

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

Université Ferhat Abbas–SETIF

MEMOIRE

Présenté à la Faculté des Sciences
Département de Physique

Pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option : Physique du Solide

Par

MEDKOUR YUCEF

THEME

Contribution à l'étude des propriétés élastiques des phases

M_2AlC (M= Ti, V, Cr, Nb, et Ta)

Soutenue Publiquement le: **09/07/07**

Devant la commission d'examen :

Président:	K. KASSALI	Maître de conférences	(UFA – Sétif)
Rapporteur:	A. ROUMILI	Maître de conférences	(UFA – Sétif)
Examineur:	F. ALI SAHRAOUI	Maître de conférences	(UFA – Sétif)
Examineur:	D. MAOUCHE	Maître de conférences	(UFA – Sétif)

Remerciements

Avant tout, je souhaite exprimer ma reconnaissance à mes parents, mes frères et mes soeurs, pour leur soutien moral et financier durant ces années d'étude.

Je tiens à remercier en premier lieu mon encadreur Mr : A. Roumili, pour la liberté et la confiance qu'il m'a accordée tout au long de cette étude.

Mes remerciements vont aussi à Mr : L. Louail, pour m'avoir fait travailler au sein de son équipe sur un projet aussi intéressant.

Je tiens à remercier les membres de mon jury pour le temps qu'ils m'ont consacré :

- Dr : K. Kassali (Président).*
- Dr : F. Ali Sahraoui (Examineur).*
- Dr : D. Maouche (Examineur).*

Je tenais enfin à remercier tous mes enseignants, mes amis qui par leur sympathie et conseil ont contribué pleinement à la bonne réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

Introduction générale :.....	1
Chapitre I : Généralités sur les phases MAX.	
Introduction :.....	4
I-1- Structure :.....	4
I-1-1 Éléments chimiques :	4
I-1-2 Les solutions solides :.....	4
I-1-3 Structure cristallographique :	5
I-1-4 Microstructure :.....	8
I-2-Propriétés physiques des phases MAX :	9
I-2-1 Propriétés mécaniques :	9
I-2-2 Propriétés électriques :	10
I-2-3 Propriétés thermiques :.....	10
Bibliographie	12
Chapitre II : Outils théoriques.	
Introduction :.....	13
II-1 L'hamiltonien globale d'un système physique :.....	14
II-1-1 Approximation apporté sur l'Hamiltonien globale :	15
II-1-1-1 Approximation de Born Oppenheimer :	15
II-1-1-2 L'approximation de Hartree :	16
II-1-1-3 L'approximation de Hartree-Fock:	19
II-2 La théorie de la fonctionnelle de la densité :	20
II-2-1 Méthode basé sur la DFT :	20
Modèles de types Thomas-Fermi :.....	20
II-2-2 L'expression de la DFT :.....	21
II-2-2-1 Reformulation de l'énergie total :	21
II-2-2-2 Théorème de Hohenberg –Kohn :	22
II-2-2-3 Equation de Kohn –Sham:	24
II-2-3 Echange et Corrélacion :	26
II-2-4 Les approximations basée sur la DFT :	27
II-2-4-1 Approximation de la Densité Locale (LDA) :	27
II-2-4-2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA):	28
II-3 Description du cristal :	28
II-3-1 Théorème de Bloch et ondes planes :	28

SOMMAIRE

II-3-2 Conditions sur les points \vec{k} :	30
II-3-3 Equation de Kohn-Sham dans une base d'ondes planes :	31
II-4 Approximation du pseudopotentiel :	31
II-4-1 Pseudopotentiel à norme conservé :	33
II-4-2 Génération des pseudopotentiels :	34
II-5 Résolution des équations de Kohon- Sham :	36
II-6 Outils pour le calcul de la densité de charge et la densité d'état :	38
II-6 -1 La densité électronique :	38
II-6-2 La densité d'état :	38
Bibliographie	39

Chapitre III : Propriétés élastiques

Introduction :	40
III-1 Notion du milieu continu :	40
III-2 Tenseur :	40
III-3 La contrainte :	40
III-4 Déformation :	42
III-5 La loi de Hooke :	44
III-6 La densité d'énergie élastique :	47
III-7 Modules d'élasticité :	47
III-7-1 Module de Young :	47
III-7-2 Rapport de Poisson :	48
III-7-3 Module de compression et module de cisaillement:	49
III-8 L'anisotropie élastique :	51
III-8- 1 Facteur d'anisotropie en cisaillement.....	52
III-8-2 Facteur d'anisotropie en compression :	52
Bibliographie	54

Chapitre IV : Résultats et Discussions

Détail de calcul :	55
IV-1 Études à pression nulle :	55
IV-1-1 Paramètres de maille pour les phases M_2AlC :	55
IV-1-2 L'effet du métal de transition M sur les propriétés élastiques :	57
IV-1-2-1 Modules d'élasticité :	57
IV-1-2-2 Module de compression B :	58

SOMMAIRE

IV-1-2-3 Module de cisaillement G_V :	59
IV-1-2-4 Module de Young E:	60
IV-1-2-5 Rapport de Poisson P :	61
IV-1-2-6 Constantes de Lamé :	62
IV-1-3 L'anisotropie élastique :	63
IV-1-3-1 Facteur d'anisotropie en cisaillement.....	63
IV-1-3-2 Facteur d'anisotropie en compression :	64
IV-1-4 La densité de charge électronique et la densité d'états :	65
IV-1-4-1 La distribution de charge électronique :	65
IV-1-4-2 La densité d'états :	68
IV-2 Effet de la pression :	75
IV-2-1 Résultats pour le Ti_2AlC :	75
IV-2-1-1 Variation des paramètres de maille et du volume :	75
IV-2-1-2 Modules d'élasticité :	77
IV-2-1-3 Facteurs d'anisotropie :	78
IV-2-2 Résultats pour le V_2AlC :	79
IV-2-2-1 Variation des paramètres de maille et du volume :	79
IV-2-2-2 Modules d'élasticité :.....	81
IV-2-2-3 Facteurs d'anisotropie :	82
IV-2-3 Résultats pour le Nb_2AlC :	83
IV-2-3-1 Variation des paramètres de maille et du volume :	83
IV-2-3-2 Modules d'élasticité :	85
IV-2-3-3 Facteurs d'anisotropie :	86
IV-2-4 Résultats pour le Ta_2AlC :	87
IV-2-4-1 Variation des paramètres de maille et du volume :	87
IV-2-4-2 Modules d'élasticité :.....	89
IV-2-4-3 Facteurs d'anisotropie :	90
IV-2-5 Comparaison de la variation des volumes des phases M_2AlC (M= Ti, V, Nb et Ta) :	91
.....	91
Bibliographie	93
Conclusion générale.....	94

Introduction générale

L'histoire des phases MAX commence dans les années 60¹, dans cette période le groupe du professeur H. Nowotny étudiait la synthèse de carbures ternaires. Ils ont découvert un nombre important de telles céramiques. Environ une trentaine de composés présentent une composition chimique suivant la formule M_2AX portent le nom de phases Hagg, ou tout simplement les phases H.

