus faible que celui des binaires MX. L'étirement selon la direction de la force appliquée s'accompagne par un raccourcissement dans la longueur de la direction perpendiculaire à la force [15], se comportement est exprimé par le rapport de *Poisson* ν . Inversement au module de *Young*, les composés à base d'arséniure possèdent le plus grand rapport de *Poisson* (0.25), tandis que le V_2PC à un rapport de poisson plus faible (0.2302 par la GGA et 0.2245 par la LDA).

Les fissurations dans les cristaux sont en relation directe avec l'anisotropie des propriétés thermiques ou élastiques, pour le système hexagonal, on peut définir deux facteurs d'anisotropie, le premier exprime l'anisotropie en cisaillement noté A_G , le deuxième exprime l'anisotropie en compression notée A_B [22, 23]. Toute déviation par rapport à l'unité (1.000) exprime une anisotropie. L'anisotropie en cisaillement est plus importante que l'anisotropie en compression, le composé V_2AsC possède une anisotropie très forte. La forte anisotropie élastique des phases MAX est liée directement à la grande différence entre les modules d'élasticité et à la diversité des liaisons chimiques existantes. Plus de discussion sur la forte anisotropie des phases MAX sera présentée dans la partie des propriétés électronique (§.III.4).

Tableau III. 3 : Modules d'élasticités pour un polycristal.

Compos	Méthode	B_{EOS} (GPa)	B (GPa)	G (GPa)	E (GPa)	ν	A_G	A_B
V₂PC	GGA	226	225	148	364	0.2302	1.694	1.297
	LDA		246	166	406	0.2245	2.095	1.439
	Theo.[6]		227	154	367			
V₂AsC	GGA	193	201	118	296	0.2545	2.114	1.858
	LDA		223	145	357	0.2328	2.045	1.492
	Theo.[6]		197	124	307			
Nb₂PC	GGA	227	224	139	345	0.2429	1.693	1.559
	LDA		250	158	391	0.238	1.848	1.445
	Theo.[6]		226	145	358			
Nb₂AsC	GGA	204	208	123	308	0.2530	1.771	1.469
	LDA		234	136	341	0.2565	2.091	1.734
	The.[6]		204	126	312			
	Exp. [8]	224						

A partir des modules d'élasticités nous avons calculé les vitesses V_l , V_t et V_m et puis la température de Debye θ_D (voir §.II.5.4) selon les deux approximations GGA et LDA (Tab.III.4). La première remarque c'est la surestimation des valeurs trouvées par la LDA. Les densités ρ calculées par la GGA sont très proches aux valeurs expérimentales [1]. La densité ρ décroît dans l'ordre suivant Nb₂AsC, Nb₂PC, V₂AsC et V₂PC. La vitesse longitudinale V_l est d'environ 42% supérieure à la vitesse transversale V_t , de façon générale les valeurs des vitesses moyennes calculées traduisent bien la dureté de ces composés [24-27].

Tableau III.4 : La densité ρ , la vitesse longitudinale V_l , transversal V_t , moyenne V_m et la température de Debye θ_D .

Comp.	App.	ρ (g/cm ³)	V_l (m/s)	V_t (m/s)	V_m (m/s)	θ_D (K)
V₂PC	GGA	5.419	8827	5225	5788	772
	LDA	5.717	9041	5388	5964	810
	Exp.[1]	5.38				
	GGA	6.597	7369	4228	4697	613
V₂AsC	LDA	7.021	7700	4544	5035	671
	Exp.	6.63 ^[1]	—	—	—	444 ^[26]
V₂AlC	Exp.[24]	4.81	7989	4913	5421	696
	Calc.[28] ³	4.88	7750	4337	4828	628
	GGA	6.971	7662	4465	4953	617
Nb₂PC	LDA	7.262	7964	4664	5171	653
	Exp.[1]	7.09	—	—	—	—
	GGA	7.871	6874	3952	4390	537
Nb₂AsC	LDA	8.267	7088	4055	4506	561
	Exp.	8.02 ^[1]	—	—	—	520 ^[29]
Nb₂AlC	Exp.[24]	6.34	7125	4306	4760	577
	Calc.[28] ³	6.36	7266	4287	4750	578

³ Utilisant nos résultats publiés dans la référence [28].

La température de *Debye* varie dans le même ordre que la vitesse moyenne, elle diminue dans l'ordre suivant V_2PC , Nb_2PC , V_2AsC et Nb_2AsC , donc les composés à base de phosphore possèdent la plus grande température de *Debye*, une grande dureté et une température de fusion T_m plus élevée⁴ [27]. La température de *Debye* calculée pour Nb_2AlC est 578 K [28] qui est en excellente accord avec celle mesurée par la vitesse du son pour le même composé, pour le V_2AlC elle est moins bonne [24]. θ_D calculée pour V_2AsC est 38% supérieure à celle mesurée par la vitesse du son [26]. Pour le Nb_2AsC la déviation est d'environ 3.5% entre le calcul et les mesures thermiques [29].

III.2.2. Effet de la pression sur les modules d'élasticités

Dans cette partie, on va étudier le comportement élastique des composés V_2PC , V_2AsC , Nb_2PC et Nb_2AsC . Le comportement élastique est caractérisé par une dépendance linéaire des constantes élastiques en fonction de la contrainte extérieure, dans ce domaine d'élasticité linéaire la loi de *Hooke* est applicable [30].

Nous avons présenté les résultats obtenus à partir de l'approximation LDA, ce choix est justifié par la diminution d'erreur (GGA: 7% et LDA : 4%) observée pour le module de compression de Nb_2AsC en comparaison avec le seul travail expérimental [8], voir Tab.III.3.

III.2.2.1. Effet de la pression sur les modules d'élasticités du V_2PC :

Les résultats obtenus pour ce composé sont présentés dans la Fig.III.13, on remarque bien une dépendance linéaire des constantes élastiques C_{ij} en fonction de la pression hydrostatique appliquée. Un fit linéaire montre l'augmentation des C_{ij} , les modules C_{11} et C_{33} liés aux directions a et c respectivement restent les plus grands. Avec l'augmentation de la pression, l'écart entre C_{44} et C_{11} ou bien C_{33} devient un peu plus important. La résistance en cisaillement (C_{44}) reste très faible devant la résistance en compression selon les deux directions a et c (C_{11} et C_{33}). L'effet de la pression est plus important sur C_{11} et C_{33} que C_{44} .

⁴ Plusieurs relations ont été données pour faire le lien entre la température de Debye θ_D et la température de fusion T_m : $T_m \propto \theta_D^2$ (pp.126-138 de la référence [27]).

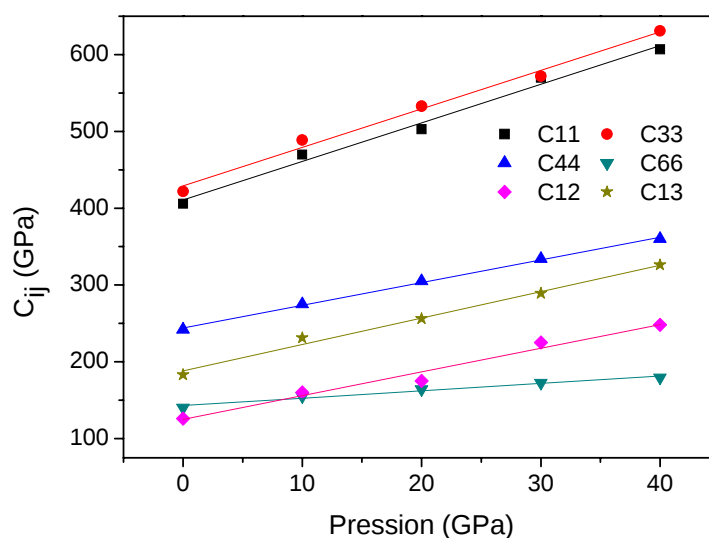


Figure (III.13) : Dépendance des constantes élastiques en fonction de la pression pour le composé V_2PC .

L'effet de la pression hydrostatique sur les modules d'élasticité pour un polycristal est discuté à travers le module de compression B , le module de cisaillement G , le module de Young E , le rapport de Poisson ν et les deux facteurs d'anisotropie A_B et A_G . Comme nous sommes dans la gamme d'élasticité, on va utiliser un fit linéaire pour la reproduction des résultats obtenus.

Les résultats obtenus pour V_2PC sont présentés dans la Fig.III.14, on observe une dépendance linéaire des modules B , G et E . le module de Young est le plus dépendant à la pression, suivi par le module de compression B , le module de cisaillement G est caractérisé par la plus faible dépendance à la pression. La résistance à l'étirement est la plus élevée, et augmente rapidement avec la contrainte extérieure. Le module de compression B reste d'environ 30% inférieur à E . L'allure du module de cisaillement reflète la faible résistance aux contraintes de cisaillement pour ce composé.

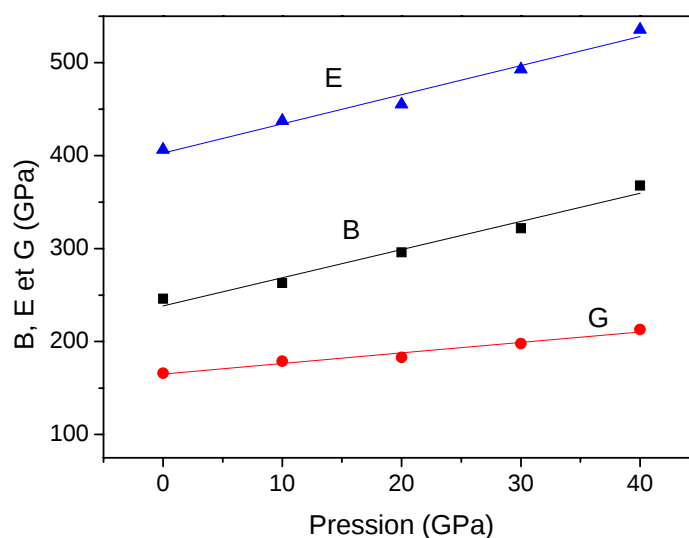


Figure (III.14) : Dépendance des modules d'élasticité B , G et E en fonction de la pression pour le composé V_2PC .

Vu le grand écart entre les modules d'élasticité, on a observé une forte anisotropie en compression A_B et en cisaillement A_G . L'effet de la pression sur A_G est plus important que sur A_B , l'anisotropie en cisaillement augmente de 2.11 à 0 GPa jusqu'à 2.46 à 40 GPa, tandis que l'anisotropie en compression reste presque constante autour de 1.48. Le rapport de *Poisson* ν augmente avec la même vitesse que l'anisotropie en cisaillement. A partir de la définition du rapport de *Poisson* on peut conclure que l'élongation et le rétrécissement ne varient pas de la même façon [15].

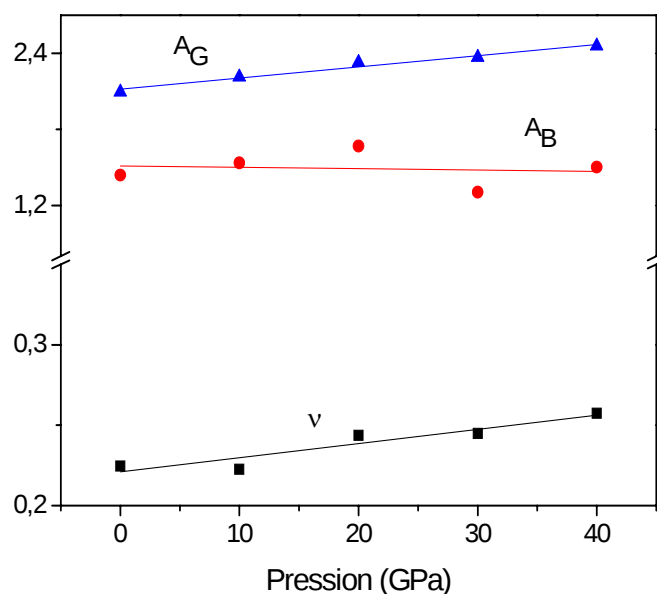


Figure (III.15) : Dépendance des modules d'élasticité A_G , A_B et ν en fonction de la pression pour le composé V_2PC .

III.2.2.2. Effet de la pression sur les modules d'élasticités du V_2AsC :

Le fit linéaire ne reproduit pas parfaitement les résultats obtenus pour ce composé. D'une façon générale, les modules d'élasticité C_{ij} augmentent avec la pression. À 0 GPa, les deux modules C_{11} et C_{33} sont presque identiques, en augmentant la pression le C_{33} devient un peu plus important que C_{11} , tandis que C_{44} augmente linéairement avec la pression. La réponse de C_{33} à la pression est la plus rapide, le C_{66} présente la plus faible dépendance.

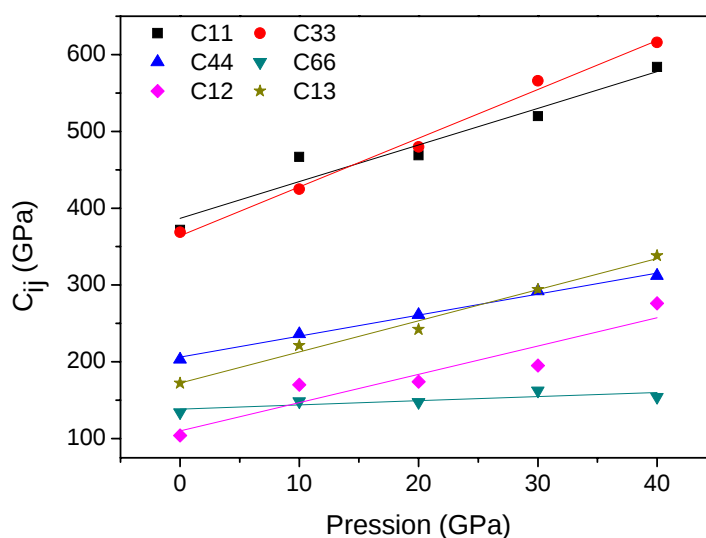


Figure (III.16) : Dépendance des constantes élastique en fonction de la pression pour le composé V_2AsC .

Dans le cas du V_2AsC , on observe que le module de compression B est plus dépendant à la pression, suivi par le module de Young E . A une pression de 40 GPa, l'ordre d'augmentation de B et E est respectivement 80% et 40%, à cette pression l'écart entre ces deux modules diminue de 139 à 103 GPa. Le module de cisaillement G présente la plus faible dépendance en pression, la pression varie de 0 jusqu'à 40 GPa, le module de cisaillement augmente de 34%.

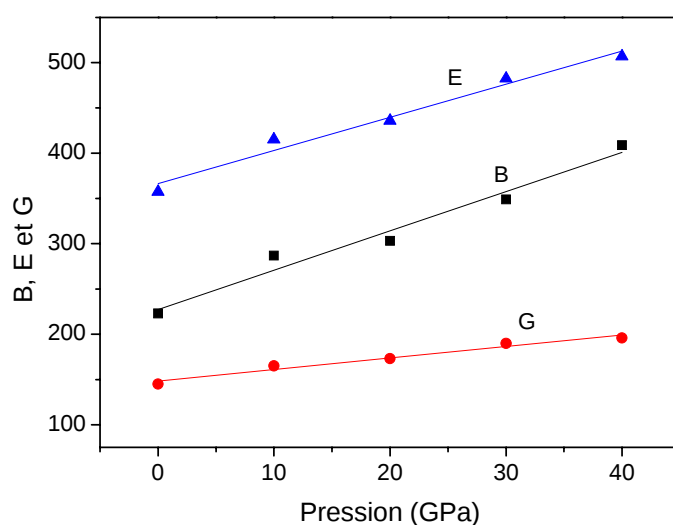


Figure (III.17) : Dépendance des modules d'élasticité B , G et E en fonction de la pression pour le composé V_2AsC .

D'une façon générale, sur la Fig.III.18, le fit montre que l'anisotropie en compression A_B est presque constante autour de 1.5. L'anisotropie en cisaillement A_G augmente de 2.04 à 2.38 (16%). Le rapport de Poisson ν augmente de 26%.

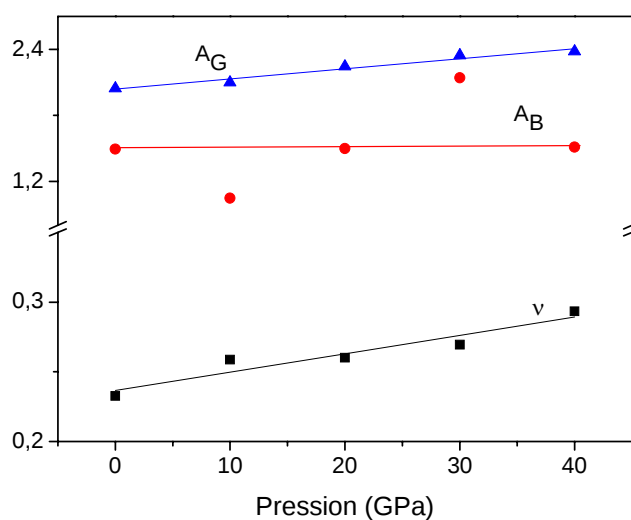


Figure (III.18) : Dépendance des modules d'élasticité A_G , A_B et ν en fonction de la pression pour le composé V_2AsC .

III.2.2.3. Effet de la pression sur les modules d'élasticités du Nb₂PC :

Le fit linéaire reproduit parfaitement les résultats obtenus pour le Nb₂PC dans la Fig.III.19. Le C_{33} reste plus grand que C_{11} avec un écart de 27 GPa, aussi bien la dépendance de C_{33} et C_{11} à la pression est plus importante que celle des autres modules C_{44} , C_{66} , C_{12} et C_{13} . La résistance à la contrainte de cisaillement exprimée par C_{44} augmente avec la pression, mais reste d'environ 45% plus petite que C_{11} et C_{33} .

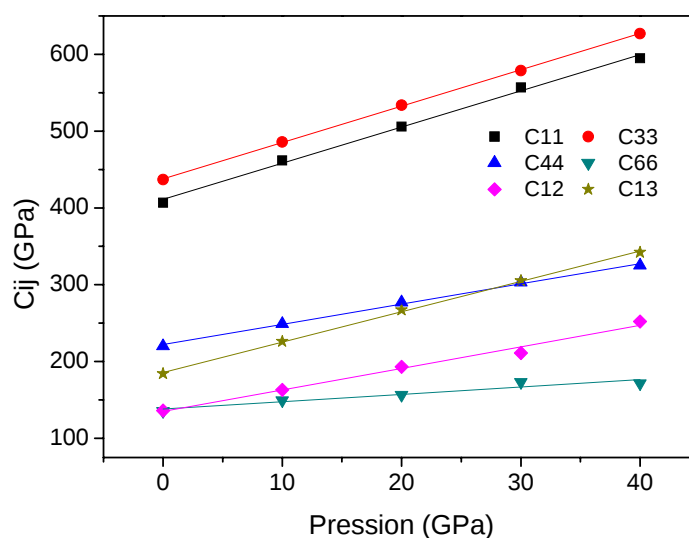


Figure (III.19) : Dépendance des constantes élastique en fonction de la pression pour le composé Nb₂PC.

On observe pour Nb₂PC que les résultats calculés du module de compression B est de *Young* E présentent une très légère déviation par rapport à la droite du fit, voir Fig.III.20. Les vitesses de variation de E et de B sont presque identiques, le module de *Young* augmente de 28%, tandis que le module de compression B augmente de 45%. Le module de cisaillement G est moins dépendant de la pression, l'augmentation est de l'ordre de 27%.

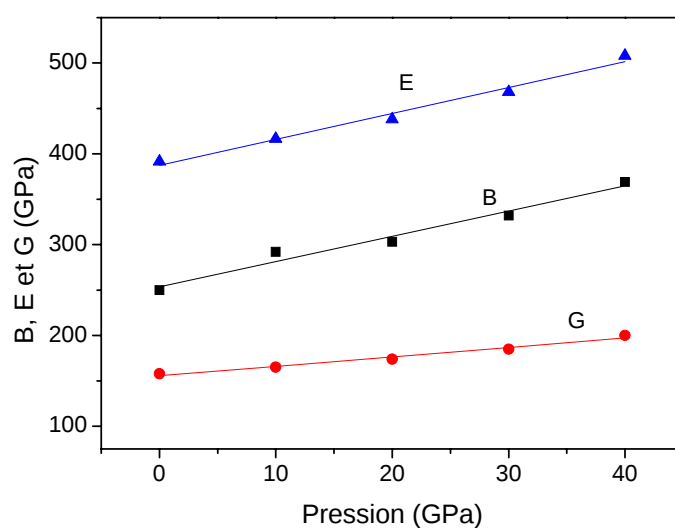


Figure (III.20) : Dépendance des modules d'élasticité B , G et E en fonction de la pression pour le composé Nb_2PC .

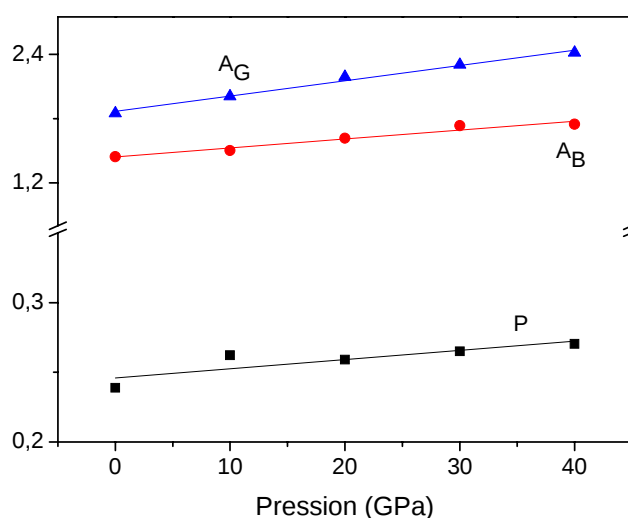


Figure (III.21) : Dépendance des modules d'élasticité A_G , A_B et v en fonction de la pression pour le composé Nb_2PC .

Les résultats obtenus pour l'anisotropie en compression A_B et en cisaillement A_G présentés dans la Fig.III.21, coïncident avec le fit linéaire. L'augmentation de la pression donne une augmentation de 30%, 20% et 17% respectivement de l'anisotropie en cisaillement A_G , en compression A_B et du rapport de Poisson v . L'effet de la pression est plus important sur l'anisotropie en cisaillement que l'anisotropie en compression.

III.2.2.4. Effet de la pression sur les modules d'élasticités du Nb₂AsC :

Les modules d'élasticité C_{ij} varient linéairement avec la pression. On remarque que pour des pressions inférieures à 20 GPa, le C_{33} est un peu plus grand que C_{11} , au delà de 20 GPa le C_{11} devient le plus grand contrairement au comportement du composé V₂AsC (voir Fig.III.16). Donc à basse pression la direction c est plus résistante à la compression, mais à haute pression la direction a devient plus résistante. La dépendance de C_{11} à la pression est la plus élevée. Le C_{44} reste d'environ 35% inférieur à C_{11} et C_{33} .

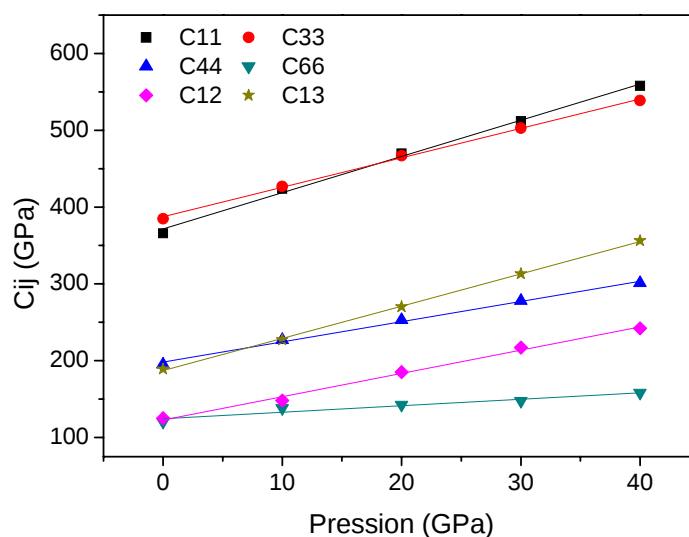


Figure (III.22) : Dépendance des constantes élastique en fonction de la pression pour le composé Nb₂AsC.

Le module de compression B est le plus dépendant à la pression, le taux d'augmentation est de l'ordre de 68%, donc la résistance en compression pour le Nb₂AsC augmente rapidement. Le module de Young E augmente de 35%, mais de façon un peu plus lente que le module de compression B . Le module de cisaillement G est le plus faible dans la série étudiée, aussi bien que le taux d'augmentation. Pour une pression de l'ordre de 40 GPa le module de cisaillement augmente de 26%.

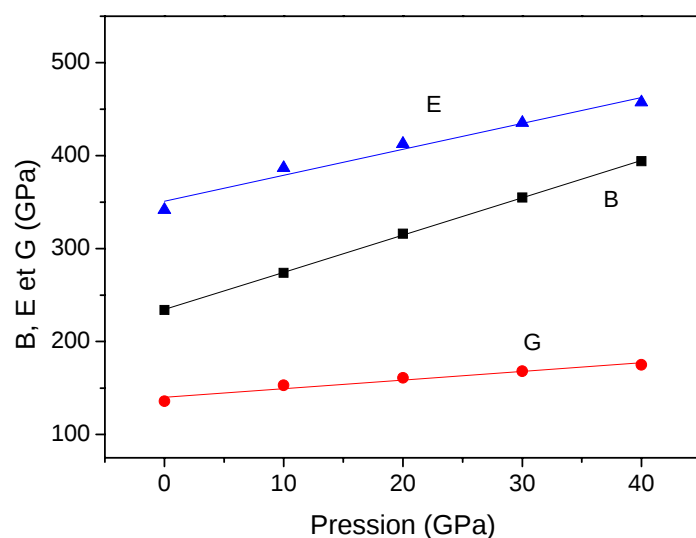


Figure (III.23) : Dépendance des modules d'élasticité B , G et E en fonction de la pression pour le composé Nb_2AsC .

Pour le composé Nb_2AsC , on observe que l'anisotropie en cisaillement est plus dépendante à la pression, avec un taux d'augmentation d'environ 51%. L'anisotropie en compression et le rapport de *Poisson* ν augmentent de 20% pour une pression de 40 GPa, voir Fig.III.24.

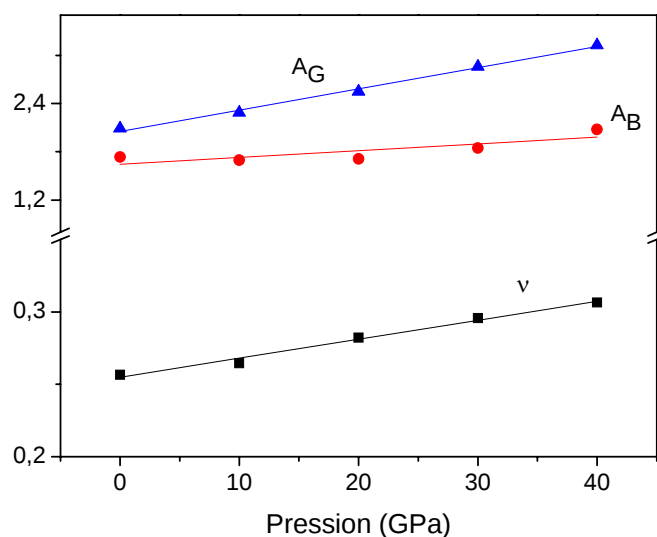


Figure (III.24) : Dépendance des modules d'élasticité A_G , A_B et ν en fonction de la pression pour le composé Nb_2AsC .

Comme conclusion de cette partie, les résultats obtenus à 0 GPa montrent des propriétés mécaniques intéressantes. Les résultats obtenus par la LDA pour le C_{11} et le C_{33} sont en très bon corrélation avec celles de *cover et al.* [6], $C_{33} > C_{11}$ pour V_2PC , Nb_2PC et Nb_2AsC marche bien avec la compression des longueurs a et c . les modules de compression B calculés par l'*EOS* sont très proche à ceux calculé a partir des constantes élastique C_{ij} . Les composés à base du phosphore possèdent les plus grands module de compression ou de cisaillement, les phases à base d'arséniure présentent la plus faible résistance en cisaillement. Le module de *Young* décroît dans l'ordre suivant : V_2PC , Nb_2PC , Nb_2AsC et V_2ASC . L'anisotropie en cisaillement est plus importante que l'anisotropie en compression et reflet bien la nature lamellaire des phases MAX.

Les densités calculées sont très proches aux valeurs expérimentales. La vitesse longitudinale est d'environ 42% supérieur que la vitesse transversale, la vitesse moyenne décroît avec la dureté des composés étudiés. Le V_2PC avec la plus grande dureté possède la plus grande température de *Debye*.

Jusqu'à une pression de l'ordre de 40 GPa les phases étudiées ont un comportement élastique. Le taux d'augmentation des modules de compression unidirectionnelles C_{11} et C_{33} est le plus élevé. Pour les composés à base de phosphore le C_{33} reste plus grand que C_{11} quelque soit la valeur de la pression, tandis que pour les phases à base d'arséniure on a observé une inversion d'ordre : pour le V_2AsC , le C_{11} est un peu plus grand que C_{33} à 0 GPa et à partir de 20 GPa le C_{33} devient le plus grand. Pour le Nb_2AsC , à 0 GPa C_{33} est un peu plus grand que C_{11} mais à partir de 20 GPa le C_{11} devient le plus grand et l'écart entre les deux constantes augmente avec la pression.

Le module de *Young* est plus dépendant à la pression que le module de compression pour les composés à base du phosphore, l'inverse est observé pour les composés à base d'arséniure. Le module de cisaillement présent la plus faible dépendance à la pression et la faible résistance des phases MAX aux contraintes de cisaillements. Le facteur d'anisotropie en cisaillement est plus dépendant à la pression que le facteur d'anisotropie en compression, le rapport de *Poisson* augment légèrement avec la pression.

Nos résultats sont en très bon accord avec les travaux expérimentaux récents sur les propriétés mécaniques des phases MAX [1, 3, 16-18], et leurs capacités d'emmagasiner une énergie importante de déformation sans être endommagées ou sans subir une transition de phase.

III.3. Propriétés thermodynamiques

Comme nous l'avons déjà mentionné, les phases MAX sont caractérisées par une bonne stabilité à haute pression [3, 10-14]. De plus, elles montrent une excellente stabilité à haute température, les phases MAX ne fondent pas, mais se dissocient à des températures de l'ordre de 1400 °C [1, 3, 31-34]. De ce fait, il est très important d'étudier les propriétés thermodynamiques [27,35] ainsi que l'effet de la température sur quelques paramètres structuraux de ces composés (la capacité calorifique, le coefficient d'expansion, la température de *Debye*, le module de compression et la variation relative du volume).

III.3.1. Propriétés thermodynamiques du V₂PC :

L'effet de la température et de la pression sur le module de compression B est présenté sur la Fig.III.25. Dans la Fig.III.25a, nous avons tracé la variation de B en fonction de la température pour trois valeurs de pression différentes 0, 20 et 40 GPa. Pour les très basses températures inférieures à 100 K le module de compression apparaît constant 217, 304 et 389 GPa pour les valeurs de pression suivantes 0, 20 et 40 GPa respectivement, au delà de 200 K, le module de compression diminue linéairement avec l'augmentation de la température. A 1200 K les valeurs de B sont 183, 272 et 359 GPa respectivement pour les pressions 0, 20 et 40 GPa. Dans le Fig.III.25b, nous avons tracé la variation de B en fonction de la pression pour différentes valeurs de la température, le module de compression augmente linéairement avec la pression quelque soit la valeur de la température T .

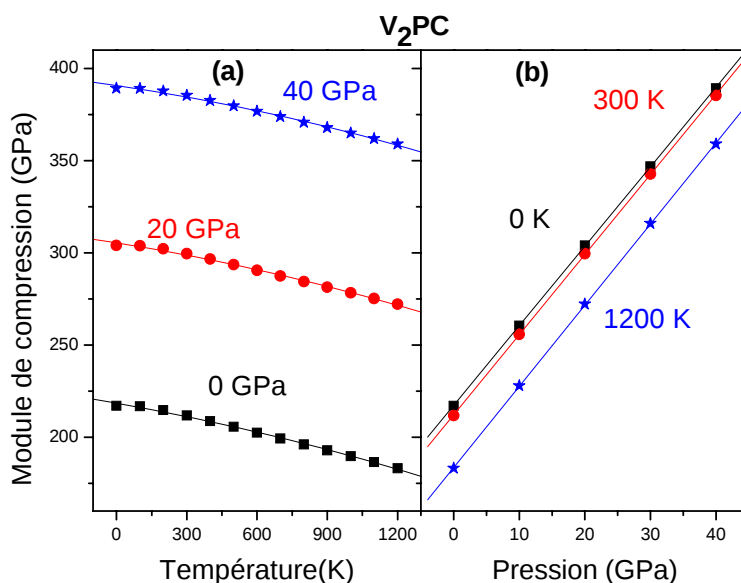


Figure (III.25) : Effet de la température et de la pression sur le module de compression pour V_2PC .

La Fig.III.26b présente la variation relative du volume en fonction de la pression pour différentes valeurs de la température. Pour des températures inférieures à 300 K, on observe que l'effet de la pression sur le volume est très faible, alors que, pour 1200 K la variation est plus appréciée, en augmentant la température la variation du volume augmente de plus en plus. La variation du volume dans la Fig.III.26b explique bien la variation du module de compression dans la Fig.III.25b.

Le module de compression B nous informe sur la résistance d'un matériau à la contraction, le coefficient d'expansion α nous informe sur le degré de dilatation (en 3 dimensions) d'un matériau [35].

Le coefficient d'expansion volumique α sous l'effet de la température est présenté dans la Fig.III.26a. Pour des températures inférieures à 600 K, l'expansion est très rapide pour toutes les valeurs de pression, en fonction de T^3 . Pour $T > 600$ K l'expansion devient très faible est atteint une valeur de saturation, ce point de saturation dépend fortement de la pression extérieure, à 0 GPa et pour 1200 K le point de saturation est autour de $4.11 \times 10^{-5} K^{-1}$, se réduit de 50% ($2.21 \times 10^{-5} K^{-1}$) à une pression de 40 GPa. Dans la Fig.III.26a, le coefficient

d'expansion à 0 GPa est de l'ordre de 0.8 , 2.7 et $4.1 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ respectivement pour 100, 300 et 1200 K ces valeurs diminuent de plus de 50% à une pression de 40 GPa.

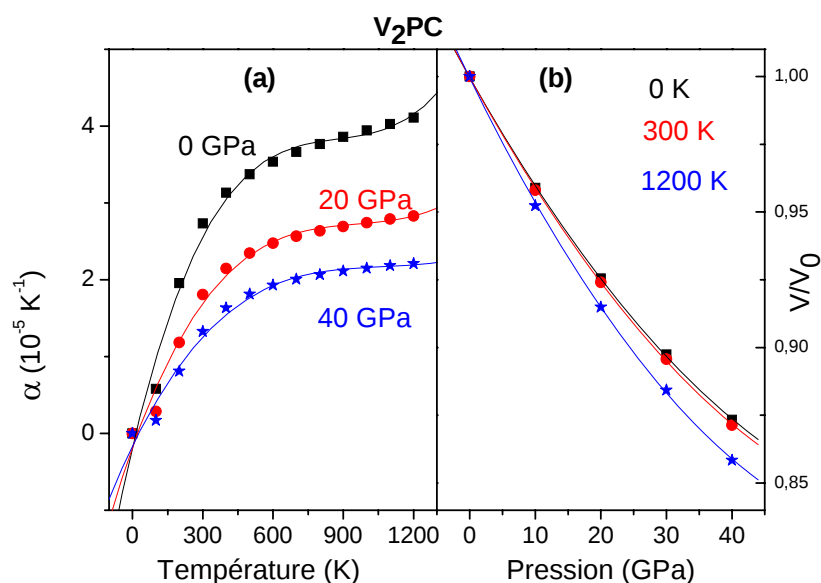


Figure (III.26) : Effet de la température sur le coefficient d'expansion et la variation relative du volume pour V₂PC. (V_0 est le volume d'équilibre pour les températures 0K, 300K et 1200K).