L'intérêt pour ces phases ne renaîtra qu'en 1996, avec la parution du premier article du professeur M. W. Barsoum sur la synthèse d'une phase Ti_3SiC_2 . Quatre ans plus tard en 2000 un article du professeur Barsoum² dont lequel il a démontré que les phases H (M_2AX) ne sont plus qu'un membre d'une famille plus large nommée $M_{(n+1)}AX_n$, pour $n=1, 2, 3$. Leur nom est lié à la composition chimique, le M est un métal de transition, le A est un élément du groupe IIIA ou IVA et le X correspond au Carbone ou/et à l'azote.

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 ou 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. Par leur simple usinabilité les phases MAX s'envisagent pour accumuler les lacunes des céramiques traditionnelles dans des domaines technologiques variés :

- Des applications structurales à haute température.
- Remplacer les céramiques traditionnelles (usinabilité sur la matière finale, faible densité et grande rigidité).
- Les accessoires des fours (résistance à l'oxydation, choc thermique).
- Protection contre l'usure et la corrosion.
- Dans les parties tournantes (faible coefficient de frottement, bonne résistance à la fatigue).

La conception d'un nouveau matériau pose différents problèmes allant de la connaissance de sa structure à l'étude de ses propriétés physico-chimiques. Dans ce stade la physique quantique et à travers l'équation de Schrödinger nous permet de mettre au point tous les propriétés du cristal, ceci n'est pas évident, car la solution exacte de l'équation de Schrödinger est de nos jours impossible. Pour cela, différentes approximations pour simplifier

¹ : V. H. Nowotny. Prog. Solid. State Chem. **2**. 27. (1970).

² : M. W. Barsoum. Prog. Solid. State Chem. **28**. 201. (2000).

Introduction générale

le problème de ce qu'on appelle N corps en interaction sont introduites. À partir de ces approximations, différents modèles sont adaptés pour trouver une solution approchée de l'équation de Schrödinger. Dans ce contexte, nous avons utilisé le code **CASTEP** (Cambridge Sequential Total Energy Package) qui est basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (**DFT**), l'approche des ondes planes (**PW**) et l'approximation des pseudopotentielle (**PP**)³.

L'importance de ces méthodes est qu'ils peuvent avoir un rôle prédictif de la stabilité d'un cristal, des calculs structuraux, enthalpie de formation, différentes propriétés physiques et chimiques⁴. Ceci aussi bien pour des matériaux existants que pour des matériaux non encore synthétisés. Ces études jouent un rôle à la fois de soutien pour les expérimentateurs en proposant des explications aux comportements observés expérimentalement, et un rôle prospectif dans la recherche de nouveaux matériaux. De plus, elles permettent de faire une corrélation entre les propriétés physiques observées expérimentalement et la structure électronique, elle apporte une compréhension fine des propriétés des matériaux.

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 nous sommes intéressés à l'étude des propriétés élastiques des phases M_2AlC ($M= Ti, V, Cr, Nb$ et Ta). Dans un premier temps, nous avons calculé à pression nulle les paramètres de maille, les constantes élastiques, le module de compression...pour chaque phase. Cette partie nous a permis d'étudier l'effet du métal de transition sur les différents paramètres calculés. Et Comme le comportement élastique des matériaux est le reflet des liaisons interatomiques présent dans le cristal nous avons essayé de clarifier nos résultats par le calcul de la répartition de charge électronique est d'envisager la nature des liaisons présentes dans ces phases, aussi bien leurs origines à partir des calculs de la densité d'état totale (**DOS**) et partielle (**PDOS**). La deuxième étape consiste à étudier l'effet de la pression sur les propriétés élastiques des phases M_2AlC ($M= Ti, V, Nb$ et Ta). Expérimentalement ces phases ont une structure hexagonale stable jusqu'à une pression de l'ordre de 50 GPa⁵, qui est la gamme des pressions dans laquelle on a étudié le comportement élastique des phases précédentes.

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres, dans le premier chapitre nous avons présenté les propriétés structurales, physiques et chimiques des phases MAX. La théorie de la fonctionnelle de la densité, les approximations basées sur la **DFT** sont présentées dans le deuxième chapitre avec la méthode des ondes planes et des pseudopotentiels. Le troisième

³ : P. J.D. Lindan *et al.* J. Phys. Condens. Matter **14**. 2717. (2002).

⁴ : S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard *et al.* Z. Kristallogr. **220**. 567. (2005).

⁵ : B. Manoun *et al.* Phys. Rev. **B. 73**. 24110. (2006).

Introduction générale

chapitre est consacré aux propriétés élastiques des solides, les notions de base, des définitions, et la loi de Hooke. Le dernier chapitre résume notre contribution ; comparaisons des résultats obtenus avec d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

Chapitre I :

Généralités sur les phases MAX

Introduction :

La famille des ternaires de Carbures et/ou Nitrures (phases MAX) est une classe de nouveau solide [1] découvert à l'origine dans les années soixante par Nowotny [4], les phases MAX tirent leur nom de leur composition chimique. Ces composés sont constitués de céramiques nanolamellaires et présentent des propriétés intéressantes intermédiaires entre les métaux et les céramiques¹.

Dans ce chapitre à caractère synthétique, on va présenter la composition chimique et la structure cristallographique de ces phases. En se basant sur des travaux expérimentaux et théoriques, un résumé des propriétés physiques et chimiques des phases MAX notamment les phases M_2AlC et présenté.

I-1 Structure :

I-1-1 Éléments chimiques :

C'est Barsoum qui a nommé la famille des ternaires de nitrures et/ou de carbures qui ont la formule chimique $M_{(n+1)}AX_n$ par la famille des phases **MAX**, avec l'indice n égale à 1, 2 ou 3 [1]. Cette notation est liée à la nature chimique des constituants des phases MAX ; le M est un métal de transition, le A est un élément du groupe A (généralement IIIA et IVA) et le X correspond au Carbone ou/ et l'Azote. Selon l'indice n les phases $M_{(n+1)}AX_n$ seront réparties en trois classes ; pour le $n=1$ on trouve les phases M_2AX ou tout simplement 211, pour le $n=2$ on trouve les phases M_3AX_2 ou 312 et pour le $n=3$ on à les phases M_4AX_3 ou 413. Il y'a environ 50 phases (211) dont la plupart sont découvertes dans les années soixante, trois phases (312) et une seule phase (413), très récemment un article de Lin *et al* [13] dans lequel ils montrent l'existence d'une nouvelle phase Ta_6AlC_5 ; (615) pour $n = 5$ et une deuxième phase Ta_4AlC_3 ; (413), voir Tableau (I-1) [3].