Les capacités thermiques à volume constant C_v et pression constante C_p sont présentées dans la Fig.III.27. Pour de basses températures $C_v = C_p = \alpha T + \beta T^3$, (voir la figure incluse dans Fig.III.27a), C_v (C_p) augmente rapidement avec la température [1, 3, 27], à partir de 600 K la variation devient plus faible est la capacité thermique C_v atteint sa valeur de saturation (98 J/mol.K sur le graphe) donnée par la loi de *Dulong et Petit* [27] $C_v = 3nN_A K_B = 103$ (J/mol.K), où n est le nombre d'atome par molécule, N_A le nombre d'*Avogadro*, et K_B la constante de *Boltzmann*. Pour $T > 600$ K, C_p est faiblement dépendant de la température et change légèrement.

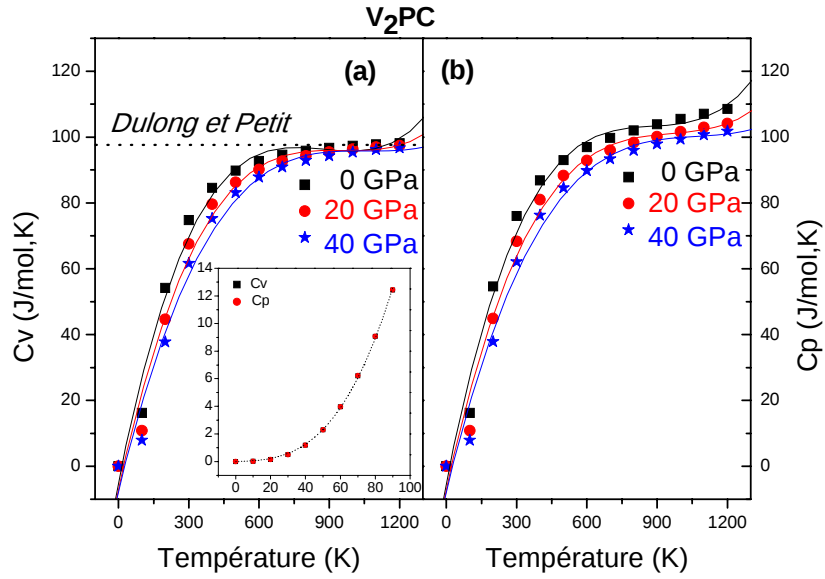


Figure (III.27) : Effet de la température sur les capacités thermiques C_v et C_p pour V_2PC .

Les résultats obtenus à partir du programme de *GIBBS* [36] pour la température de *Debye* θ_D à pression et température nulles, sont très proches à ceux calculés à partir des constantes élastiques (§.III.2.1), la déviation est de l'ordre de 3%.

L'effet de la température et de la pression sur la température de *Debye* θ_D est présenté dans la Fig.III.28. La dépendance à la température est quadratique, pour de faibles températures θ_D est légèrement dépendante de la température. Pour $T > 300$ K, θ_D varie rapidement et atteint la valeur 948 K pour des conditions extrêmes de température et de pression 1200 K et 40 GPa. L'effet de la pression est présenté dans la Fig.III.28b, on observe une dépendance linéaire de θ_D en fonction de la pression.

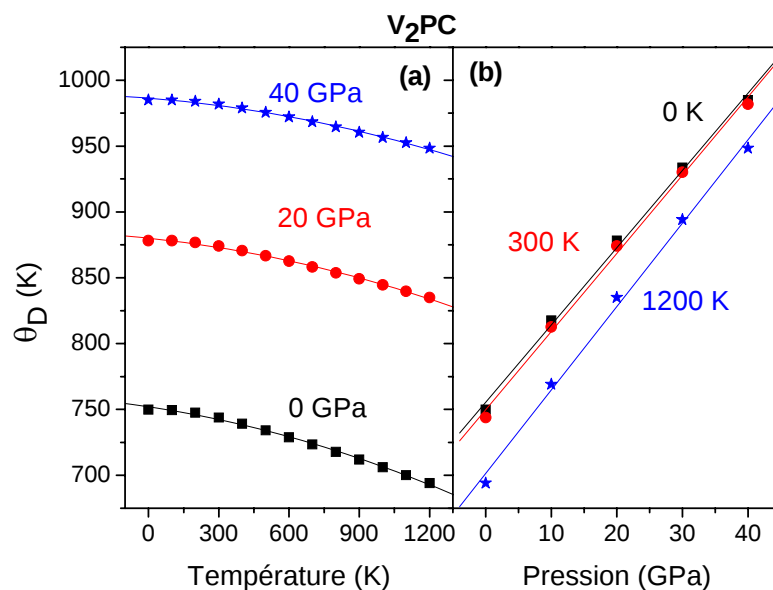


Figure (III.28) : Effet de la température et de la pression sur la température de Debye pour V_2PC .

III.3.2. Propriétés thermodynamiques du V_2AsC :

L'effet de la température et de la pression sur le module de compression B de V_2AsC est présenté dans la Fig.III.29. Pour des températures inférieures à 100 K, le module de compression est indépendant de T , au delà de 200 K le B diminue linéairement en fonction de T . La diminution du module de compression est de l'ordre de 23%, 14% et 10% respectivement pour 0, 20 et 40 GPa. Donc l'effet de la température sur B diminue avec l'augmentation de la pression. Le tracé de B en fonction de la pression pour les températures 0, 300 et 1200 K dans la Fig.III.29b, montre que B est linéairement dépendant de la pression quelque soit la température.

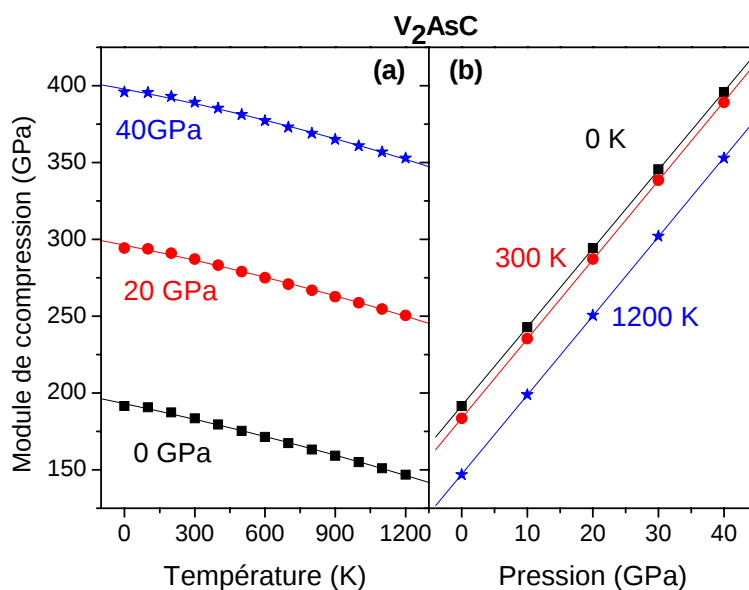


Figure (III.29) : Effet de la température et de la pression sur le module de compression pour V_2AsC .

Le module de compression est en relation directe avec la contraction du volume [30]. La variation relative du volume V/V_0 pour les températures 0, 300 et 1200 K est présentée dans la Fig.III.30b, pour $T < 300$ K le rapport V/V_0 est faiblement dépendant de la température, pour 1200 K la diminution du volume est d'environ 16%.

Le coefficient d'expansion α à différentes pressions est présenté dans la Fig.III.30a, pour $T < 600$ K, l'expansion est très rapide; 3.9 , 2.4 et $1.7 \times 10^{-5} K^{-1}$ pour les pressions 0, 20 et 40 GPa. La valeur de α calculée est d'environ 50% supérieure que la valeur mesurée expérimentalement (on note aussi une déviation de 50% entre les valeurs expérimentales). A 1200 K l'expansion est maximale $5.7 \times 10^{-5} K^{-1}$. L'effet de la pression sur α est très important, le coefficient d'expansion atteint la saturation rapidement pour des pressions supérieures à 20 GPa.

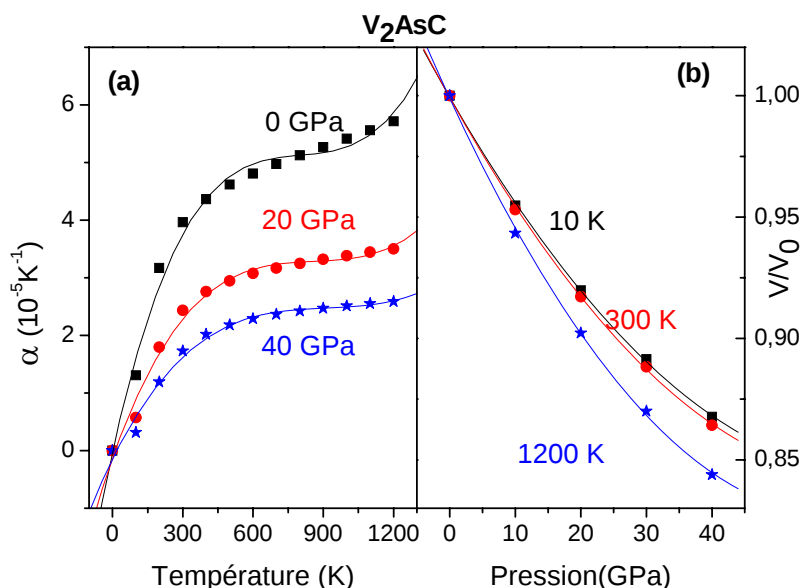


Figure (III.30) : Effet de la température sur le coefficient d'expansion et la variation relative du volume pour V_2AsC . (V_0 est le volume d'équilibre pour les températures 0K, 300K et 1200K).

Les capacités thermiques à volume constant C_v , et à pression constante C_p sont présentées dans la Fig.III.31. A basse température la capacité thermique est bien décrite par la formule $C_v = C_p = \alpha T + \beta T^3$ (voir la figure incluse dans Fig.III.31a). C_v augmente rapidement avec la température (en T^3) jusqu'à 600 K où elle devient presque constante et légèrement dépendante de la pression. L'augmentation de la pression fait éloigner le point de saturation (limite de *Dulong et Petit*) $C_v=98$ (J/mol.K). La capacité thermique à pression constante C_p devient faiblement dépendante de la température pour $T > 700$ K, l'effet de la pression est un peu appréciée à haute température pour la C_p .

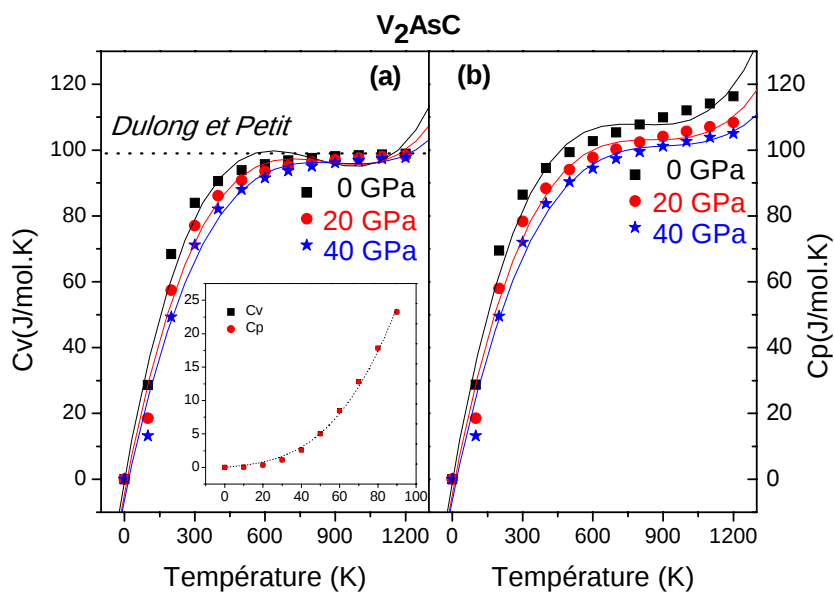


Figure (III.31) : Effet de la température sur les capacités thermiques C_v et C_p pour V_2AsC .

A 0 GPa et 0 K, la température de *Debye* calculée en utilisant les constantes élastiques (613 K) est d'environ 6% supérieure à celle calculée par le programme *GIBBS* (576 K). A basse température ($T < 200$ K), Fig.III.32a, la température θ_D est indépendante de la température et prend les valeurs 576, 708 et 814 K respectivement pour les pressions 0, 20 et 40 GPa. Pour des températures supérieures à 300 K, θ_D diminue linéairement avec l'augmentation de la température, la diminution de θ_D est de l'ordre de 12%, 7% et 5% pour les pressions 0, 20 et 40 GPa. Dans la Fig.III.32b, on observe que la température de *Debye* augmente linéairement avec la pression pour toutes les valeurs de la température, la température θ_D à la température ambiante et à 0 GPa est d'environ 10% supérieure à celle calculée à 1200 K.

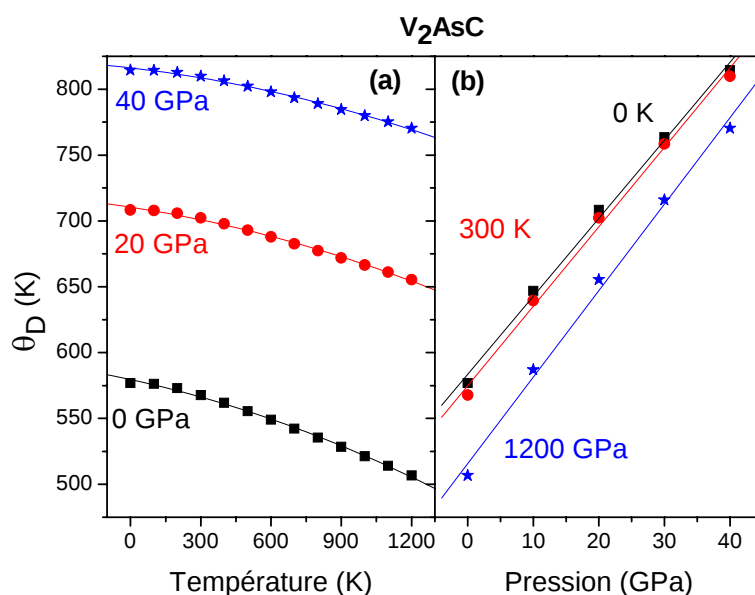


Figure (III.32) : Effet de la température et la pression sur la température de Debye θ_D pour V_2AsC .

III.3.3. Propriétés thermodynamiques du Nb_2PC :

La variation du module de compression en fonction de la température et de la pression est présentée dans la Fig.III.33, à basse température ($T < 200$ K) le module de compression est indépendant de la température mais varie avec la pression; pour les pressions 0, 20 et 40 GPa, les valeurs de B sont 217, 306 et 394 GPa respectivement. Au delà de 200 K, une décroissance linéaire avec la température est observée, à 1200 K la diminution du module de compression est d'environ 14%, 9% et 7% par rapport aux valeurs initiales. On observe bien que le taux de diminution est inversement proportionnel à la pression. En Fixant la température à 0, 300 et 1200 K, le module de compression augmente linéairement avec la pression.

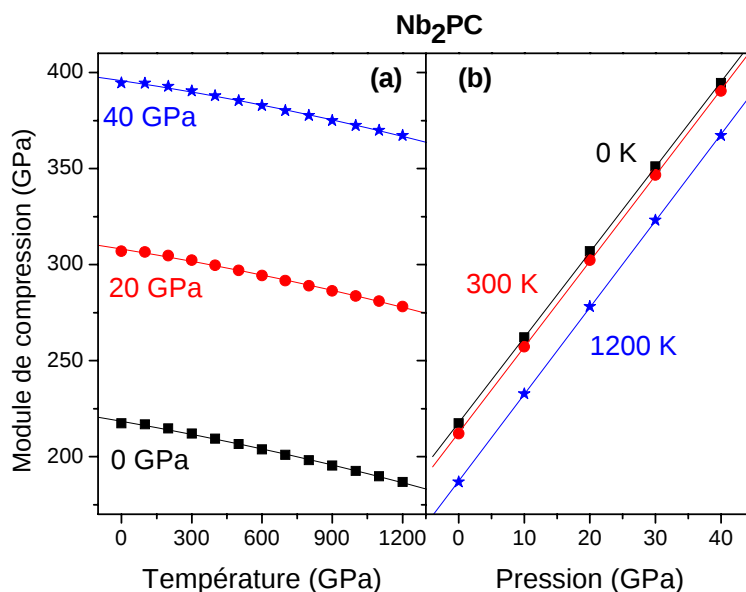


Figure (III.33) : Effet de la température et de la pression sur le module de compression pour Nb_2PC .

Comme nous l'avons vu dans la Fig.III.33 pour le module de compression, la variation relative du volume augmente avec la température comme le montre la Fig.III.34b, elle est de 12.6, 12.8 et 14 % pour les températures 0, 300 et 1200 K , cet ordre de croissance est en accord avec les valeurs du module de compression calculées pour les mêmes températures.

D'un autre côté, l'augmentation de la température va provoquer une certaine élongation (en trois dimensions), ce phénomène est exprimé par le coefficient d'expansion α . On observe dans la Fig.III.34a que le coefficient d'expansion est très sensible à la température et augmente rapidement avec la température jusqu'à 600 K, pour 300K l'expansion est d'environ 2.54, 1.71 et 1.28 ($10^{-5}K^{-1}$). L'effet de la pression extérieure sur α est très important, on remarque qu'à 1200 K l'expansion à 0 GPa est de 3.42 ($10^{-5}K^{-1}$) et décroît de 46% à 1.83 ($10^{-5}K^{-1}$) pour 40 GPa.

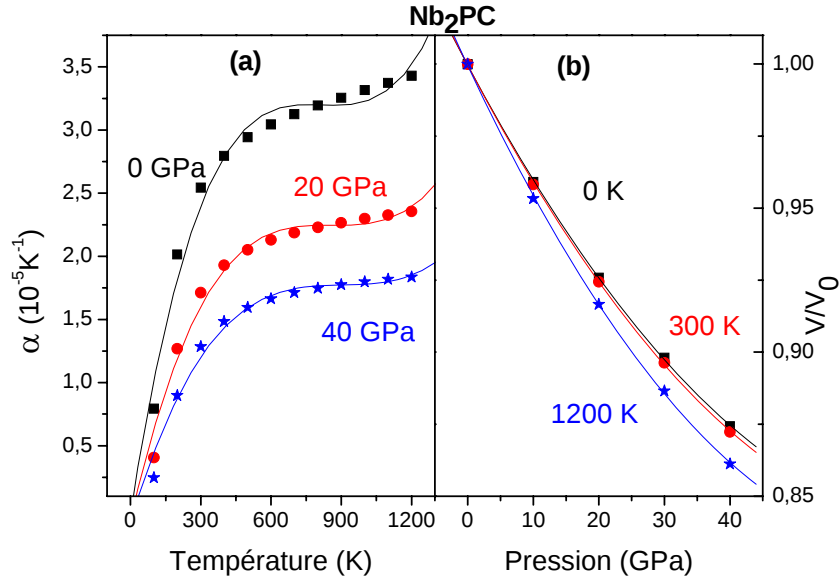


Figure (III.34) : Effet de la température et de la pression sur le coefficient d'expansion et la variation relative du volume pour Nb₂PC. (V_0 est le volume d'équilibre pour les températures 0K, 300K et 1200K).