I-1-2 Les solutions solides :

En plus de la liste du tableau (I-1), et comme la substitution des trois éléments M, A et X est possible. Le nombre des phases solutions solides devient très grand, à peu près le $\frac{1}{4}$ du tableau périodique doit être inclus dans ces combinaisons. Dû à cette variété il y'à peu de travaux expérimentaux sur ce type des composés, mais il apparaît que ces structures offrent

¹ : Une céramique est un matériau inorganique polycristallin, présente une microstructure complexe de grain et joints de grains [11].

des propriétés intéressantes, un exemple sur la substitution dans les sites X selon la formule [2] :

$$Ti_2AlC_{0.8-x}N_x \quad \text{Avec le } x \text{ varie de } 0 \text{ à } 0.8,$$

La substitution dans les sites X donne des composés plus durs et fragiles que les phases régulières Ti_2AlC et Ti_2AlN [2], la figure (I-3-b) montre une structure de $(Ti, Nb)_2AlC$ dont la substitution est sur les sites M, la taille des grains de cette dernière est plus grande que la taille des grains dans la phase Nb_2AlC [5]

I-1-3 Structure cristallographique :

Les phases MAX ont une structure hexagonale avec un groupe d'espace $P6_3/mmc$, la figure (I-1) présente la maille élémentaire des trois phases 211, 312 et 413. La structure générale des trois mailles est lamellaire à l'échelle atomique, de ce fait les phases MAX sont classées comme des structures polycristallines nanolamellaires [1].

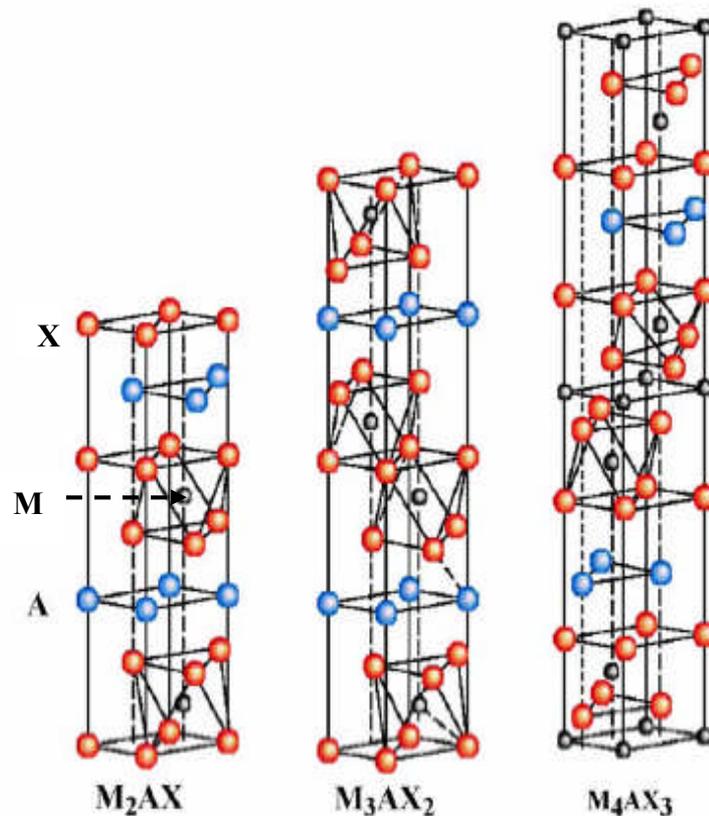


Figure (I-1) : Illustration des trois mailles élémentaire. Extraite de [12].

IIB	IIIA	IVA	VA	VIA
	Al	Si	P	S
	Ti ₂ AlC V ₂ AlC Cr ₂ AlC Nb ₂ AlC Ta ₂ AlC Ti ₂ AlN Ti ₃ AlC ₂ Ti ₄ AlN ₃ Ta ₄ AlC ₃ Ta ₆ AlC ₅	Ti ₃ SiC ₂	V ₂ PC Nb ₂ PC	Ti ₂ SC Zr ₂ SC Nb ₂ SC Hf ₂ SC
Zn	Ga	Ge	As	Se
	Ti ₂ GaC V ₂ GaC Cr ₂ GaC Nb ₂ GaC Mo ₂ GaC Ta ₂ GaC Ti ₂ GaN Cr ₂ GaN V ₂ GaN	Ti ₂ GeC V ₂ GeC Cr ₂ GeC Ti ₃ GeC ₂	V ₂ AsC Nb ₂ AsC	
Cd	In	Sn	Sb	Te
Ti ₂ CdC	Sc ₂ InC Ti ₂ InC Zr ₂ InC Nb ₂ InC Hf ₂ InC Ti ₂ InN Zr ₂ InN	Ti ₂ SnC Zr ₂ SnC Nb ₂ SnC Hf ₂ SnC Hf ₂ SnN		
	Tl	Pb	Bi	
	Ti ₂ TlC Zr ₂ TlC Hf ₂ TlC Zr ₂ TlN	Ti ₂ PbC Zr ₂ PbC Hf ₂ PbC		

Tableau (I-1) : Localisation des différentes phases MAX possibles. Les phases MAX se situent essentiellement dans les colonnes IIIA et IVA du tableau périodique.

Construit à partir de [1, 3, 4, 13].

Les phases MAX se cristallisent par la superposition des plans monoatomiques de l'élément A, et de plans plus complexes formés à partir des éléments M et X. Ces plans ont comme unité de base des groupements M_6X , qui sont des sites octaédriques du métal de transition M, le X est positionné dans le site interstitiel entre les atomes de M [1]. La différence principale entre les trois structures dans la figure (I-1) est le nombre des couches constituées par l'élément M, ces derniers séparent les couches simples de l'élément A, dans les structures (211) on trouve 2 couches complexes de l'élément M, pour les (312) on a 3 et pour les phases (413) on a 4 couches. Ces couches ont un effet fondamental sur les propriétés physiques et chimiques des phases MAX, notamment sur les propriétés mécaniques.

Les phases M_2AlC ($n=1$) avec le $M = Ti, V, Cr, Nb$ et Ta font l'objet de ce travail, une description complète de la maille primitive est schématisée dans la figure (I-2).

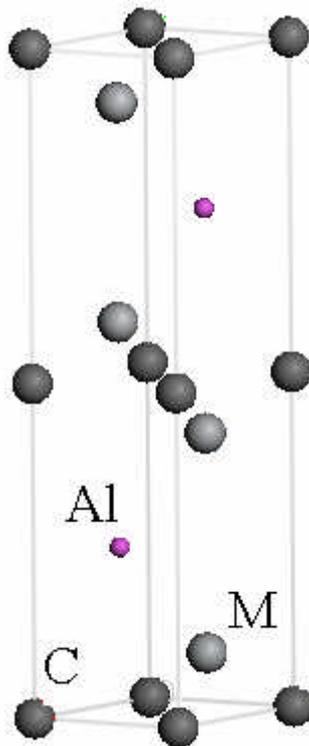


Figure (I-2) : La maille primitive des phases M_2AX

Pour notre cas : Le $M=Ti, V, Cr, Nb$ et Ta . Le $A=Al$. Le $X=C$.