Les capacités thermiques sont présentées dans la Fig.III.35, C_v et C_p augmentent rapidement ($C_v = C_p = \alpha T + \beta T^3$) pour des températures inférieures à 100 K (voir la figure incluse dans Fig.III.35a). La capacité thermique C_v calculée à 300 K est de l'ordre de 82, 76 et 72 (J/mol.K) respectivement pour les pressions 0, 20 et 40 GPa, l'écart entre les valeurs à 0 et à 40 GPa est inférieur à 12%. Au delà de 300 K, la variation devient très lente, et C_v atteint la valeur de saturation $C_v = 97.3$ (J/mol.K) qui correspond à la limite classique de *Dulong et Petit* $C_v = nN_A K_B = 103$ (J/mol.K). Donc C_v de saturation est supérieure à C_v pour 300 K à pression nulle d'environ 15%. La température de saturation est de l'ordre de 700 K, proche à celle mesurée pour Nb₂SnC (800 K) [37].

Pour des températures inférieures à 100 K, la capacité thermique à pression constante C_p varie de la même façon que C_v . A température ambiante 300 K, $C_p = 83$ (J/mol.K) un peu plus grande que celle de Nb₂SnC 75 (J/mol.K) [37]. Pour $T > 300$ K, C_p augmente lentement avec la température, est atteinte les valeurs 107, 104 et 102 pour les pressions 0, 20 et 40 GPa.

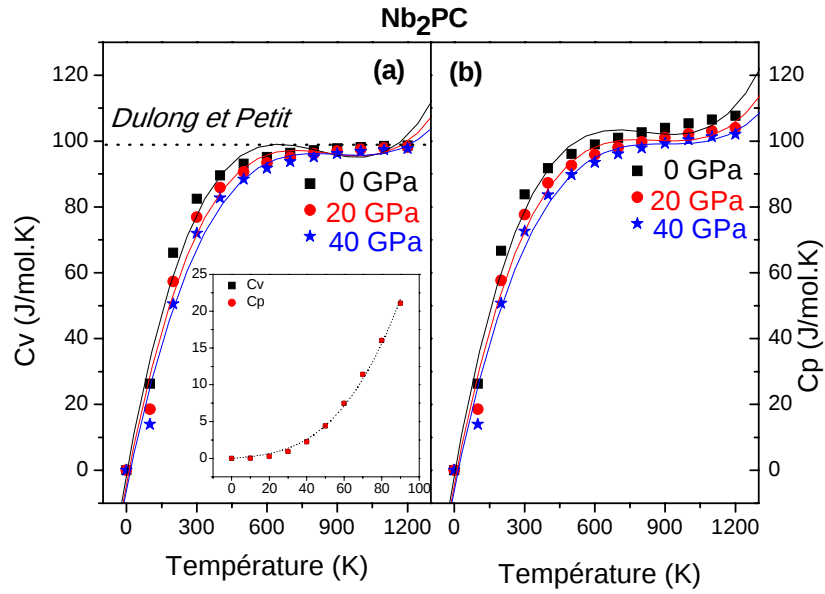


Figure (III.35) : Effet de la température sur les capacités thermiques C_v et C_p pour Nb_2PC .

La variation de la température de *Debye* θ_D en fonction de la température et de la pression est présentée dans la Fig.III.36. À zéro GPa et zéro K la valeur de θ_D est 602 K qui est inférieure de 2.5% par rapport à θ_D calculée à travers les constantes élastiques.

L'effet de la température sur θ_D est présenté dans la Fig.III.36a, pour $T < 200$ K la température de *Debye* est indépendante de la température extérieure. En augmentant la température, θ_D décroît linéairement. Dans la Fig.III.36b, on peut observer une augmentation linéaire de la température de *Debye* avec la pression pour les différentes températures 0, 300 et 1200 K. Pour les conditions extrêmes de pression et de température 40 GPa et 1200 K, la valeur de θ_D est 769 K.

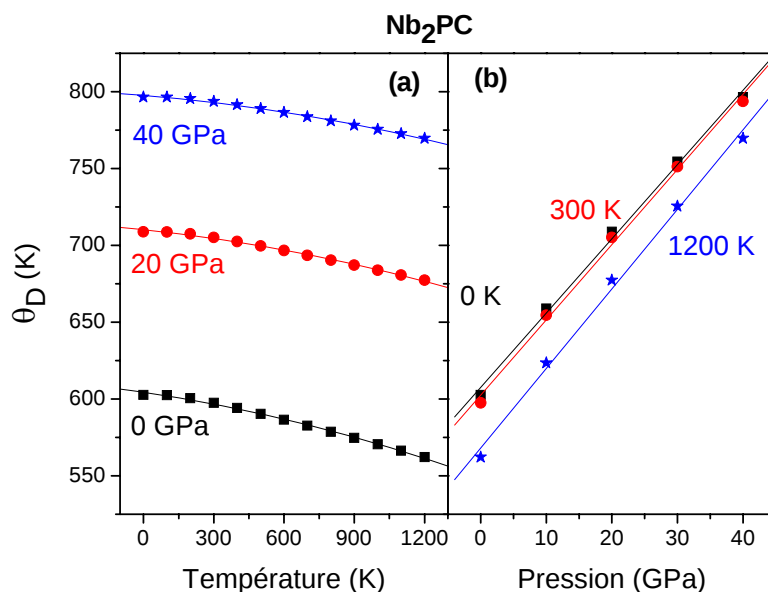


Figure (III.36) : Effet de la température et de la pression sur la température de Debye θ_D pour Nb_2PC .

III.3.4. Propriétés thermodynamiques du Nb_2AsC :

La variation du module de compression B en fonction de la température et de la pression est présentée dans la Fig.III.37. Pour $T < 200$ K le module de compression est indépendant de la température voir Fig.III.37a. Pour $T > 200$ K le module de compression décroît linéairement avec la température, l'effet de la température diminue avec l'augmentation de la pression, l'ordre de diminution est de 13%, 8% et 6% respectivement pour 0, 20 et 40 GPa. Comme le montre la Fig.III.37b, le module de compression est linéairement dépendent de la pression, pour les conditions extrêmes de pression et de température le module de compression est 341 GPa.

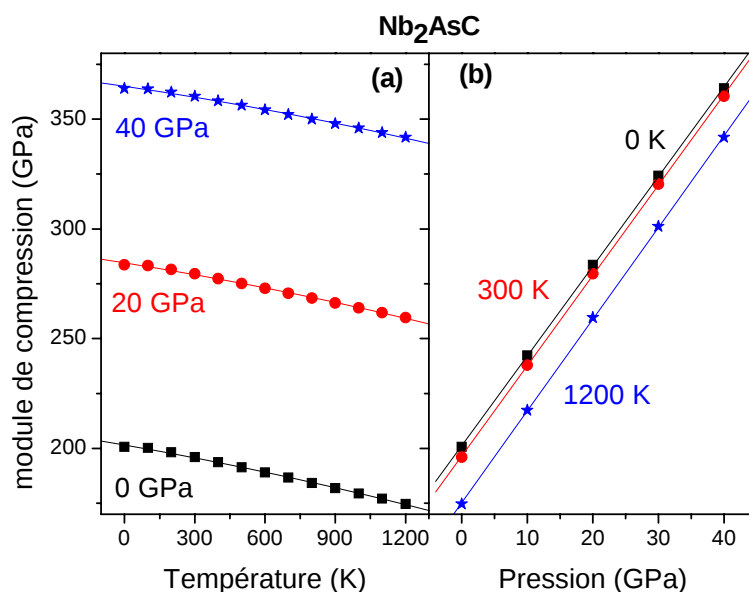


Figure (III.37) : Effet de la température et de la pression

sur le module de compression pour Nb_2AsC .

La diminution du module de compression avec la température est justifiée par la réponse du volume à la pression pour différentes températures, Fig.III.38b, la contraction du volume à 40 GPa pour 0 K est de 13.8% qui correspond à un module de compression de 364 GPa. Pour 1200 K, la contraction est de 14.8% qui correspond à un module de compression de 341 GPa.

Le coefficient d'expansion α en fonction de la température pour les pressions 0, 20 et 40 GPa est présenté dans la Fig.III.38.a. Pour $T < 300$ K, l'expansion est très rapide (en T^3), il atteint les valeurs suivantes 2.5, 1.7 et 1.3 (10^{-5}K^{-1}). Au delà de 300 K l'expansion devient plus lente pour 0 GPa et encore plus lente pour 20 et 40 GPa. Les valeurs de α à 1200 K sont 3.25, 2.21 et 1.7 (10^{-5}K^{-1}) respectivement pour les pressions 0, 20 et 40 GPa.

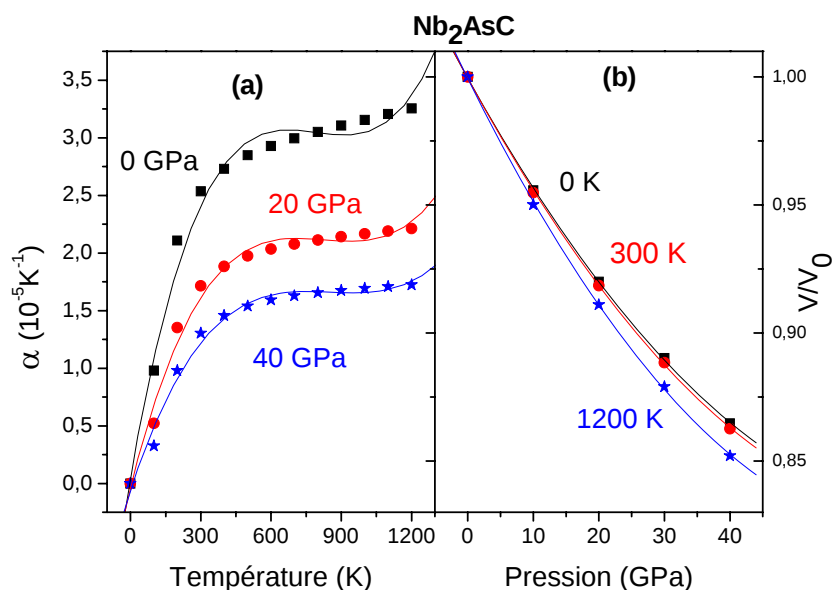


Figure (III.38) : Effet de la température sur le coefficient d'expansion et la variation relative du volume pour Nb₂AsC. (V_0 est le volume d'équilibre pour les températures 0K, 300K et 1200K).

A basse température la capacité thermique augmente suivant la fonction $C_v = C_p = \alpha T + \beta T^3$, Fig.III.39. Pour une température égale à 300 K les valeurs de C_v sont 86, 81 et 77 (J/mol.K) respectivement pour les pressions 0, 20 et 40 GPa. Au delà de 600 K, C_v atteint la limite de *Dulong et Petit* et devient constante 98.5 (J/mol.K), en plus elle est indépendante de la pression extérieure appliquée. Pour la capacité thermique à pression constante C_p , la Fig.III.39b montre une croissance très rapide (en T^3) pour les basses températures. Pour la température 1200 K et les pressions 0, 20 et 40 la différence entre les C_p calculées est très faibles (4.6%).

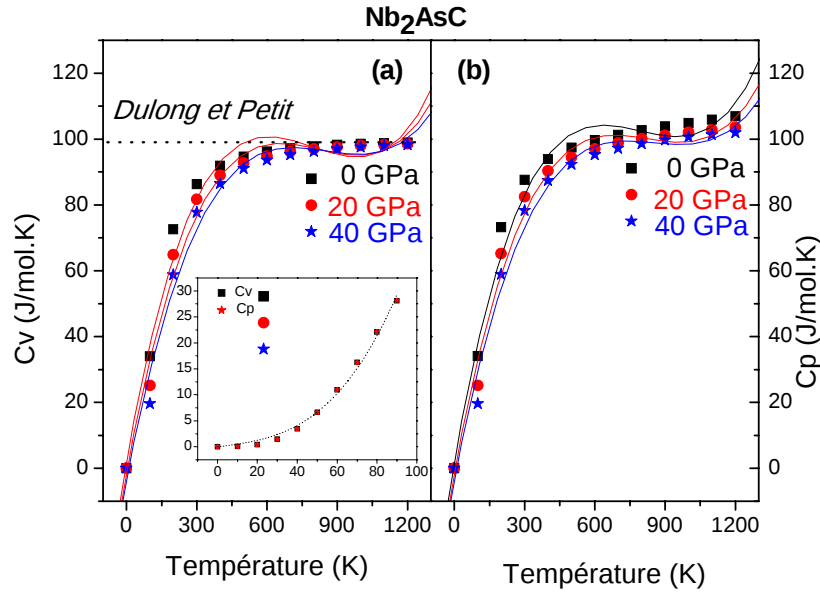


Figure (III.39) : Effet de la température sur les capacités thermiques C_v et C_p pour Nb_2AsC .

La température de Debye θ_D à 0 GPa et 0 K est égale à 524 K calculée par le programme *GIBBS*, et 537 K calculée à partir des constantes élastiques, la déviation est de l'ordre de 2.5%.

L'effet de la température sur θ_D est présenté dans la Fig.III.40a, pour $T < 200$ K la température de Debye est indépendante de la variation de T , en augmentant la température, θ_D décroît linéairement. La diminution de θ_D est de l'ordre de 6%, 4% et 3% pour les pressions 0, 20 et 40 GPa. Dans la Fig.III.40b, on observe une croissance linéaire de θ_D en fonction de la pression, pour les conditions extrêmes de température (1200 K) et de pression (40 GPa) θ_D est égale à 670 K.

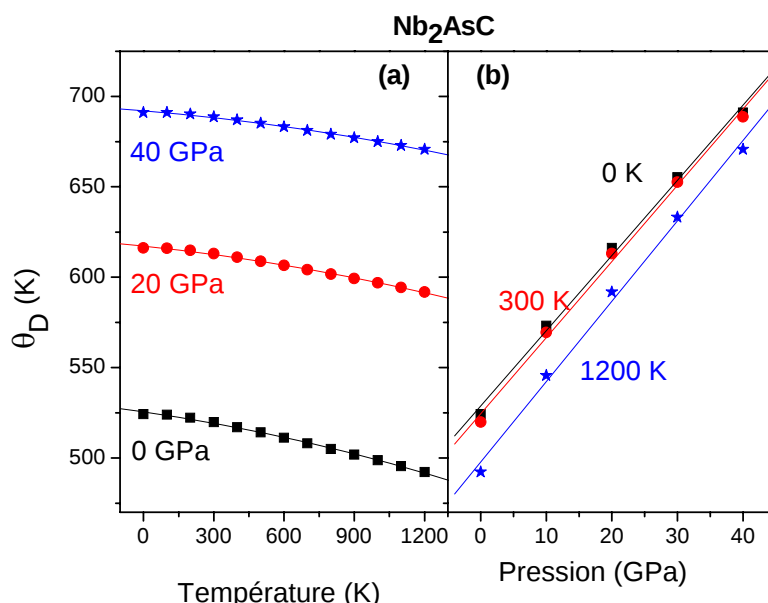


Figure (III.40) : Effet de la température et de la pression sur la température de Debye pour Nb_2AsC .

On va conclure cette partie par un résumé (Tab.III.5) des propriétés calculées pour la pression 0 GPa à 300 K (température ambiante) et à 1200K. La déviation entre l'expérience et le calcul pour les volumes ne dépasse pas le 3%. On remarque aussi une certaine expansion des volumes calculés à 300 K par rapport à ceux calculés à 0 K, l'expansion du volume est un peu plus importante pour les composés à base du vanadium. Par conséquent le coefficient d'expansion volumique est plus important pour les phases V_2AsC et V_2PC .

L'effet de la température sur le module de compression est plus important pour la phase V_2AsC (une diminution de 20%) suivi par V_2PC , Nb_2PC et Nb_2AsC . Le Nb_2AsC (V_2PC) possède les capacités C_v et C_p les plus élevées (les plus faibles), l'écart entre les capacités calorifiques isochore C_v et isobare C_p à basse température est très faible, inférieur à 3% pour le V_2AsC et de l'ordre de 1% pour les autres composés, les valeurs calculées de C_p sont de mêmes grandeurs que ceux mesurées (autour de 80 J/mol.K) [16]. Pour une température de 1200 K, l'écart garde la même tendance et devient un peu plus appréciable, d'environ 18% pour le V_2AsC et inférieur à 10% pour le reste des phases. C_v de saturation est

autour de 98 (J/mol.K), le taux d'augmentation de C_v est de 32%, 18%, 20% et 15% respectivement pour les composés V_2PC , V_2AsC , Nb_2PC et Nb_2AsC . Le même ordre est maintenu pour C_p mais avec des taux un peu plus élevé 42%, 34%, 28% et 23%, la valeur maximale de C_p calculée à 1200 K est celle du V_2AsC : 116.3 (J/mol.K).

Le V_2PC possède la plus grande température de Debye θ_D suivi par Nb_2PC , V_2AsC et Nb_2AsC . A 1200 K, la température de debye subit une diminution de 6% pour les composés V_2PC , Nb_2PC , Nb_2AsC et 10% pour le V_2AsC .

Tableau III.5 : Propriétés physiques à 300 et à 1200 K pour la pression 0 GPa.

		300 K				1200 K			
<i>Composé</i>		V_2PC	V_2AsC	Nb_2PC	Nb_2AsC	V_2PC	V_2AsC	Nb_2PC	Nb_2AsC
<i>Gibbs</i>		89.49	95.70	110.06	116.22	92.85	98.72	113.25	100.49
<i>V</i> ($\text{\AA}^3$)	<i>Cal.(0K)</i>	88.76	95.03	108.98	115.07	—	—	—	—
	<i>Exp.[1]</i>	89.45	94.65	107.14	114.21	—	—	—	—
<i>α_v</i> ($10^{-5} K^{-1}$)		2.73	3.96	2.54	2.53	4.11	5.71	3.42	3.25
<i>Gibbs</i>		211	183	212	195	183	146	186	174
<i>B</i> (GPa)	<i>Cal.(0K)</i>	226	193	227	204	—	—	—	—
	<i>Exp. [8]</i>	—	—	—	224	—	—	—	—
<i>C_v</i> (J/mol.K)		74.7	83.9	82.7	86.2	98.1	98.8	98.6	98.9
<i>C_p</i> (J/mol.K)		76.0	86.4	83.8	87.5	108.5	116.3	107.6	106.9
<i>θ_D</i> (K)	<i>Gibbs</i>	743	567	597	519	694	506	562	492
	<i>Exp.</i>	—	444 ^[26]	—	520 ^[29]	—	—	—	—

III.4. Propriétés électroniques

Dans cette partie on va présenter et discuter la structure de bande (**BS**), la densité d'états totale (**TDOS**) et sa décomposition par sites et par orbitales (**PDOS**) et la densité de charge électronique. L'analyse des densités d'états partielles est un outil plus précis que l'analyse de la répartition de la densité électronique. En effet les **PDOS** permettent de remonter aux différentes contributions des orbitales atomiques dans la conduction électrique et la construction des liaisons.

III.4.1. Propriétés électroniques du V_2PC :

Les phases MAX sont de très bons conducteurs d'électricité [1, 3, 16, 17], les résultats obtenus pour la structure de bandes sont présentés dans la Fig.III.41. Au niveau de *Fermi*, on observe un chevauchement important entre la bande de valence et la bande de conduction [38, 39], donc V_2PC est un bon conducteur de l'électricité. On remarque aussi une faible dispersion le long des directions M-L et H-K accompagnée par une anisotropie de la conductivité électrique dans la direction de l'axe *c* (voir Fig.II.9) [40,41]. La bande de valence peut être divisée en deux parties séparées par un gap d'énergie de 3.06 eV situé au dessus de -10 eV. On note aussi que ce gap est le long de la direction M-M.

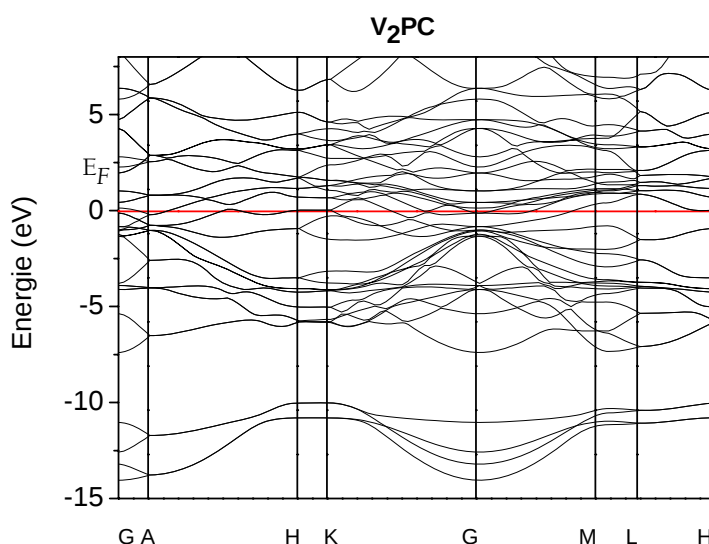


Figure (III.41) : Structure de bande pour le composé V_2PC .

Pour mieux comprendre les propriétés électroniques, il est indispensable de passer par l'étude des densités d'états totales et partielles. Notre calcul donne une densité d'états au niveau de *Fermi* non nulle, $N_{EF} = 3.87$ (Etats/maille. eV) dont 63% de ces états sont dus aux atomes du métal de transition V. La position du niveau de *Fermi* proche d'un minimum de TDOS reflète une bonne stabilité structurale [42, 43]. La partie située au dessous de -9.5 eV de la structure de bandes est constituée essentiellement des électrons *s* des atomes P et C, avec une faible contribution des électrons *p*, *d* des atomes V. La région étendue de -7.5 eV jusqu'au niveau de *Fermi*, constituée des électrons *p*, *d* des atomes V et des électrons *p* du phosphore et du carbone. Cette région comprend trois pics situés à -6, -4 et -1.3 eV. La bande de conduction au dessus du niveau de *Fermi* est essentiellement constituée des états *d* des atomes V et une légère contribution des états *p* des atomes P et C.

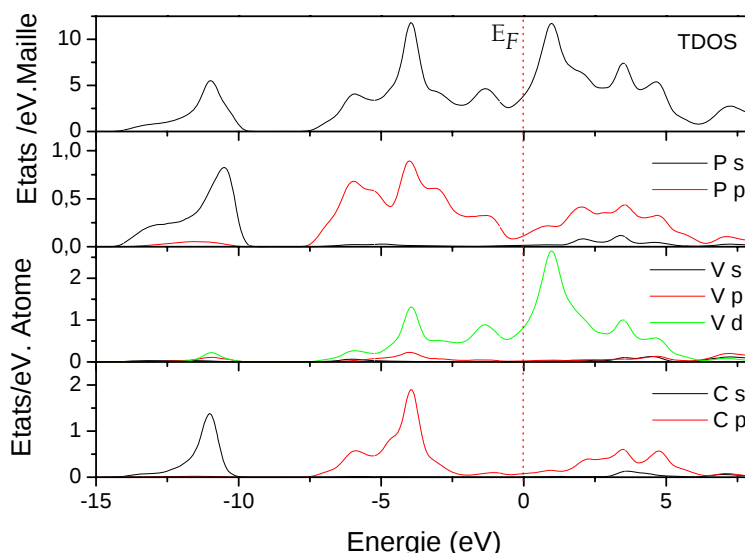


Figure (III.42) : Densités d'état totale et partielles pour le composé V_2PC .

L'analyse des densités d'états partielles nous permet de discuter les liaisons présentes dans un composé [38]. L'hybridation entre les différents états est clairement observée dans la Fig.III.42, la plus forte hybridation est située à -11 eV entre les états C-s et V-d. Dans le même niveau d'énergie, une hybridation comparativement plus faible entre les états P-p—V-d. Aussi bien des hybridations sont observées le long de l'intervalle -6 jusqu'à -1.3 eV entre les états C-p—P-p, C-p—V-d et V-d—P-p. Ces hybridations sont à l'origine des liaisons observées sur

la Fig.III.43, les contours de charge électroniques traduisent bien la forte interaction entre les atomes du métal de transition et les atomes de carbone [40, 41, 44]. La densité de charge est concentrée autour des atomes V, en plus, elle est localisée le long des liaisons V—C ; donc les deux type de liaisons covalentes et ioniques sont présentes, tandis que les liaisons V—P sont purement ioniques on accord avec [45]. Les liaisons métalliques faibles sont aussi présentes entre les atomes de vanadium.

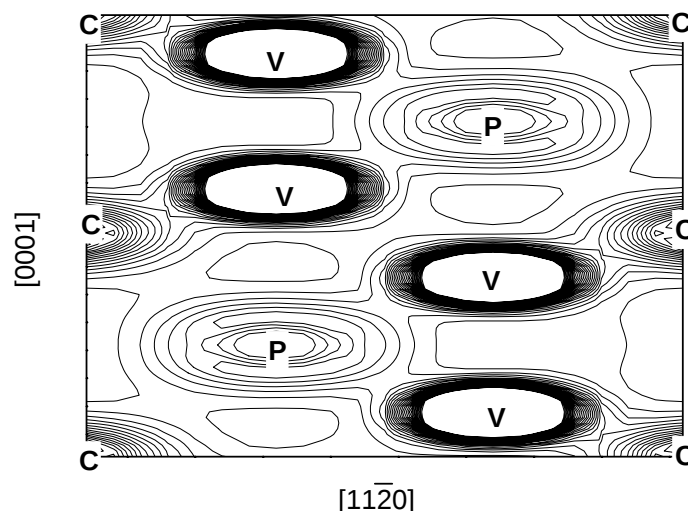


Figure (III.43) : Densité de charge électronique pour le composé V_2PC dans le plan $(11\bar{2}0)$.

III.4.2. Propriétés électroniques du V_2AsC :

La structure de bande du composé V_2AsC est présentée dans la Fig.III.44. Autour du niveau de *Fermi*, les deux bandes de valence et de conduction sont complètement chevauchés. Cette observation, nous permet de confirmer le caractère conducteur de ce composé. La bande de valence est divisée en deux parties par un gap indirect d'énergie de l'ordre de 3.13 eV le long de la direction K-G. On peut aussi prédire une anisotropie de la conductivité électrique le long de la direction H-K et M-L.

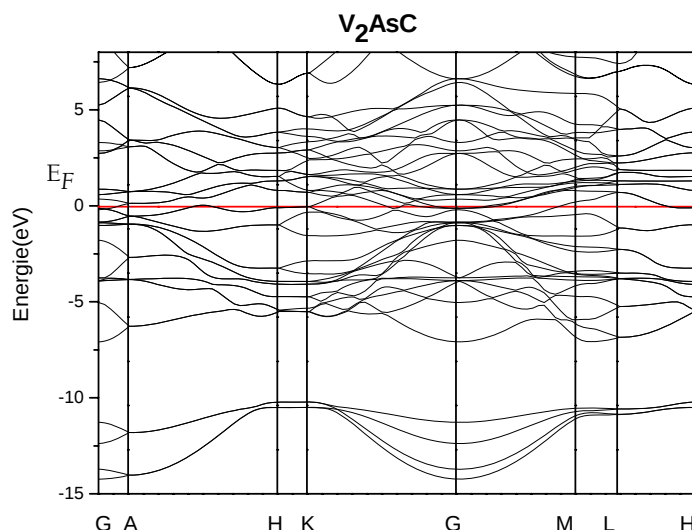


Figure (III.44) : Structure de bande pour le composé V_2AsC .

A partir des densités d'états totale et partielles (*TDOS et PDOS*) présentés dans la Fig.III.45, la densité d'états au niveau de *Fermi* est $N_{EF} = 4.3$ (Etats/maille. eV), dont 85% vient des états V-d. Les mesures expérimentales donnent une $N_{EF} = 4.94$ (Etats /maille. eV) [26], tandis que d'autres calculs donnent $N_{EF} = 2.9$ (Etats /maille. eV) [5]. On peut dire que nos résultats sont plus proches aux valeurs expérimentales. Le niveau de *Fermi* est situé proche d'un minimum qui montre la bonne stabilité de ce composé. La partie inférieure de la bande de valence est constituée des électrons As-p et C-s, avec une faible contribution des électrons V-s, V-p, V-d et As-s. la partie supérieure étendue de -7.5 eV jusqu'à le niveau de *Fermi* est constitués des électrons As-p, V-d et C-p. La bande de conduction est essentiellement constituée des états As-p, V-d et C-p.

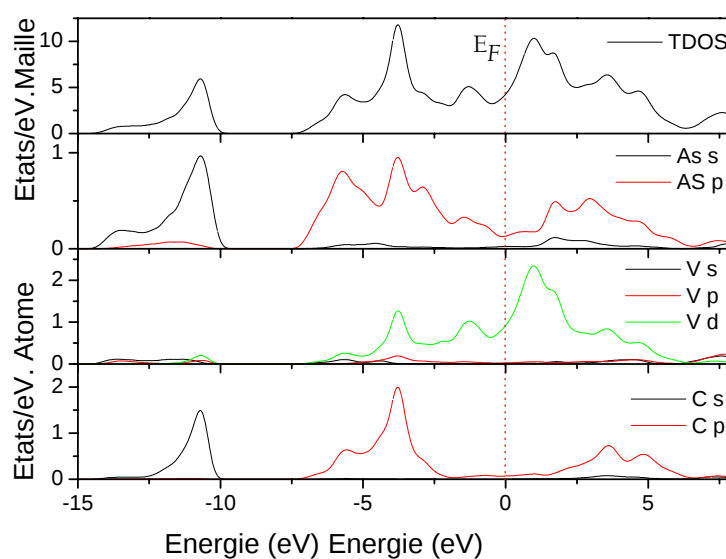


Figure (III.45) : Densités d'état totale et partielle pour le composé V_2AsC .

Différentes hybridations sont observées, autour de -10.6 eV une forte hybridation entre les états V-d—C-s, V-d —As-s, une faible hybridation autour de -5.7 eV est attribuée aux états V-d—C-p et V-d—As-p. A -3.8 eV on observe une forte hybridation entre les états V-d—As-p et V-d—C-p, ces hybridations sont traduites par des liaisons dans la Fig.III.46. À partir des contours de charge électronique on peut déduire la nature des liaisons qui maintiennent la stabilité du cristal. Une mixture de liaisons covalente et ionique entre le vanadium et le carbone. Des liaisons ioniques entre l'arséniure et le vanadium et des liaisons métalliques faibles entre les atomes de vanadium.

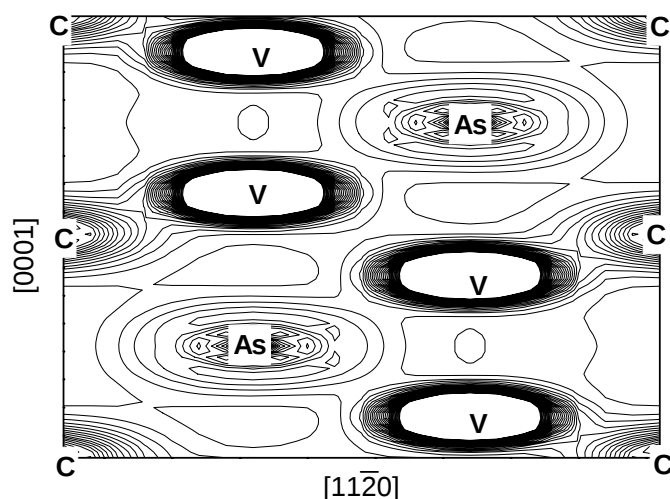


Figure (III.46) : Densité de charge électrique pour le composé V_2AsC dans le plan $(11\bar{2}0)$.

III.4.3. Propriétés électroniques du Nb_2PC :

La structure de bande est présentée dans la Fig.III.47, aucun gap n'est observé au niveau de *Fermi*, donc le composé étudié est un conducteur d'électricité. Au dessous de -7.5 eV on observe un gap de 3.3 eV le long de la direction G-G. La bande de valence est constituée de deux parties : au dessus de -10 eV une partie liée aux électrons P-s, Nb-d et C-s, la partie supérieure est constituée des électrons P-p, C-p et Nb-d. Le niveau de *Fermi* est situé proche d'un minimum qui suggère la bonne stabilité structurale de ce composé, aussi bien la densité d'états au niveau de *Fermi* est de 2.75 eV dont 77% vient des états Nb-d. Par comparaison avec le composé V_2PC on peut observer une diminution de N_{EF} de l'ordre de 70% liée entièrement à la diminution dans la densité d'états en allant de V vers Nb (65%). La bande de conduction est constituée des états Nb-d, P-p avec une faible contribution des états C-p.

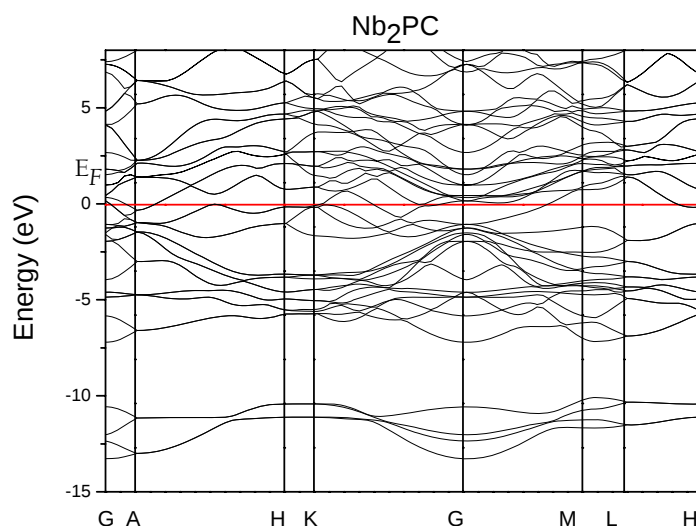


Figure (III.47) : Structure de bande pour le composé Nb_2PC .

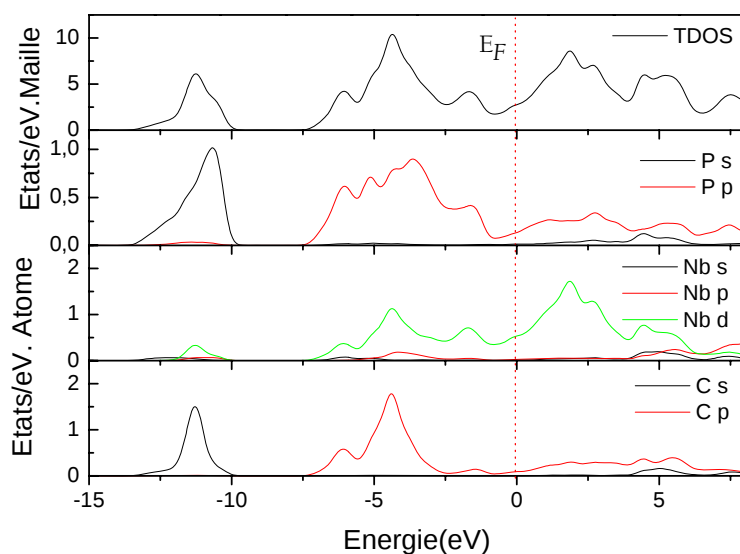


Figure (III.48) : Densités d'état totale et partielles pour le composé Nb_2PC .

Pour une énergie de -11.3 eV, on observe une forte hybridation C-s—Nb-d. Le long de l'intervalle -6 jusqu'à -4.5 eV, on observe des hybridations C-p—Nb-d et P-p—Nb-d. La Fig.III.49 présente la distribution de charge électronique, les contours de charge autour des atomes de niobium complètement serrés reflètent une grande concentration d'électrons, tandis qu'elle est un peu plus faible autour des atomes de phosphore. La conclusion qu'on peut tirer

est la présence d'une variété de liaisons ; covalentes et ioniques entre les atomes Nb et C, et métalliques entre les atomes de Nb.