Une simple superposition de six plans atomiques de type métallique plus deux plans de carbone, nous permet d'arriver à la série d'empilement suivante selon l'axe c :



- Les lettres A, B et C représentent les trois emplacements d'occupations atomiques possibles.
- Les indices sont liés aux types d'atomes dans le site correspondant [4, 20].

I-1-4 Microstructure :

La structure générale d'une céramique est schématisée sur la figure (I-3 ; a et b), elle peut être composée de grains de tailles différentes d'une même phase ou de phases différentes, séparés par des joints de grains et des défauts liés aux procédés d'élaboration. Ces défauts sont soit des porosités résiduelles après frittage, soit des microfissuration aux joints de grain lors du refroidissement. La connaissance de la microstructure, ainsi que le type et la taille des différents défauts présents initialement dans la structure est essentiellement importante. Ces défauts peuvent influencer le comportement du matériau [14].

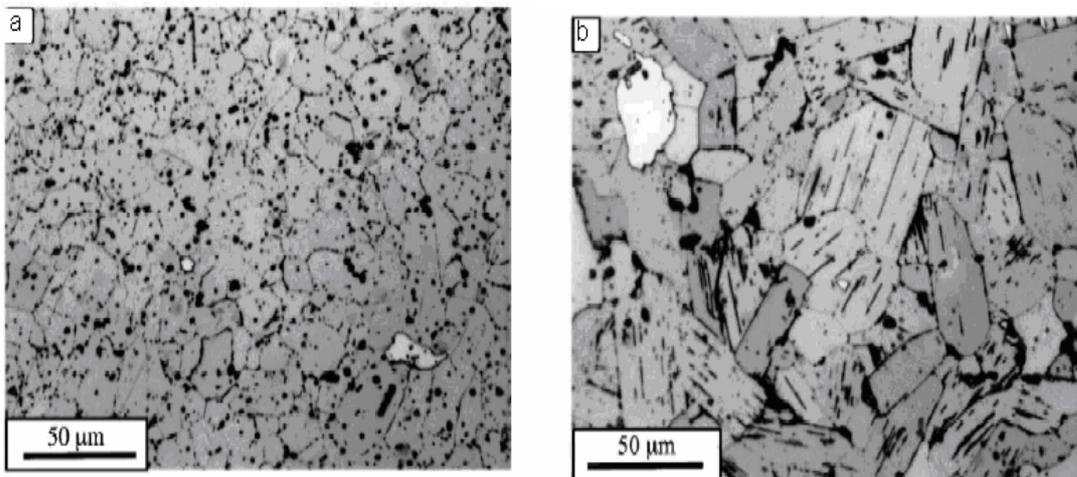


Figure (I-3) : (a) Un échantillon de Nb_2AlC . La taille des grains est de l'ordre de $14\mu m$. Les taches noires sont de l' Al_2O_3 . (b) Un échantillon d'une solution solide de $(Ti, Nb)_2AlC$, la taille des grains est autour de $45\mu m$. Extraite de [5].

Les phases MAX sont des céramiques nanolamellaires [7], cette propriété est la clé pour comprendre les propriétés physiques de ces céramiques, surtout les propriétés mécaniques. La figure (I-4) montre une image de cette structure sur une surface fracturée de Ti_3SiC_2 [2]. Cette image est un exemple de la structure à lamelles flexibles de ces phases, et montre sa proportion à se délaminer. Chaque lamelle visible dans la structure étant elle-même composée de feuillets.

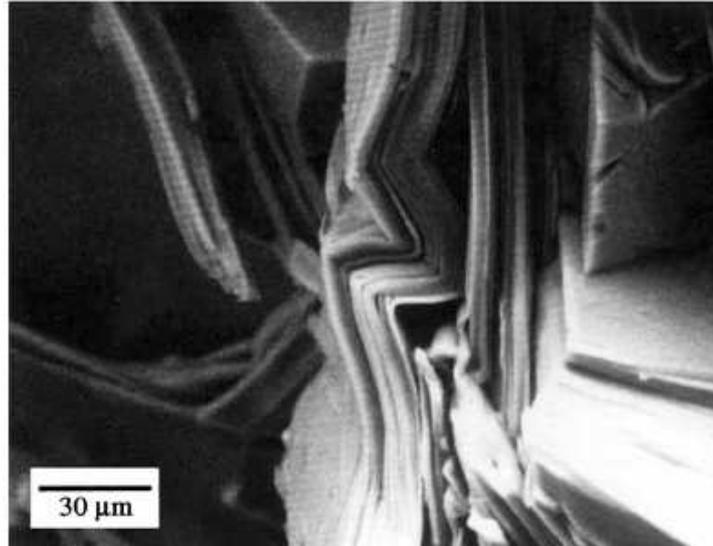


Figure (I-4) : Un échantillon fracturé de Ti_3SiC_2 . Extraite de [2].

La variance sur la composition chimique et la structure nanolamellaires des phases MAX conduit à des propriétés physiques et chimiques remarquables. Ces propriétés peuvent être attribuées principalement à la nature métallique des constituants, avec la contribution des liaisons M-X très fortes et les liaisons M-A relativement faibles [1].

I-2-Propriétés physiques des phases MAX :

I-2-1 Propriétés 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]. Les phases MAX sont complètement dures, cela est particulièrement vrai pour les phases 312 et 413 ou on trouve plus de liaisons M-X que dans le cas des phases 211, voir figure (I-1), mais reste toujours inférieures à celle des composés binaires $M_{(n+1)}X_n$ correspondants [1].

Le module de Young d'une céramique est généralement plus fort que celui d'un métal, du fait de la grande rigidité des liaisons mises en jeu. Les phases MAX ne font pas exception à cette règle avec un module de Young autour de 300 GPa pour les phases 413 et 312 [1]. L'anisotropie élastique pour le cas du Ti_3SiC_2 est tout a fait faible [3]. De façon générale pour

les phases MAX les propriétés mécaniques sont liées à plusieurs paramètres structuraux et chimiques [7, 9].

Pour mieux comprendre le comportement mécanique des phases MAX, il faut noter, que les seules dislocations observées dans ces phases sont des dislocations localisées dans les plans de base. La structure lamellaire de ces phases leur confère un mécanisme de déformation très particulier : mécanisme de formation des bandes de cisaillements ou ‘ *Kink Band* « KB’s »’, ce phénomène apparaît le plus souvent dans les matériaux à grande anisotropie en cisaillement ou dans les structures hexagonales avec un rapport c/a supérieur à 1.73 [15], pour les phases MAX le rapport c/a varie de 3 à 7 ce qui explique la formation des KB’s [16,17]. Ce mécanisme de déformation permet aux phases MAX de dissiper une énergie très importante.