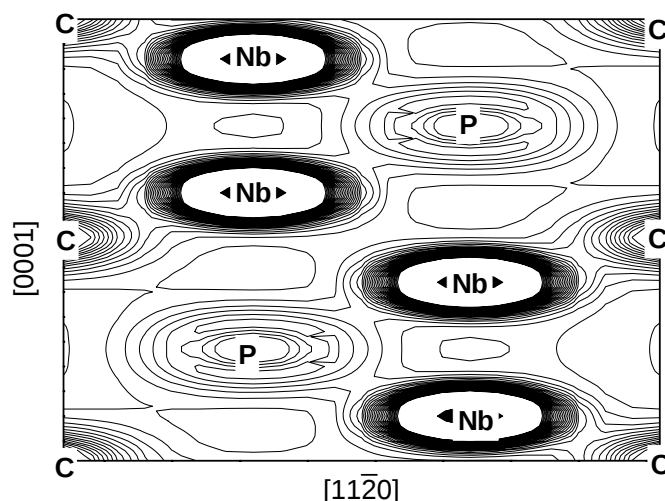


Figure (III.49) : Densité de charge électrique pour le composé Nb₂PC dans le plan (1120).

III.4.4. Propriétés électroniques du Nb₂AsC :

La structure de bande du composé Nb₂AsC est présentée dans la Fig.III.50. De même que les résultats précédents, la bande de valence est en chevauchement avec la bande de conduction, donc ce composé est un conducteur d'électricité. La bande de valence est divisée en deux parties séparées par un gap de 3.6 eV:

- La partie la plus basse couvre l'intervalle -13 jusqu'à -10 eV est constituée des électrons C-s, Nb-(d, s), et As-s.
- La deuxième partie située entre -7.2 eV et le niveau de *Fermi*, constituée des électrons C-p, As-p et Nb-d.

La bande de conduction est constitué des états Nb-d, As-p et une faible contribution des états As-s et C-p.

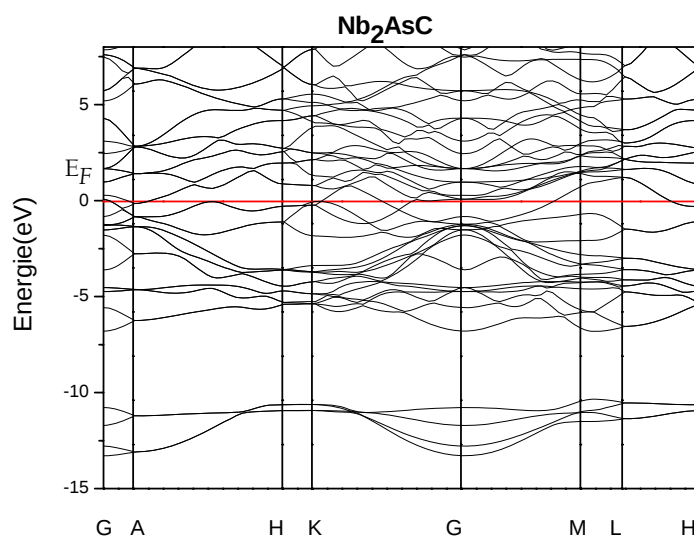


Figure (III.50) : Structure de bande pour le composé Nb₂AsC.

La densité d'états totale au niveau de *Fermi* $N_{EF}=2.87$ (Etats /maille. eV), dont 80% est liée aux états Nb-d, voir Fig.III.51. D'autres calculs donnent $N_{EF}=3$ (Etats /maille. eV) [29]. La substitution de V par Nb donne une diminution de 66% du N_{EF} , le niveau de *Fermi* pour Nb₂AsC situé proche d'un minimum reflète la bonne stabilité structurale de ce composé. Pour des basses énergies -11 eV on observe une forte hybridation entre les états C-s—Nb-d, une hybridation un peu faible entre As-s—Nb-d. Pour une énergie de -5.8 eV, on observe une forte hybridation entre les états C-p—Nb-d, As-p—Nb-d. Une forte hybridation est aussi observée pour l'énergie -4.3 eV entre les états C-p—Nb-d, et une hybridation comparativement faible entre les états As-p—Nb-d. Nos résultats sont en très bon accord avec l'étude de *Liao et al.* [46] sur les propriétés mécaniques du composé Nb₂AsC.

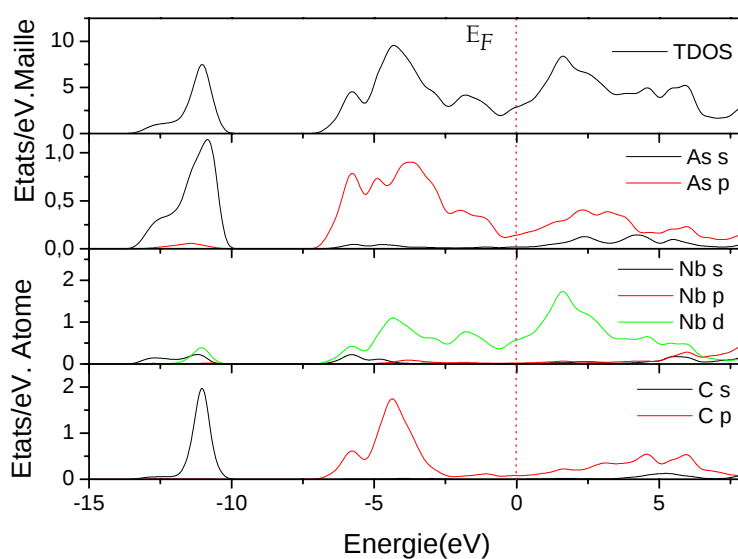


Figure (III.51) : Densités d'état totale et partielles pour le composé Nb_2AsC .

La Fig.III.52 représente les contours de charge électronique pour le composé Nb_2AsC . On observe une forte interaction entre les atomes C et Nb, l'interaction entre les atomes de Nb et As est comparativement faible, tandis que les liaisons entre les atomes du métal de transition sont les plus faibles [46].

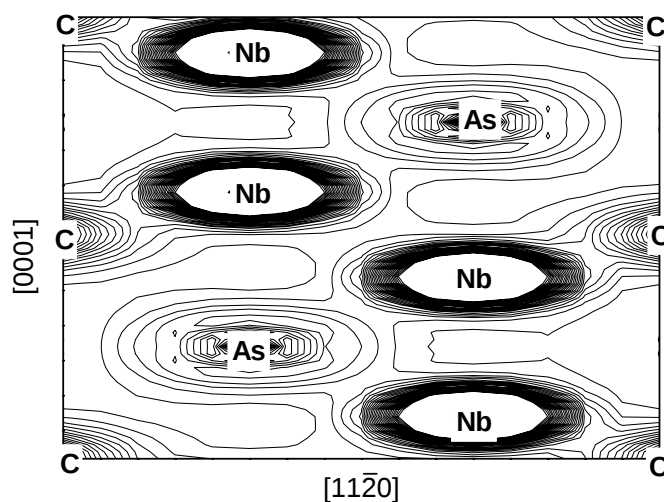


Figure (III.52) : Densité de charge électrique pour le composé Nb_2AsC dans le plan $(11\bar{2}0)$.

A partir des résultats précédents, nous tirons que les phases étudiées sont des céramiques, conductrices d'électricité dont la conductivité est assurée par les électrons d du métal de transition. La densité d'états totale au niveau de *Fermi* diminue si on remplace V par Nb et augmente si on remplace P par As. Vu la relation entre la densité et la conductivité [3,37], nos valeurs de N_{EF} montre que le V_2AsC a la plus grande conductivité dans la série des composés étudiée, ce qui est en très bonne corrélation avec les mesures expérimentaux [29]. Des fortes hybridations entre les états M-d—C-p et d'autres relativement faibles entre les états M-d-A-p produisent une mixture de liaisons: covalentes, ioniques et métalliques. Ces observations sont en très bonne concordance avec le comportement des liaisons M—C et M—A sous pression (voir §.III.1.2).

Bibliographie

- [1] M. W. Barsoum, *Prog. Solid St. Chem.* 2000, 28, 201.
- [2] V. H. Nowotny, *Prog. Solid. St. Chem.* 1970, 2, 27.
- [3] M. W. Barsoum, *Physical Properties of the MAX Phases. Encyclopaedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 2006, pp 1-11.
- [4] In-Ho Lee, R. M. Martin, *Phys. Rev. B* 1997, 56, 7197.
- [5] S. V. Halilov, D. J. Singh, and D. A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. B.* 2002, 65, 174519.
- [6] M. F. Cover, O. Warschkow, M. M. Bilek and D. R. Mckenzie, *J. Phys.; Condens. Matter* 2009, 21, 305403.
- [7] H.P. Liermann, A.K. Snigh, B. Manoun, S.K. Saxena, V.B. Prakapenka, G. Shen, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 22 (2004) 129.
- [8] R.S. Kumar, S. Rekhi, A.L. Cornelius, M.W. Barsoum, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 111904.
- [9] H.P. Liermann, A.K. Snigh, M. Somayazulu, S.K. Saxena, *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.* 25 (2007) 386.
- [10] B. Manoun, O.D. Leaffer, S. Gupta, E.N. Hoffman, S.K. Saxena, J.E. Spanier, M.W. Barsoum. *Solid State Comm.* 2009, 149, 1978.
- [11] B. Manoun, H. P. Liermann, R. P. Gulve, S. K. Saxena, A. Ganguly, M. W. Barsoum, C. S. Zha, *Appl. Phys. Lett.* 2004, 84, 2799.
- [12] B. Manoun , R. P. Gulve, Saxena, S. Gupta, M.W. C. S. Barsoum, Zha, *Phys. Rev. B.* 2006, 73, 024110.
- [13] B. Manoun, , F. X. Zhang , S. K. Saxena, T. El-Raghy , M. W. Barsoum, *J. Phys. Chem. Solids* 2006, 67, 2091.
- [14] B. Manoun, S. K. Saxena, , M. W. Barsoum, *Appl. Phys. Lett.* 2005, 86, 101906.
- [15] J. F. Nye (1961). *Propriétés physiques des matériaux*. Dunod.
- [16] Z. M. Sun (2011). *Intern. Mat. Rev.*, 56, 143.
- [17] J. Y. Wang, Y. C. Zhou (2009). *Annu. Rev. Mater. Res.*, 39, 415.
- [18] M. W. Barsoum, M. Radovic (2004). *Mechanical Properties of the MAX Phases. Encyclopaedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, pp1-16.
- [19] Z. Sun, D. Music, R. Ahuja, S. Li, J. M. Schneider (2004). *Phys. Rev. B.* 70, 092102.
- [20] Z. Sun, D. Music, R. Ahuja and J. M. Schneider (2005). *Phys. Rev. B.* 71, 193402.

-
- [21] S.F. Pugh (1954). *Philos. Mag.* 45. 823.
- [22] Z. Sun, S. Li, R. Ahuja, and J. Schneider (2005). *Solid. State. Comm.* 129. 589.
- [23] P. Ravindran, L. Fast., P. A. Korzhavyi., B. Johansson., J. Wills, O. Eriksson (1998). *J. Appl. Phys.* 84. 4891.
- [24] J. D. Hettinger, S. E. Lofland, P. Finkel, T. Meehan, J. Palma, K. Harrell, S. Gupta, A. Ganguly, T. El-Raghy, and M. W. Barsoum, (2005) *Phys. Rev. B.* 72, 115120.
- [25] T. H. Scabarozi, S. Amini, P. Finkel, O. D. Leaffer, J. E. Spanier, M. W. Barsoum, M. Drulis, H. Drulis, W. M. Tambussi, J. D. Hettinger, and S. E. Lofland (2008). *J. Appl. Phys.* 104, 033502.
- [26] S. E. Lofland, J. D. Hettinger, K. Harrell, P. Finkel, S. Gupta, M. W. Barsoum, and G. Hug (2004). *Appl. Phys. Lett.* 84, 508.
- [27] J. P. Poirier (2000). *Introduction to the physics of the earth's interior*, Cambridge University Press, Second edition.
- [28] Y. Medkour, A. Roumili, and D. Maouche, (2008) *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 44, 125.
- [29] S. E. Lofland, J. D. Hettinger, T. Meehan, A. Bryan, P. Finkel, S. Gupta, M. W. Barsoum, G. Hug, (2006) *Phys. Rev. B*, 74, 174501.
- [30] E. Schreiber, O. L. Anderson, and N. Soga (1973). *Elastic Constants and Their Measurement*. McGraw- Hill, New York.
- [31] M. W. Barsoum, T. El-Raghy (2001). *Amer. Sci.* 89, 334.
- [32] W. K. Pang, I. M. Low, B. H. O'Connor, A. J. Studer, V. K. Peterson, Z. M. Sun, J –P. Palmquist (2010). *J. Phys.: Conf. Series* 251, 012025.
- [33] W.K. Pang and I.M. Low (2009). *J. Aust. Ceramic Soc.* 45, 30.
- [34] I. M. Low, W.K. Pang, S.J. Kennedy, R.I. Smith (2011). *J. Euro. Ceramic Soc.* 31, 159.
- [35] H. D. Goidsamid (1965). *The Thermal Properties of solids*, Dover Publications, Ing. New York.
- [36] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña (2004). *Comp. Phys. Comm.* 158, 57.
- [37] M. W. Barsouma and T. El-Raghy, W. D. Porter and H. Wang, J. C. Ho, S. Chakraborty (2000). *J. Appl. Phys.* 88, 6313.
- [38] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin (1967) *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, Philadelphia.
- [39] R. E. Hummel (2000), ‘*Electronic properties of materials*’ Springer- Verlag New York, Inc. New York.

-
- [40] A. L. Ivanovskii, N. I. Medvedeva, A. N. Enyashin, *Ab-initio Prediction of Structural, Electronic and Mechanical properties of Ti_3SiC_2* , In: *MAX phases: Microstructure, Properties and Applications*, Editors: It-Men (Jim) Low and Yanchun Zhou. Nova science Pub.2012.
- [41] Y.Medkour, A. Roumili and D. Maouche, *Structural and Electronic Properties of MAX phases*. In: *MAX phases: Microstructure, Properties and Applications*, Editors: It-Men (Jim) Low and Yanchun Zhou. Nova science Pub.2012.
- [42] Z. Sun, D. Music, R. Ahuja, J. M. Schneider (2005). *J. Phys: Condens. Matter* 17, L15.
- [43] G. Hug (2006). *Phys. Rev. B* 74, 184113.
- [44] T. Liao, J. Wang, Y. Zhou (2009). *J. Mater. Res.*, 24, 556.
- [45] J. J. Gilman (2003). *Electronic Basis of the Strength of Materials*, Cambridge University Press.
- [46] T. Liao, J. Wang, Y. Zhou (2006). *J. Phys.: Condens. Matter*. 18, L527.

Conclusion Générale

Les résultats obtenus pour les paramètres de maille sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles avec une déviation inférieure à 1.7% pour le volume d'équilibre V utilisant la GGA et 6% par la LDA. Les phases M_2AX ont un seul paramètre interne Z dont nos résultats sont en accord avec les valeurs expérimentales de V_2AsC et Nb_2AsC . Nous avons noté une diminution du volume d'équilibre de 21% lors du passage de Nb_2AC vers V_2AC et de moins de 6% lors du passage de M_2AsC à M_2PC . Donc le volume d'équilibre des phases M_2AX est contrôlé par les atomes du métal de transition M , de même que pour les longueurs des liaisons $M-C$ et $M-A$.

L'effet de la pression hydrostatique sur le volume d'équilibre a été étudié, la comparaison de nos calculs avec le seul travail expérimental disponible pour le composé Nb_2AsC montre un bon accord du comportement sous pression de ce composé, la diminution du volume pour une pression de 40 GPa est de 12.5% pour M_2PC et environ 13.1%, 14.4% pour les composés Nb_2AsC et V_2AsC respectivement. De ce fait les composés à base de phosphore ont un module de compression plus important que les composés à base d'arséniure. Un fit des résultats $P-V$ selon l'équation d'état de Birch-Murnaghan donne les modules de compression B suivants : 226, 193, 227 et 204 GPa pour les composés V_2PC , V_2AsC , Nb_2PC et Nb_2AsC . On constate une diminution du module de compression de 14% de V_2PC à V_2AsC et de 10% si on passe de Nb_2PC à Nb_2AsC . Les phases MAX étudiées ont un module de compression inférieur à celui des binaires correspondants $VC_{0.85}$ et NbC .

La compressibilité des deux directions a et c est étudiée en utilisant la variation relative a/a_0 et c/c_0 , nous avons trouvé que la direction c est plus résistante à la compression que la direction a . Plus de résultats sur la rigidité de ces composés sont obtenus par l'analyse de la variation relative des longueurs des liaisons $M-C$ et $M-A$, les résultats montrent que les liaisons $M-C$ sont plus fortes que les liaisons $M-A$.

Le comportement élastique des phases MAX est d'un très grand intérêt pour divers domaines technologiques. Les constantes élastiques C_{ij} pour un monocristal sont présentées, aucun résultat expérimental n'est disponible pour la comparaison. Nos résultats montrent que la constante C_{33} est un peu plus grande que C_{11} et que C_{11} et C_{33} sont très grandes devant C_{44} . Les modules d'élasticité pour un agrégat polycristallin sont calculés suivant l'approximation de Hill, les résultats obtenus pour le module de compression B , le module de cisaillement G et le module de Young E , montrent que les phases MAX étudiées sont des composés un peu

moins durs par rapport aux composés binaires MX, avec une forte anisotropie élastique en compression ou bien en cisaillement. Les composés étudiés maintiennent un comportement élastique jusqu'à une pression de 40 GPa.

En Utilisant l'approximation de *Debye*, nous avons pu étudier les propriétés thermodynamiques de ces composés. Pour des températures inférieures à 100 K, le module de compression est presque indépendant de la température, pour $T > 100$ K le module de compression diminue linéairement avec la température. Le rétrécissement du volume à (1200 K, 40 GPa) ne dépasse pas 15.7%. La valeur maximale (minimale) du coefficient d'expansion α à (300 K, 0 GPa) est d'environ de 3.96 (2.53) ($\times 10^{-5} \text{K}^{-1}$). Le coefficient d'expansion diminue d'environ de 45% pour une pression de 40 GPa à la même température.

La capacité calorifique C_v à 300 K est de l'ordre de 86 (J/mol.K) et atteint la limite de *Dulong et Petit* (103 J/mol.K) à partir de 600 K, la C_v de saturation calculée est autour de 98.5 (J/mol.K). La capacité calorifique à pression constante C_p montre le même comportement que C_v , sa valeur de saturation qui est autour de 108 (J/mol.K) apparaît à partir de 600 K.