I-2-2 Propriétés électriques :

L’une des propriétés caractéristiques des phases MAX est la dépendance de la résistivité à la température tout à fait comme les métaux. La résistivité des phases MAX varie linéairement avec la température, des études théoriques aussi bien qu’expérimentales confirment que les propriétés électroniques sont attribuées aux orbitales d des éléments M [10], de façons générales les phases MAX peuvent être considérés comme des conducteurs se caractérisant par [3] :

- Une résistivité à la température ambiante autour de 0.2 à 0.7 $\mu\Omega m$.
- Pour la plus part des phases MAX : les porteurs de charges sont égaux $n = p$, aussi bien que leur mobilité $\mu_n = \mu_p$.
- On remarque un affaiblissement dans la mobilité des porteurs de charge pour le cas des solutions solides.

I-2-3 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 électronique à la conductivité thermique.

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

En se basant sur le type des porteurs de l'énergie, on tire les résultats suivants [3], [10] :

- Pour les phases avec A différent de l'Aluminium on a :

$$k_{ph} \ll k_e$$

- Dans le cas contraire ou 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.
- Revenons aux 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).

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. 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 [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 1^{ers} [3, 18].

Donnant de bonnes propriétés mécaniques à haute température les phases MAX trouvent leurs application comme des composés utilisés à haute température, la résistance à l'oxydation pour le Ti_2AlC est la plus forte parmi les autres phases synthétisées à nos jours [19].

Bibliographie :

- [1]: M. W. Barsoum. Prog. Solid. State Chem. **28**. (2000).pp 201-281.
- [2]: M.W. Barsoum. M Radovic. Mechanical Properties of the MAX Phases: Science and Technology. Encyclopedia of Materials. pp1-16. (2004) Elsevier. Amsterdam.
- [3]: M. W. Barsoum. Physical Properties of the MAX Phases: Science and Technology. Encyclopaedia of Materials. pp1-11. (2006) Elsevier. Amsterdam.
- [4]: V. H. Nowotny. Prog. Solid. State Chem. **2**. 27. (1970).
- [5]: I. Salama, T. El-Raghy, M. W. Barsoum. J. Alloys and compounds **34**. 7271. (2002).
- [6]: W. Sun, D. J. dcosta, F. Lin, and T. El-Raghy. Journal of materials processing technology **127**. 343. (2002).
- [7]: M. W Barsoum, D. Brodtkin, and T. El-Raghy. Scripta Materialia **36**. 535. (1997).
- [8]: B. Manoun, R. P. Gulve, S. K. Saxena, S. Gupta, M. W. Barsoum, C. S. Zha. Phys. Rev **B. 73**. 024110. (2006).
- [9]: Z. Sun, D. Music, R. Ahuja, S.Li, and J. M. Scheneider. Phys. Rev **B. 70**, 092102. (2004).
- [10]: 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. Phys. Rev **B. 72**, 115120. (2005).
- [11]: F. Jean- Marie Haussonne. Céramiques pour composants électroniques. Technique de l'ingénieur **E.1820**. 1999.
- [12]: H. Hogberg, L. Hultman, J. Emmerlich, T. Joelsson, P. Eklund, J. M. Molina-Aldareguia, J. P. Palmquist, O. Wilhelmsson, and U. Jansson. Surface & coating Technology **193**. 6. (2005).
- [13]: Z. Lin, M. Zhuo, Y. Zhou, M. Li, and J. Wang. . J. Am. Ceram. Soc. **89**. 3765. (2006).
- [14]: D. L. Zhang, Z. H. Cai, A. J. Huang, and R. Yang. J. Am. Ceram. Soc **89**.3325 (2006).
- [15]: F. C. Frank and A. N. Stroh. Proc. Phys. Soc. **65**. 811. (1952).
- [16]: M. W. Barsoum, A. Murgaiyah, S. R. Kalidindi, T. Zhen, and Y. Gogotsi. Carbon. **42**. 1435. (2004).
- [17]: M. W. Barsoum, T. Zhen, A. Zhou, S. Basu, and S. R. Kalidindi. Phys. Rev **B. 71**. 134101. (2005).
- [18]: S. Gupta, E. N. Hoffman, M. W. Barsoum. J. alloys and Compounds. **426**. 168. (2006).
- [19]: V. D. Jovic, B. M. Jovic, S. Gupta, T. El-Raghy, and M.W. Barsoum. Corrosion Science **48**. 4274. (2006).
- [20]: G. Hug and E. Fries, Phys. Rev **B. 65**. 113104. (2002).

Chapitre II :

Outils théoriques

Introduction :

Il existe toute une variété de modèles pour décrire la matière à l'échelle microscopique, qu'on classe généralement en trois catégories [4], par ordre de complexité croissante :

- **Les modèles empiriques** : les atomes y sont modélisés par des points matériels ou des sphères dures qui obéissent à une dynamique newtonienne et interagissent selon des potentiels empiriques. Ces modèles présentent plusieurs inconvénients majeurs.
- **Les modèles semi-empiriques** : des modèles quantiques simplifiés, comportent un certain nombre de paramètres empiriques. Ils permettent également d'obtenir une première approximation de la solution d'un problème qui sert ensuite de point de départ à un calcul itératif ab-initio.
- **Les modèles ab-initio** : des modèles quantiques directement issus de l'équation de Schrödinger et permettent d'avoir accès à toutes les propriétés physico-chimiques du système. Ces modèles ne font intervenir que les constantes physiques fondamentales, et ne comportent aucun paramètre empirique.

L'ambition de ces modèles est de parvenir à extraire au moindre coût le maximum d'information de l'équation de Schrödinger et /ou la prédiction des propriétés de systèmes moléculaires non synthétisés. Le choix d'un modèle dépend des propriétés physico-chimiques qu'on cherche à calculer, de la taille du système et des moyens de calcul disponibles.

Le comportement d'un système moléculaire est complètement décrit par la théorie quantique des solides. Savoir exploiter l'équation de Schrödinger permettrait de calculer toutes les propriétés (mécaniques, chimiques, magnétiques...) de ce système.

Il est d'usage de travailler en physique quantique en unité atomique. Ce système est obtenu en imposant : $m_e = \hbar = e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$

m_e : Désigne la masse de l'électron, e la charge élémentaire. \hbar : la constante de Planck réduite $\frac{h}{2\pi}$ et ϵ_0 la constante diélectrique du vide. L'unité de masse vaut alors $9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$.

L'unité de longueur noté $a_0 = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m}$ et appelée rayon de Bohr, l'unité de temps $2,42 \cdot 10^{-17} \text{ s}$ et l'unité d'énergie est le Hartree (noté **Ha**). $1\text{Ha} = 4,36 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ soit $27,2 \text{ eV}$. Ce système d'unités permet d'une part de simplifier l'écriture des équations et d'autre part de travailler à l'échelle moléculaire avec des valeurs numériques accessibles.

II-1 L'hamiltonien globale 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 Schrödinger écrite avec un hamiltonien qui contient des opérateurs associés aux divers termes de l'énergie cinétique et électrostatique en fonction des degrés de liberté ioniques et électroniques [1] :

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

H : l'hamiltonien totale du système :

$$H = T_e + T_{\text{noy}} + V_{ee} + V_{e,\text{noy}} + V_{\text{noy},\text{noy}} \quad \dots\dots\dots \text{II-2}$$

$\psi_{\mu}(r_i, R_{\alpha}) = \psi_{\mu}(r_1, r_2, \dots, r_N; R_1, R_2, \dots, R_{\alpha})$: 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 : $T_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1} \Delta_i$

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

L'énergie d'interaction entre les électrons : $V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i^{\rightarrow} - r_j^{\rightarrow}|}$

L'énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux : $V_{e,\text{noy}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|r_i^{\rightarrow} - R_{\alpha}^{\rightarrow}|}$

L'énergie d'interaction entre les noyaux : $V_{\text{noy},\text{noy}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq k} \frac{Z_{\alpha} Z_k}{|R_{\alpha}^{\rightarrow} - R_k^{\rightarrow}|}$

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

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

..II-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 a priori de la fonction d'onde (méthode des variations), qui doit néanmoins satisfaire à certaines conditions physiques s'avère absolument indispensable.

II-1-1 Approximation apportée sur l'Hamiltonien global

II-1-1-1 Approximation de Born Oppenheimer :

L'équation (II-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 position d'équilibres, 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 :

$$H' = T_e + V_{ee} + V_{noy,e} + cste \quad \dots\dots\dots \text{II-4}$$

$$H' = H_e + cste$$

Avec :

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

Revenons à la fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$ dans l'équation (II-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 :

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \Psi_N(\vec{R}_\alpha) \dots\dots\dots\text{II-6}$$

$$H_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = E_e \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \dots\dots\dots\text{II-7}$$

L'équation (II-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 champs créé par des noyaux fixes. L'énergie totale du système est obtenue en ajoutant à E_e le terme d'interaction des noyaux $V_{noy, noy}$:

$$E_{syst} = E_e + cste \dots\dots\dots\text{II-8}$$

L'approximation de Born Oppenheimer ne considère et n'affecte que l'énergie cinétique des ions. L'interaction ion-ion on peut la considérer $H_{ion-ion}$ 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 (II-7), constitue toujours un problème difficile qui nécessite de plus grandes simplifications.

II-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 (II-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 systèmes 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 crée 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 se système :

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

Avec :

$$h_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \dots\dots \text{II-10}$$

L'équation (II-10) représente l'Hamilltonien 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 :

$$h_i \psi_i(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \dots\dots \text{II-11}$$

• Avec les deux condition :

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

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

[1] :

$$U_i(\vec{r}_i) = \sum_{i < j} \int \left| \psi_j(\vec{r}_j) \right|^2 \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\tau_j \dots\dots \text{II-12}$$

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 (II-11), on trouve :

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

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 (II-13) se rapportant à un seul électron dans un champ self consistant. 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 [4].

II-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]:

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

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: 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 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 (II-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_i, ψ_j sous l'expression suivante :

$$\sum_{i < j} \int \psi_e^*(q_1, q_2, \dots) \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \psi_e(q_1, q_2, \dots) dq_e = \dots \text{II-15}$$

$$\frac{1}{N!} \sum_i \sum_{k,l} (-1)^{k+l} \int \psi_k^*(q_i) \psi_l^*(q_j) \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \psi_k(q_j) \psi_l(q_i)$$

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 (II-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.

II-2 La théorie de la fonctionnelle de la densité :

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie totale d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité [10, 17, 19, 22]. 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 [5, 23], 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.

II-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 ces dérivées [3, 22] 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 [4, 22] l'énergie du système est donnée par :

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

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

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

II-2-2 L'expression de la DFT :

II-2-2-1 Reformulation de l'énergie totale

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

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

L'énergie correspondant à cet 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 [4] :

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

On introduit le facteur de corrélation $g(r, r')$, l'énergie d'interaction devient [4] :

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

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 démuni si on tient compte du principe de Pauli.

La nouvelle formule de l'énergie [4] qui englobe tous les effets classiques et quantiques dus à l'interaction électron-électron :

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

- 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 ;

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

II-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, 23], ce théorème comporte deux parties :

Théorème 1 : [4]

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 :

$$\begin{aligned} E_1 &= \langle \psi^1 | H^1 | \psi^1 \rangle < \langle \psi^2 | H^1 | \psi^2 \rangle \\ &= \langle \psi^2 | H^2 + V_{ext}^1(r) - V_{ext}^2(r) | \psi^2 \rangle \end{aligned}$$

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

De même pour l'énergie E_2 :

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

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

$$E_2 + E_1 < E_2 + E_1 \dots\dots\dots\text{II-23}$$

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 : [4]

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 :

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

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

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

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

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

$$E[\rho(r)] \geq E[\rho_0(r)] \dots\dots\dots \text{II-26}$$

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 (II-25).

II-2-2-3 Equation de Kohn –Sham:

Le premier théorème de Hohenberg –Kohn nous permet d'écrire [4] :

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

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 :

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

$T_s[\rho(r)]$: 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 [4], 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]:

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

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

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i^{KS}(r) | \Delta | \phi_i^{KS}(r) \rangle$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^{*KS}(r) \Delta \phi_i^{KS}(r) dr \quad \dots\dots\dots \text{II-30}$$

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

$$E_{xc} = \int V_{xc}(r) \rho(r) dr \quad \dots\dots\dots \text{II-31.}$$

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

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

Il reste à minimiser l'énergie électronique de Kohn-Sham (II-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] :

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

La recherche de cette extremum se fait en écrivant pour tout i [4] : $\frac{dF}{d\phi_i^{KS}} = 0$. Ce qui donne

les équations de Kohn-Sham :

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

Ou d'une façon implicite :

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

Avec :

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

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

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

L'énergie d'échange – corrélation (II-37) regroupe néanmoins toutes les informations manquantes sur les interactions qui sont mal décrites dans l'approximation de Hartree (II-13), par conséquent son évaluation est la base de toutes les approches apportées sur la DFT [20].

L'hamiltonien de l'équation (II-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-électronique, 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 proches les unes des autres [4]

II-2-3 Echange et Corrélation :

Le principe de Pauli impose que deux électrons de même spin ne peuvent pas être dans le même état. Cette séparation peut être traitée comme s'il y a un trou qu'on appelle trou de Fermi, de charge +e qui accompagne l'électron dans son déplacement et rend compte de l'échange. Sur le plan du bilan énergétique, ceci conduit à une réduction de l'énergie coulombienne d'une quantité appelée énergie d'échange $E_x[\rho(r)]$ [3].