La température de *Debye* θ_D calculée à travers les constantes élastiques est en très bon accord avec celle trouvée en utilisant le programme *GIBBS*. Pour $T < 200$ K, la température de *Debye* est presque indépendante de T , au delà de 200 K, θ_D décroît linéairement en fonction de T , à 1200 K et pour 40 GPa la température de *Debye* est autour de 670 K, tandis qu'elle est proportionnelle à la pression quelque soit la valeur de T .

Les structures de bandes des phases étudiées ne font pas l'exception, tout les composés étudiés sont des conducteurs d'électricité, la conduction est assurée par les électrons d du métal de transition M (V ou bien Nb). La densité d'états au niveau de *Fermi* qui est plus importante pour le composé V_2AsC suggère une conductivité électrique plus élevée pour ce composé. L'analyse des densités d'états partielles montre une forte hybridation M-d-C-s à basse énergie et des hybridations relativement faibles entre M-d-A-p et M-d-C-p. Ces hybridations sont confirmées par l'analyse de la distribution de charge électronique qui montre une mixture de liaisons ; covalente, ionique et métallique.

Les résultats obtenus nous apparaissent satisfaisants pour nos conditions de travail, néanmoins d'autres propriétés telles que les propriétés optiques méritent qu'elles soient

étudiées par d'autres méthodes de calculs, étant donné que le code *CASTEP* ne décrit pas bien ces propriétés pour les métaux conducteurs.

Nous pensons pour la suite de ce travail essayer d'entamer une collaboration qui va nous permettre l'étude expérimentale de quelques propriétés élastiques, électroniques et thermodynamiques afin de pouvoir faire une comparaison avec nos résultats calculés dans ce présent travail et prouver la justesse de nos calculs.

Annexe A

Les bases de la DFT

A.1 L'Hamiltonien global d'un système physique :

Un des problèmes soulevés par le traitement quantique de la structure de la matière à l'échelle microscopique réside dans la recherche de la meilleure manière de traiter l'ensemble constitué par le noyau atomique et son cortège électronique liés à un système physique. Dans ce cadre, le système est décrit par l'équation de *Schrodinger* écrite avec un *Hamiltonien* qui contient des opérateurs associés aux divers termes de l'énergie cinétique et électrostatique en fonction des degrés de libertés ioniques et électroniques [1] :

$$H\psi_{\mu}(r_i, R_{\alpha}) = E_{\mu}\psi_{\mu}(r_i, R_{\alpha}) \quad (A-1)$$

H : l' *Hamiltonien* total du système :

$$H = T_e + T_{noy} + V_{ee} + V_{e,noy} + V_{noy,noy} \quad (A-2)$$

$\psi_{\mu}(r_i, R_{\alpha}) = \psi_{\mu}(r_1, r_2, \dots, r_N; R_1, R_2, \dots, R_{\alpha})$: les différentes fonctions propres

r_i : désignent les positions des électrons.

R_{α} : désignent les positions des noyaux

E_{μ} : le spectre des énergies propres

Avec :

L'énergie cinétique des électrons : $T_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i$

L'énergie cinétique des noyaux : $T_{noy} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \Delta_{\alpha}$

L'énergie d'interaction entre les électrons : $V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$

L'énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux : $V_{e,noy} = -\frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|}$

L'énergie d'interaction entre les noyaux : $V_{noy,noy} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq k} \frac{Z_{\alpha} Z_k}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_k|}$

On obtient l'équation de *Schrödinger* (A-3) qui décrit un système physique contenant N électrons. Cette équation est linéaire, les opérateurs n'agissent que sur les variables d'espace [1]

$$\left\{ \sum_{i=1} -\frac{1}{2}\Delta_i + \sum_{\alpha} \frac{-1}{2M_{\alpha}}\Delta_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{2} \sum_{i, \alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq k} \frac{Z_{\alpha} Z_k}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_k|} \right\} \psi_{\mu}(\vec{r}_i, \vec{R}_{\alpha}) = E_{\mu} \psi_{\mu}(\vec{r}_i, \vec{R}_{\alpha}) \quad (A-3)$$

Comme les degrés de liberté spatiaux sont fortement couplés par les termes d'origine électrostatique de l'*Hamiltonien*, l'équation de *Schrödinger* comporte $3(Z+1)N$ variables pour un système physique composé de N ions. Ce problème est bien évidemment hors de portée des moyens de calculs disponibles à l'heure actuelle. On est obligé de recourir à des solutions approchées. Les approximations portent sur l'expression de l'*Hamiltonien* lui-même (méthode des perturbations) et sur la forme apriori de la fonction d'onde (méthode des variations), qui doit néanmoins satisfaire à certaines conditions physiques s'avérant absolument indispensable.

A.1.1 Approximation apportée sur l'*Hamiltonien* global

A.1.1.1 Approximation de Born Oppenheimer :

L'équation (A-3) pose un problème insolvable et impose de ce fait une approche menant à un découplage effectif des problèmes ioniques et électroniques. C'est dans ce cadre qu'intervient l'approximation de *Born Oppenheimer* [1]. Elle est basée sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons, $m_e = 1$ et $M_{\alpha} \gg 1$.

Lorsque les noyaux ne sont pas loin de leur positions d'équilibre, les électrons suivent le mouvement ionique de manière adiabatique, puisque la dynamique électronique est plus rapide que le mouvement des ions, on peut considérer que les noyaux sont immobiles, il en résulte :

- L'énergie cinétique des noyaux devient nulle ; $T_{noy} = 0$.
- L'énergie d'interaction des noyaux devient constante, et ne s'ajoute qu'à la fin des calculs : $V_{noy, noy} = cste$.

L'*hamiltonien* résultant :

$$H' = T_e + V_{ee} + V_{noy, e} + cste \quad (A-4)$$

$$H' = H_e + cste$$

Avec :

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \sum_{i, \alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (A-5)$$

Revenant à la fonction d'onde $\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$ dans l'équation (A-3), on peut factoriser cette fonction en produit d'une fonction d'onde nucléaire $\Psi_N(\vec{R}_\alpha)$ et d'une fonction électronique $\Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$. Donc, on a :

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \Psi_N(\vec{R}_\alpha) \quad (A-6)$$

$$H_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = E_e \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \quad (A-7)$$

L'équation (A-7) décrit un problème électronique, l'*Hamiltonien* électronique $H_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$ n'agit que sur les variables électroniques r_i . Les variables de position R_α des noyaux figurent comme un paramètre. C'est à dire on va résoudre le problème électronique dans une configuration nucléaire donnée.

E_e : représente l'énergie des électrons qui se meuvent dans le champ créé par des noyaux fixes. L'énergie totale du système est obtenue en ajoutant à E_e le terme d'interaction des noyaux $V_{\text{noy,noy}}$:

$$E_{\text{syst}} = E_e + \text{cste} \quad (A-8)$$

L'approximation de *Born Oppenheimer* ne considère et n'affecte que l'énergie cinétique des ions. L'interaction ion-ion $H_{\text{ion-ion}}$ peut être considérée comme une constante que l'on somme aux énergies électroniques.

En résumé, il est possible grâce à l'approximation de *Born Oppenheimer* de s'occuper du problème électronique en considérant les ions comme restant en des positions fixes. Néanmoins, même le seul *Hamiltonien* $H_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$ qui détermine les fonctions d'ondes électroniques satisfaisants l'équation (A-7), constitue toujours un problème difficile qui nécessite de plus grandes simplifications.

A.1.1.2 L'approximation de Hartree :

Sachant que l'on sait traiter le cas d'un atome avec un seul électron, il devient presque intuitif de chercher une méthode permettant de résoudre l'équation de *Schrödinger* (A-7) comme un problème de particules indépendantes. Un des premiers travaux fut celui de Hartree qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions monélectroniques. Il faut donc trouver un moyen qui permettrait de tenir compte des

interactions entre les électrons, tout en substituant un système d'électrons en interactions à un système d'électrons indépendants [1]. Prenons un électron i , cet électron se trouve soumis à l'action du champ de tous les autres électrons et de tous les noyaux, supposons qu'à l'aide d'un champ appliqué on peut remplacer le champ créé par tous les autres électrons et désignons par $U_i(r_i)$ l'énergie potentielle de l'électron i dans ce champ, l'énergie d'interaction des électrons V_{ee} du cristal, peut être mise sous la forme d'une somme des termes $U_i(r_i)$:

$$\sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rightarrow \sum_i U_i(r_i)$$

L'énergie potentielle $U_i(r_i)$ de l'électron i dépend de son propre mouvement, comme elle dépend du mouvement des autres électrons. L'Hamiltonien électronique qui décrit le système :

$$\begin{aligned} H_e &= -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i + \sum_{i < j} V_{ij} + \sum_{i, \alpha} V_{i\alpha} \\ &= \sum_i \left\{ -\frac{1}{2} \Delta_i + U_i(r_i) + \sum_{\alpha} V_{i\alpha} \right\} \quad (A-9) \\ &= \sum_i h_i \end{aligned}$$

Avec :

$$h_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (A-10)$$

L'équation (A-10) représente l'Hamiltonien de l'électron i dans le champ de tous les électrons et de tous les noyaux.

$V_i(r_i)$: l'énergie potentielle de l'électron i dans le champ de tous les noyaux du cristal.

On est arrivé à un hamiltonien qui décrit un système de particules indépendantes :

$$h_i \psi_i(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \quad (A-11)$$

• Avec les deux conditions :

$$\begin{cases} \psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = \prod_{i=1} \psi_i(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \\ E_e = \sum_i \varepsilon_i \end{cases}$$

La forme de l'énergie potentielle de l'électron i dans le champ de tous les autres électrons

$$[1] : \quad U_i(\vec{r}_i) = \sum_{j < i} \int \left| \psi_j(\vec{r}_j) \right|^2 \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\tau_j \quad (A-12)$$

Le sens physique de cette équation :

- $\left| \psi_j(\vec{r}_j) \right|^2$: la densité de charge électronique de l'électron j situé en un point $\vec{r}_j$
- $\int \left| \psi_j(\vec{r}_j) \right|^2 d\tau_j$: l'élément de la charge électronique qui détermine le potentiel au point $\vec{r}_i$

On introduit les expressions de $U_i(\vec{r}_i)$ et $V_i(\vec{r}_i)$ dans l'équation (A-11), on trouve :

$$-\frac{1}{2} \Delta_i \psi_i(\vec{r}_i) + \left\{ \sum_{j < i} \int \left| \psi_j(\vec{r}_j) \right|^2 \frac{d\tau_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\} \psi_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (A-13)$$

C'est l'équation de *Hartree* qui permet de décrire un système de particules indépendantes, c'est une équation intégral-différentielle dont la solution ne peut être trouvée que par approximations successives, qui consiste à démarrer les calculs par une fonction d'essai

$\psi_i^0(\vec{r}_i)$ qui tient compte de certaines conditions qui dépendent du système étudié, et on calcul

le potentiel $U_i^0(\vec{r}_i)$. La valeur du potentiel calculé est introduite dans l'équation pour trouver

une nouvelle fonction $\psi_i^1(\vec{r}_i)$, de nouveau la fonction $\psi_i^1(\vec{r}_i)$ est utilisée pour calculer

$U_i^1(\vec{r}_i)$ [1].

La démarche des calculs est arrêtée dès que : $U_i^{n+1}(\vec{r}_i) - U_i^n(\vec{r}_i) < \varepsilon$

Avec: ε est le degré de précision dont on a besoin.

Dans l'approche de *Hartree*, la fonction d'onde d'un système électronique est décrite par une combinaison linéaire de fonctions monélectroniques. Elle permet de décrire l'ensemble des particules en interactions par un système d'équations (A-13) se rapportant à un seul électron dans un champ self consistent. La lacune principale de cette approximation est la

fonction d'onde qui n'est pas cependant complète, parce qu'elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, donc le principe de *Pauli* est exclu [2].

A.1.1.3 L'approximation de Hartree-Fock:

Pour prendre en compte l'indiscernabilité des électrons et assurer l'antisymétrie des fonctions d'ondes électroniques, on fait intervenir le principe de *Pauli* qui impose que les fonctions d'ondes des électrons doivent être antisymétriques par rapport à toute permutation de deux électrons compte tenu de leurs coordonnées et des projections de spin. La fonction est choisie par une combinaison convenable des fonctions d'ondes d'électrons prise à part est décrite par le déterminant de *Slater* [1, 3]:

$$\psi_e(q_1, q_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_1(q_2) & \dots & \dots \\ \psi_2(q_1) & \psi_2(q_2) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \psi_N(q_N) \end{vmatrix} \quad (A-14)$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: Le facteur de normalisation, N : étant le nombre des électrons.

q_i : représente une combinaison de quatre variables : trois variables d'espace x_i, y_i, z_i et S_{z_i} la projection selon l'axe Z du spin de l'électron i .

- Si on permute deux électrons, par exemple $\psi(q_1) \rightarrow \psi(q_2)$ et $\psi(q_2) \rightarrow \psi(q_1)$ deux colonnes seront permutées et le déterminant changera de signe. La condition d'antisymétrie est assurée.
- Si deux électrons occupent le même état par exemple $\psi_1(q) \rightarrow \psi_2(q)$ et $\psi_2(q) \rightarrow \psi_1(q)$ deux lignes sont égales et le déterminant s'annule. Par conséquence, la fonction d'onde $\psi_e(q_1, q_2, \dots)$ va être nulle et le principe de *Pauli* sera satisfait.

Une intégration par rapport à dq_e représente une intégration par rapport aux coordonnées et une sommation par rapport aux spins de tous les électrons. La conséquence directe du principe de *Pauli* est illustrée dans l'équation (A-15) par le terme contenant des intégrales d'échanges qui peut être simplifié [1] pour des électrons i et j occupant un état quelconque ψ_k, ψ_l sous l'expression suivante :

$$\begin{aligned}
& \sum_{i < j} \int \psi_e^*(q_1, q_2, \dots) \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \psi_e(q_1, q_2, \dots) dq_e = \\
& \frac{1}{N!} \sum_i \sum_{k,l} (-1)^{k+l} \int \psi_k^*(q_i) \psi_l^*(q_j) \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \psi_k(q_j) \psi_l(q_i) dq
\end{aligned} \tag{A-15}$$

Lorsque

- **$k=l$** : nous retrouvons l'énergie d'interaction électrostatique.
- **$k \neq l$** : nous obtenons l'énergie d'échange.

L'incorporation du principe d'exclusion de *Pauli* conduit à remplacer la fonction d'onde dans l'équation (A-13) par le déterminant de *Slater*, on obtient une équation dite équation de *Hartree-Fock* différente de celle de Hartree par le terme d'échange qui est non linéaire en $\psi_e(q_1, q_2, \dots)$. La complexité ajoutée par la considération du principe de Pauli est considérable, le terme d'échange rend les calculs difficiles à mener pour des systèmes dépassant les petits ensembles de molécules. Néanmoins l'approximation de *Hartree-Fock* constitue la base des méthodes ab-initio et semi-empiriques.

A.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie totale d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité [4-7]. C'est une idée ancienne datant principalement des travaux de *Thomas et Fermi* [3], mais elle n'a pas pu avoir une justification théorique qu'avec les travaux de *Hohenberg et Kohn* en 1964 [8, 9], qui ont prouvé deux théorèmes fondamentaux qui soutiennent la DFT.

La densité électronique est plus attirante car elle ne dépend que des 3 coordonnées spatiales ou à la limite de 6 coordonnées si l'on considère un système magnétique.

Différentes fonctionnelles existent pour la DFT, telle que l'Approximation de la Densité Locale (LDA), qui considère l'énergie comme fonctionnelle locale de la densité $\rho(r)$, une amélioration sur la LDA est l'Approximation du gradient généralisé (GGA) qui introduit une combinaison entre les termes locaux et un gradient dans la formule de l'énergie.

A.2.1 Méthode basée sur la DFT :

Modèles de types Thomas-Fermi :

Les premiers modèles de la fonctionnelle de la densité sont apparus dès les années 30, C'est-à-dire avant la justification théorique apportée par les deux théorèmes de *Hohenberg et Kohn*. Il s'agit du modèle de *Thomas –Fermi* et de ses dérivées [3, 7] qui sont obtenus par transposition au cas moléculaire du comportement d'un gaz homogène d'électrons. L'approche consiste à subdiviser le système inhomogène en volumes élémentaires dv , dans lesquels les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité constante. Dans cette approche [2, 7] l'énergie du système est donnée par :

$$E_{TF}[\rho(r)] = T_{TF}[\rho(r)] + V_{en}[\rho(r)] + U_{ee}[\rho(r)] \quad (A-16)$$

$$E_{TF}[\rho(r)] = C_k \int \rho(r)^{5/3} dr + \int V(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (A-17)$$

Les modèles de type *Thomas–Fermi* sont assez élémentaires, ils négligent les termes d'échange et de corrélation.

A.2.2 L'expression de la DFT :

A.2.2.1 Reformulation de l'énergie totale

Dans le cadre de l'approximation de *Born-oppenheimer* l'*Hamiltonien* se réduit aux termes électroniques (A-4) :

$$H = T + V_{en} + U_{ee}$$

L'énergie correspondant à ce *Hamiltonien* :

$$\begin{aligned} E &= \langle \phi | H | \phi \rangle \\ &= \langle \phi | T | \phi \rangle + \langle \phi | V_{en} | \phi \rangle + \langle \phi | U_{ee} | \phi \rangle \end{aligned}$$

$|\phi\rangle$: La fonction d'onde de l'état fondamental qui a une forme différente de celle proposée par *Hartree* ou par *Hartree-Fock*. La forme recherchée pour cette fonction doit inclure la corrélation entre les électrons.

Le terme le plus difficile à manipuler c'est le terme d'interaction électron-électron [2] :

$$\begin{aligned} U_{ee} &= \langle \phi | \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} | \phi \rangle \\ &= \int \frac{\rho(r, r')}{|r - r'|} dr dr' \end{aligned} \quad (A-18)$$

On introduit le facteur de corrélation $g(r, r')$, l'énergie d'interaction devient [2]:

$$U_{ee} = \underbrace{\frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr'}_{\text{L'énergie coulombienne}} + \underbrace{\frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} \{g(r, r') - 1\} dr dr'}_{\text{L'énergie d'échange et corrélation}} \quad (A-19)$$

Le facteur de corrélation $g(r, r')$ signifie que l'occupation d'un emplacement r par un électron défavorise l'occupation d'un site r' très proche de r , à cause de la répulsion coulombienne. Ce facteur se trouve démuné si on tient compte du principe de *Pauli*.

La nouvelle formule de l'énergie [2] qui englobe tous les effets classiques et quantiques dus à l'interaction électron-électron :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V[\rho(r)] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{xc} \quad (A-20)$$

➤ La forme générale de l'énergie cinétique ;

$$T[\rho(r)] = -\frac{1}{2} \int \Delta_r \rho(r, r') \big|_{r=r'}$$

- L'énergie due à l'interaction électron-noyau ;

$$V[\rho(r)] = \sum_{k=1} \int \rho(r) V(r - R_k) dr$$

- L'énergie d'échange et de corrélation s'écrit sous la forme ;

$$E_{xc}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} \{g(r, r') - 1\} dr dr'$$

A.2.2.2 Théorème de Hohenberg –Kohn :

La première justification théorique des méthodes DFT est donnée par le théorème de *Hohenberg et Kohn* en 1964 [3, 8], ce théorème comporte deux parties :

Théorème 1 : [2]

L'énergie totale E de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe $V_{en}(r) = V_{ext}(r)$

Ce théorème peut être démontré grâce au principe variationnel. Soit ψ^1 et ψ^2 les états fondamentaux de $H^1 = T + U + V_{ext}^1$ et $H^2 = T + U + V_{ext}^2$ respectivement.

Soit E_1 et E_2 les énergies fondamentales correspondantes :

$$\begin{aligned} E_1 &= \langle \psi^1 | H^1 | \psi^1 \rangle < \langle \psi^2 | H^1 | \psi^2 \rangle \\ &= \langle \psi^2 | H^2 + V_{ext}^1(r) - V_{ext}^2(r) | \psi^2 \rangle \\ &= E_2 + \langle \psi^2 | H^1 - H^2 | \psi^2 \rangle \\ E_1 &< E_2 + \int \rho(r) \{V_{ext}^1(r) - V_{ext}^2(r)\} dr \quad (A-21) \end{aligned}$$

De même pour l'énergie E_2 :

$$\begin{aligned} E_2 &= \langle \psi^2 | H^2 | \psi^2 \rangle < \langle \psi^1 | H^2 | \psi^1 \rangle \\ &= \langle \psi^1 | H^1 + V_{ext}^2(r) - V_{ext}^1(r) | \psi^1 \rangle \\ &= E_1 + \langle \psi^1 | H^2 - H^1 | \psi^1 \rangle \\ E_2 &< E_1 + \int \rho(r) \{V_{ext}^2(r) - V_{ext}^1(r)\} dr \quad (A-22) \end{aligned}$$

On additionne terme à terme les deux inégalités (A-21) et (A-22) :

$$E_2 + E_1 < E_2 + E_1 \quad (A-23)$$

Ceci conduit à une contradiction, par conséquent. On en déduit l'unicité dans un potentiel V_{ext} de la fonction d'onde ψ et l'énergie E , comme fonctionnelle de la densité de l'état fondamental. La première partie du théorème de *Hohenberg et Kohn* assure une correspondance biunivoque entre les potentiels extérieurs et les densités électroniques.

Théorème 2 : [2]

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particule de l'état fondamental.

Utilisons le premier théorème ; pour une densité de particule $\rho(r) > 0$, satisfaisant la condition $\int \rho(r)dr = N$, avec N le nombre total des électrons. On écrit la fonctionnelle :

$$F[\rho(r)] = \langle \psi'[\rho(r)] | T + U_{ee} | \psi'[\rho(r)] \rangle \quad (A-24)$$

$F[\rho(r)]$: est une fonctionnelle universelle indépendante de $V_{ext}(r)$, mais dépend du nombre d'électrons N . Donc l'énergie totale est donnée par :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr \quad (A-25)$$

Appliquons le principe variationnel pour calculer l'énergie associée à $\rho(r)$:

$$\langle \psi'[\rho(r)] | H | \psi'[\rho(r)] \rangle > \langle \psi[\rho_0(r)] | H | \psi[\rho_0(r)] \rangle$$

$$E[\rho(r)] \geq E[\rho_0(r)] \quad (A-26)$$

La deuxième partie du théorème de *Hohenberg et Kohn* assure donc que l'énergie du fondamental est obtenue en minimisant une fonctionnelle de la densité de la forme (A-25).

A.2.2.3 Equation de Kohn –Sham:

Le premier théorème de *Hohenberg –Kohn* nous permet d'écrire [2] :

$$H_e[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{en}[\rho(r)] + U_{ee}[\rho(r)] \quad (A-27)$$

Le terme $\langle \psi | V_{en} | \psi \rangle$ peut être identifié à $\int V(r)\rho(r)dr$ par contre les termes d'énergie cinétique et d'interaction électron-électron n'ont pas d'écriture exacte en fonction de $\rho(r)$.

Pour contourner ce problème, on se ramène à un système d'électrons sans interaction ayant la même densité électronique que le système réel. On écrit l'énergie comme une somme de trois termes :

$$\begin{aligned} E_e[\rho(r)] &= E_e[\rho(r)]^{\text{sans interaction}} + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \\ &= T_s[\rho(r)] + \int V(r)\rho(r)dr + \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}drdr' + E_{xc}[\rho(r)] \end{aligned} \quad (A-28)$$

$T_s[\rho(r)]$: l'énergie cinétique du système de particules sans interactions qui amène à la même densité.

$E_{xc}[\rho(r)]$: contient la différence d'énergie cinétique du système réel et du système fictif $\{T[\rho(r)] - T^s[\rho(r)]\}$ d'une part, et d'autre part la différence d'énergie d'interaction entre le terme classique $\iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}drdr'$ et le terme réel $\iint \frac{\rho(r,r')}{|r-r'|}drdr'$

Le formalisme proposé par *Kohn-Sham* en 1965 [10], consiste à s'intéresser à N électrons sans interactions (N étant le nombre total d'électrons), ce qui revient à ne garder que N état mono-électroniques particuliers $\phi_i^{KS}(r)$, et à leur associer une occupation n_i de 1. Ces états mono-électroniques de *Kohn-Sham* sont particuliers du fait qu'ils sont choisis pour représenter parfaitement la densité exacte [3]:

$$\rho = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{KS}(r)|^2 \quad (A-29)$$

➤ Le terme de l'énergie cinétique dans le formalisme de *Kohn-Sham* :

$$\begin{aligned} T_s &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i^{KS}(r) | \Delta | \phi_i^{KS}(r) \rangle \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^{*KS}(r) \Delta \phi_i^{KS}(r) dr \end{aligned} \quad (A-30)$$

➤ Le terme d'énergie d'échange et de corrélation peut être écrit comme étant associé à un potentiel V_{xc} :

$$E_{xc} = \int V_{xc}(r)\rho(r)dr \quad (A-31)$$

Enfin, l'énergie dite de *Kohn-Sham* peut être écrite sous la forme [3] :

$$E_{KS} = -\underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^{*KS}(r) \Delta \phi_i^{KS}(r) dr}_{T_s[\rho(r)]} + \underbrace{\int V(r)\rho(r)dr}_{E_{ext}[\rho(r)]} + \underbrace{\iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}drdr'}_{E_H[\rho(r)]} + \underbrace{\int V_{xc}(r)\rho(r)dr}_{E_{xc}[\rho(r)]} \quad (A-32)$$

Il reste à minimiser l'énergie électronique de *Kohn-Sham* (A-32) en fonction de $\phi_i^{KS}(r)$, ceci peut se faire en introduisant des quantités ε_i multiplicateurs de *Lagrange* associées à chaque $\phi_i^{KS}(r)$ et en cherchant un extremum pour la fonctionnelle universelle définie par [3] :

$$F = E_e + \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \int |\phi_i^{KS}(r)|^2 dr \quad (A-33)$$

La recherche de cet extremum se fait en écrivant pour tout i [2] : $\frac{dF}{d\phi_i^{KS}} = 0$

Ce qui donne les équations de *Kohn-Sham* :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right\} \phi_i^{KS}(r) = \varepsilon_i \phi_i^{KS}(r) \quad (A-34)$$

Ou d'une façon implicite :

$$H^{KS} \phi_i^{KS}(r) = \varepsilon_i \phi_i^{KS}(r)$$

Avec :

$$\text{➤ } V_{ext}(r) : \text{Le potentiel extérieur : } V_{ext}(r) = \frac{\partial E_{ext}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \sum_{k=1} \frac{Z_k}{|r - R_k|} \quad (A-35)$$

$$\text{➤ } V_H(r) : \text{Le potentiel de Hartree : } V_H(r) = \frac{\partial E_H[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' \quad (A-36)$$

$$\text{➤ } V_{xc}(r) : \text{Le potentiel d'échange- corrélation : } V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (A-37)$$

L'énergie d'échange – corrélation (A-37) regroupe néanmoins toutes les informations manquantes sur les interactions qui sont mal décrites dans l'approximation de *Hartree* (A-13), par conséquent son évaluation est la base de toutes les approches apportées sur la DFT [11].

L'*Hamiltonien* de l'équation (A-34) s'exprime en fonction de la densité, donc en fonction des vecteurs propres recherchés, ce qui nécessite une résolution auto-cohérente. On postulera un ensemble de fonctions d'onde mono-électroniques, puis on calculera la densité et donc l'*Hamiltonien*, ceci permettra de trouver N vecteurs propres linéairement indépendants et de les comparer avec ceux postulés. On continue les itérations jusqu'à ce que l'écart entre les fonctions permettant de calculer l'*Hamiltonien* et les fonctions propres nouvelles de l'*Hamiltonien* soit assez proche les unes des autres [2]

Bibliographie :

- [1] P. Kiréev. *La physique des semiconducteurs*. Edition MIR. Mosco. 1975.
- [2] J. Kohanoff, *Electronic structure calculations for solids and molecules : theory and computational methods*. Cambridge, University Press. 2006.
- [3] M. Mattesini. Thèse de Doctorat. *Proposition et modélisation ab-initio de nouveaux matériaux ultras durs dans le ternaire BCN*. (2003).
- [4] Mel Levy, (1982) *Phys. Rev A*. 26. 1200.
- [5] K. Burke, J. P. Perdew, and M. Levy, (1996) *Phys. Rev A*. 53. 2916.
- [6] M. H. Cohen, D. Frydel, K. Burke, E. Engel, (2000) *J. Chem. Phys.* 113. 2990.
- [7] R. G. Parr and W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford. (1989).
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, (1964) *Phys. Rev* 136. B. 864.
- [9] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. J. Joannopoulos, (1992) *Rev. Mod. Phys.* 64.1045.
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, (1965) *Phys. Rev.* 140, A1133.
- [11] W. Kohn, (1999) *Rev. Modern Phys.* 71, 1253.

Annexe B

Liste des

Travaux

Scientifiques

liés à ce

Travail

Notre travail durant les quatre ans passés est couronné des travaux scientifiques suivants :

❖ *Deux contributions (book chapter) à deux livres sur les phases MAX :*

➤ **CHAPTER: 7. (PP: 123-135)**

STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF MAX PHASES

Y. MEDKOUR, A. ROUMILI AND D. MAOUCHE

In: MAX Phases: Microstructure, Properties and Applications

ISBN 978-1-61324-182-0

Editors: It-Meng (Jim) Low and Yanchun Zhou,

© 2012 Nova Science Publishers, Inc.

➤ **CHAPTER: XX. (ACCEPTED PAPER)**

Electrical Properties of MAX Phases

Y. MEDKOUR, A. ROUMILI, D. MAOUCHE AND L. LOUAIL

In: Advances in Science & Technology of $M_{n+1}AX_n$ Phases

ISBN 978-1-61324-182-0

Editors: It-Meng (Jim) Low

© 2012 Woodhead Publishing Ltd.

❖ *Neuf publications international :*

- First-principles study of the structural, electronic, and magnetic properties of InCCo_3 and InNCo_3

Y. Medkour, A. Roumili, D. Maouche, M. Maamache

Solid State Communications 151 (2011) 1916–1919

- Electronic properties and pressure effect on the structural behaviour of M_2AC ($M=\text{V, Nb}$ and $A=\text{P, As}$)

Y. Medkour, A. Roumili, M. Boudissa, D. Maouche, L. Louail and A. Gamoura

Computational Materials Science 48 (2010) 174–178

-
-
- First principles study of structural, elastic and electronic properties of ACY_3 (A= Al, In and Tl)

Y. Medkour, A. Roumili, D. Maouche, M. Reffas and A. Saoudi

Computational Materials Science 47 (2010) 973–976
 - A first-principles study on the structural, elastic and electronic properties of $AlCSc_3$ and $AlNSc_3$

Y. Medkour, A. Roumili, D. Maouche, A. Saoudi

Solid State Communications. 149. 1840-1842(2009)
 - Elastic and electronic properties of Hf_2SnC and Hf_2SnN
Roumili, **Y. Medkour**, D. Maouche

International Journal of Modern Physics B. 23. 18 (2009).
 - Structural, elastic and electronic properties of $ACTi_3$ (A= Al, In, and Tl) antiperovskite
Y. Medkour, A. Roumili, M. Boudissa, D. Maouche

Solid State Communications. 149. 919-922 (2009)
 - Ab-initio study of structural, electronic, and elastic properties of M_2SbP (M= Ti, Zr, and Hf)
Y. Medkour, A. Roumili, D. Maouche, L. Louail, and K. Haddadi

European Physical Journal-B- 68. 193-196 (2009)
 - Structural and electronic properties of M_2InC (M= Ti, Zr, and Hf)
Y. Medkour, A. Bouhemadou, A. Roumili

Solid State Communications. 148. 459-463 (2008)
 - Pressure effect on the structural and elastic properties of ternary compounds M_2AlC (M=Ti, V, Nb, and Ta); ab-initio study
Y. Medkour, A. Roumili, D. Maouche

European Physical Journal - Applied Physics 44. 125-129 (2008)

تنتمي المركبات المدروسة إلى عائلة هامة من السيراميك، والتي تجمع بين خصائص المعادن والسيراميك. تم اكتشافها في الستينيات 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 *CASTEP* والذي يعتمد في إيجاد حلول معادلة شرودينغر على نظرية الكثافة الإلكترونية (DFT) إضافة إلى نظرية الكمونات الكاذبة (PP) و الأمواج المستوية (PW)، كما استخدمنا تقريب التدرج المعمم (GGA-PW91) لوصف الترابط بين الإلكترونات. قمنا بحساب أبعاد الخلايا الأولية لكل مركب ($M=V$ et Nb , $A=P$ et As) M_2AC وتأثير الضغط الهيدروستاتيكي (حتى 40 GPa) على أبعاد الخلايا. كما قمنا بدراسة معاملات المرونة الموافقة و تأثيرها بالضغط الخارجي، تتميز العناصر المدروسة باستقرار جيد في درجات حرارة مرتفعة، لذا قمنا بدراسة تأثير الحرارة (حتى 1200 K) على عدة معاملات مميزة لهذه العناصر. كما قمنا بدراسة الخصائص الإلكترونية: مستويات الطاقة، و كثافة الحالات (DOS) وكذا التوزيع الإلكتروني. النتائج المحصل عليها تتطابق مع الأعمال النظرية و التجريبية المتوفرة.

Abstract

The family of ternary Carbide and/or Nitride (MAX phases) presents new class of solids. These phases are nanolaminate compounds with interesting properties between metals and ceramics. The present work is based on the *CASTEP* code using the density functional theory (DFT), the formalism of pseudopotentials and the plane wave basis (PP-PW). The exchange correlation energy was estimated under the gradient generalized approximation (GGA-PW91).

We have investigated the pressure effect on the structural properties of unexplored M_2AC compounds, relevant to the so called MAX phases, with $M=V$ or Nb and $A=P$ or As . Our results for the lattice parameters a , c and the equilibrium volume V are in good agreement with the available experimental data. Relative changes of the volume, lattice parameters, $M-C$ and $M-A$ bonds length are studied up to 40 GPa. The bulk modulus was deduced from the Birch-Murnaghan equation of state. A systematic study on the effect of both M and A elements on the bulk modulus B , shows that the bulk modulus is more affected by the substitution of A atoms ($P \rightarrow As$) than by the substitution of M atoms ($V \rightarrow Nb$). Thermodynamic properties were calculated using *GIBBS* program which is based on $E-V$ data as the only input parameters. The effect of temperature (up to 1200 K) at various pressure values on the bulk modulus, volume expansion, heat capacities and *Debye* temperature was discussed. Band structure and bonding properties of these compounds were studied at 0 GPa. We have also found that the band structure of the investigated compounds shows a metallic character. From the total and partial density of states, we could notice that the conductivity is mostly assured by the d electrons of the transition metal ($M=V$, Nb). The charge densities are presented and the chemical bonding are discussed and compared to the available data in the literature.

Résumé

La famille des ternaires de Carbures et/ou de Nitrures (phases MAX) est une classe de nouveau solide découvert à l'origine dans les années soixante. Ces composés constitués de céramiques nanolamellaires présentent des propriétés intéressantes intermédiaires entre les métaux et les céramiques. Le présent travail est basé sur le code *CASTEP* utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), le formalisme du pseudopotentiel et des ondes planes (PW-PP). L'énergie d'échange et de corrélation est évaluée dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA-PW91).

Nous avons étudié l'effet de la pression sur les propriétés structurales des composés M_2AC , avec $M=V$ ou Nb et $A=P$ ou As . Nos résultats pour les paramètres de maille a , c et le volume d'équilibre V sont en accord avec les données expérimentales disponibles. Le changement relatif du volume, des paramètres de la maille et de la longueur des liaisons $M-C$ et $M-A$ est étudié jusqu'à 40 GPa. Le module de compression a été déduit à partir de l'équation d'état de Birch-Murnaghan. La substitution de A ($P \rightarrow As$) affecte de façons plus importantes les modules d'élasticité B , G , E , A et ν que par la substitution de M ($V \rightarrow Nb$). Les propriétés thermodynamiques ont été calculées par le programme *GIBBS*, basé sur les données $E-V$ comme les seuls données d'entrée. L'effet de la température (jusqu'à 1200 K) pour différentes valeurs de pressions sur le module de compression, l'expansion du volume, les capacités calorifiques et la température *Debye* a été discuté. Les structures de bande, les densités d'états totales et partielles de ces composés ont été étudiées à 0 GPa. À partir de la structure de bande, les composés étudiés sont des bons conducteurs d'électricité. La conductivité est assurée principalement par les électrons d du métal de transition ($M=V$, Nb). Les densités partielles, et les contours de charge électroniques, nous permettent d'identifier les liaisons présentes dans ces composés.