De même pour les spins opposés, on peut leur associer un trou de corrélation, car les mouvements de ces électrons sont corrélés par des interactions coulombiennes. Donc la contribution à l'énergie totale exacte due à la corrélation $E_{corr}[\rho(r)]$ apparaît comme la différence entre l'énergie totale exacte et celle de Hartree-Fock [4] :

$$E_{corr}[\rho(r)] = E_{exact}[\rho(r)] - E_{HF}[\rho(r)] \quad \dots\dots\dots\text{II-38}$$

$E_{HF}[\rho(r)]$ étant toujours supérieures à l'énergie exacte, $E_{corr}[\rho(r)]$ est une quantité négative.

Finalement l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ peut être vue comme la différence entre l'énergie cinétique réelle et celle d'un gaz d'électrons sans interaction, et la différence entre l'énergie réelle d'interaction et celle de Hartree :

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho(r)] &= \underbrace{\{T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]\}}_{E_x} + \underbrace{\{V_{ee}[\rho(r)] - J[\rho(r)]\}}_{E_{corr}} \\ &= \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho_{xc}(r,r')}{|r-r'|} drdr' \quad \dots\dots\dots\text{II-39} \end{aligned}$$

Avec : $J[\rho(r)]$ désigne l'intégrale de coulomb [4] :

$$J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr'$$

$\rho_{xc}(r, r')$ désigne la densité de trou d'échange –corrélation définie par [3] :

$$\rho_{xc}(r, r') = \frac{1}{2} \rho(r)\rho(r')\{1 + g(r, r')\} \dots\dots\dots \text{II-40}$$

$$= \int_0^1 \rho^\lambda(r, r') d\lambda \dots\dots\dots \text{II-41}$$

Le facteur λ est introduit dans la formule du potentiel $V_{ee}[\rho(r)]$, afin de faire un lien entre un système sans interaction pour $\lambda = 0$, et on fait varier λ jusqu'à 1 qui correspond à un système en interaction (réel).

L'énergie d'échange et de corrélation regroupe toute l'information manquante sur les interactions électron-électron qui est mal décrite dans l'approximation de Hartree, par conséquent son évaluation est la base de toutes les approches apportées sur la DFT.

II-2-4 Les approximations basées sur la DFT

II-2-4-1 Approximation de la Densité Locale (LDA) :

Bien qu'il n'existe pas de forme analytique exacte de la fonctionnelle $V_{xc}[\rho(r)]$, on peut dériver des expressions approchées dans le cas de gaz d'électrons de densité uniforme. L'idée principale de la LDA est que l'énergie d'échange-corrélation du système est approchée par l'intégrale d'une $\varepsilon_{xc}[\rho]$ locale égale en chaque point r à celle d'un système en interaction ayant une densité constante $\rho(r)$ [3]. La densité d'énergie d'échange-corrélation au point r est donnée par :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho_{xc}^{LDA}(r, r')}{|r-r'|} dr' \dots\dots\dots \text{II-42}$$

Donc l'énergie d'échange-corrélation dans le cadre de la LDA est donnée par (II-43) [12] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] \rho(r) dr \dots\dots\dots \text{II-43}$$

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation de spin est prise conduit à la LSDA, S désigne le spin qui consiste à considérer deux populations $\rho^\sigma(r)$ générant deux potentiels d'échange-corrélation $V_{xc}^\sigma(r)$, avec : $\sigma = \downarrow$; pour des électrons de spin down, $\sigma = \uparrow$; pour des électrons de spin up. L'approximation de la LSDA donne l'énergie d'échange-corrélation sous la forme [3] :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \varepsilon_{xc}^{LSDA}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) \rho(r) dr \dots\dots\dots \text{II-44}$$

L'Approximation de la Densité Locale n'est a priori valable que pour les systèmes dont la densité varie suffisamment lentement, ce qui n'est pas toujours le cas dans les solides ou molécules. Néanmoins, il s'avère que cette approximation donne de bons résultats, et serve une base puissante pour les autres approches de E_{xc} [4]

II-2-4-2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA):

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est d'introduire des termes traduisent la non localité de la densité, l'énergie d'échange – corrélation est écrite sous la forme d'un développement en série de Taylor dans le premier terme représente la LDA. Ce développement conduit à l'approximation appelée GEA (Gradient Expansion Approximation), qui ne permet pas d'apporter d'amélioration [3]. La GGA (generalized gradient approximation) qui introduit une combinaison entre les termes locaux et un gradient dans l'équation (II-43), l'énergie d'échange-corrélation s'écrit [3] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr + \int F_{xc}[\rho(r), \nabla \rho(r)] \dots \text{II-45}$$

La fonctionnelle $F_{xc}[\rho(r), \nabla \rho(r)]$ est soumise aux contraintes qui permettent de conserver la signification physique du trou d'échange-corrélation, il existe plusieurs formes de la GGA se différencient dans la forme de la fonctionnelle F_{xc} .

De nombreuses paramétrisations de cette fonctionnelle ont été proposées et testées pour une large gamme de matériaux [11, 18] ils apportent souvent une amélioration par rapport à la LDA mais celle-ci n'est pas systématique.

II-3 Description du cristal :

II-3-1 Théorème de Bloch et ondes planes :

Les ions d'un cristal parfait sont positionnés de manière régulière et périodique. En conséquence, les potentiels créés par les électrons ont la même périodicité du réseau de Bravais considéré [2]. Leur période correspond à la longueur de la maille élémentaire, on écrit :

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}) \dots\dots\dots \text{II-46}$$

\vec{R} : Vecteur du réseau direct.

Notamment la densité électronique et le potentiel effectif de Kohn-Sham ont \vec{R} comme vecteur de translation :

$$\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + \vec{R}) \quad \dots\dots\dots\text{II-47}$$

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{eff}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad \dots\dots\dots\text{II-48}$$

Bloch a eu l'idée d'utiliser la périodicité du cristal pour réduire le nombre des fonctions d'ondes solutions de l'équation de Schrödinger. Le théorème de Bloch nous permet d'écrire la fonction d'onde électronique comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ et une fonction $f_i(\vec{r})$ ayant la périodicité du réseau :

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} f_i(\vec{r}) \quad \dots\dots\dots\text{II-49}$$

\vec{k} : Vecteur dans l'espace réciproque confiné dans la 1^{er} zone de Brillouin.

La fonction $f_i(\vec{r})$ peut être développée sur une base discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'ondes sont des vecteurs \vec{G} du réseau réciproque du cristal [2] :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_G C_i(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad \dots\dots\dots\text{II-50}$$

\vec{G} : Le vecteur de la maille du réseau réciproque défini par :

$$\vec{G}\vec{R} = 2\pi n$$

Avec n est un nombre entier

Par conséquent la fonction d'onde électronique est écrite comme une somme d'ondes planes :

$$\psi_{i,k}(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_G C_i^k(\vec{G}) e^{i(\vec{G} + \vec{k})\vec{r}} \quad \dots\dots\dots\text{II-51}$$

i : l'indice de bande

Ω : Le volume de la maille élémentaire dans l'espace direct.

II-3-2 Conditions sur les points \vec{k} :

Le traitement d'un nombre infini d'électrons est donc transformé en un problème d'expression de la fonction d'onde en fonctions d'un nombre infini de vecteurs \vec{k} dans le réseau réciproque. Dans la première zone de Brillouin définie comme la plus petite unité dans l'espace réciproque permettant de reconstruire totalement le système par symétrie. Les états occupés à chaque point \vec{k} dans la première zone de Brillouin contribuent au potentiel électronique, il y a un nombre infini de point \vec{k} qui exige une base d'ondes planes infinie.

Pour dépasser ce problème le calcul s'effectue par l'échantillonnage de la première zone de Brillouin pour des ensembles spécifiques de points \vec{k} . La justification de cette approche est que les fonctions d'ondes électroniques au point \vec{k} seront très proches ou presque identiques [5, 24]. Donc il est possible de décrire une région de l'espace réciproque par une fonction d'onde à un point \vec{k} , l'erreur encourue par cette approximation peut être surmontées on utilisant une base de point \vec{k} suffisamment dense.

Les fonctions d'ondes électroniques sont maintenant exprimées par un ensemble discret d'ondes planes. Les coefficients $C_{\vec{k}+\vec{G}}$ correspondants à une énergie cinétique $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2$, les ondes planes possèdent une plus petite énergie cinétique en un rôle plus important que ceux avec une très haute énergie cinétique [4]. L'introduction d'un rayon de coupure k_{\max} correspond à une sphère de rayon k_{\max} centré à l'origine du réseau réciproque. Cette sphère délimite tous les points \vec{k} entrant dans les calculs de la fonction d'onde, le rayon k_{\max} est associé à une énergie qu'on appelle Energie « cut-off » [14] :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut\ off}$$

L'introduction de cette énergie réduit le nombre des ondes planes, mais il introduit une erreur dans l'estimation de l'énergie totale du système qu'on peut réduire en utilisant une plus grande énergie de « cut-off ».

II-3-3 Equation de Kohn-Sham dans une base d'ondes planes :

Un autre avantage requiert de l'utilisation d'une base d'ondes planes et que les équations de Kohn-Sham prennent une forme particulièrement simple [5] :

$$\sum_{G'} \left\{ \left| \vec{k} + \vec{G} \right|^2 \delta_{GG'} + V_{ion}(\vec{G} - \vec{G}') + V_H(\vec{G} - \vec{G}') + V_{xc}(\vec{G} - \vec{G}') \right\} C_i^{\vec{k}}(\vec{G}') = \varepsilon_i C_i^{\vec{k}}(\vec{G}') \quad \dots\dots\dots \text{II-52}$$

Les méthodes habituelles pour résoudre l'équation (II-52) sont basées sur la méthode de diagonalisation de la matrice du Hamiltonien H dans les dimensions de la matrice sont fixées par le choix de l'énergie « cut-off ».

II-4 Approximation du pseudopotentiel :

Les équations de Kohn-Sham ont permis de traiter le problème de N particules en interactions comme un problème toujours à N particules, mais cette fois ces particules sont indépendantes. Les interactions sont représentées par un potentiel effectif, la détermination de ce potentiel est l'objectif de cette partie.

Il a été démontré par l'utilisation du théorème de Bloch et les conditions sur les points \vec{k} que la solution des équations de Kohn-Sham est possible. Malheureusement un ensemble fini d'ondes planes est complètement insuffisant à étendre les oscillations rapides des fonctions électroniques dans la région du cœur voir figure (II-1)

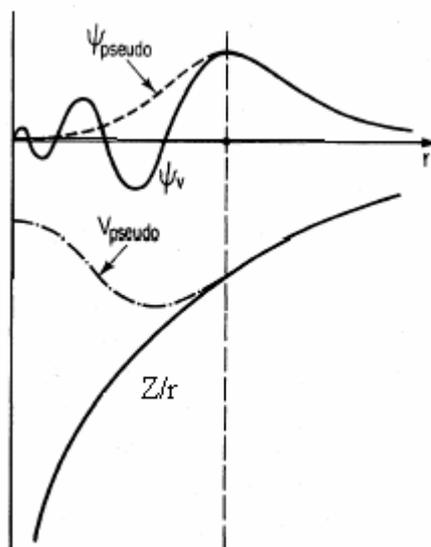


Figure (II-1): Le remplacement d'une fonction d'onde de tous les électrons et d'un potentiel de cœur par une pseudofonction d'onde et un pseudopotentiel.

Extraite de [5].

Dans la plupart des systèmes, les électrons du cœur sont fortement liés au noyau et ne répondent donc pas au mouvement plus rapide des électrons de valence, on peut aussi les considérer comme immobiles [10]. Cette approche est connue sous le nom de l'approximation du cœur gelé « frozen core approximation ». Les électrons de valence sont peu localisés et s'étendent loin de la région du noyau, ce sont elles qui déterminent au premier ordre les propriétés physico-chimiques du système.

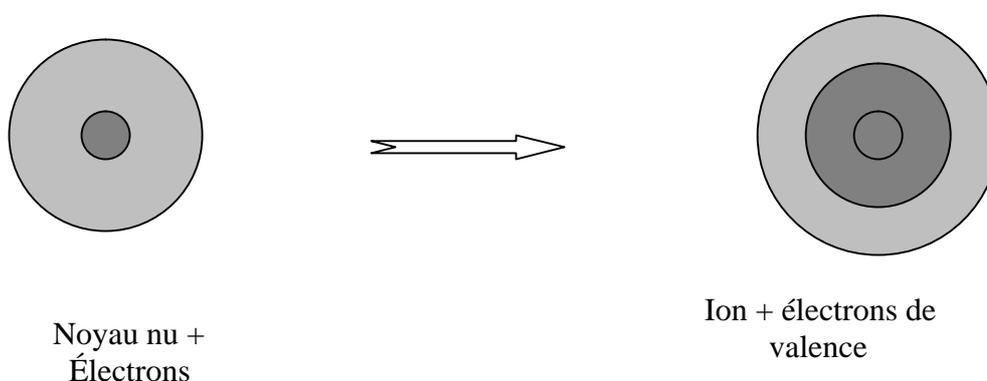


Figure (II-2) : Schéma d'un atome isolé dans le cadre de l'approximation du « frozen core ».

Le système que l'on traite à présent n'est plus le système {noyau nu +électrons} mais [{noyau nu +électrons de cœur} +électrons de valence] = {ions+électrons de valence} figure (II-2), donc on cherche à remplacer un potentiel électron-noyau par un pseudopotentiel plus faible traduit l'écrantage du noyau par les électrons du cœur. Ce pseudopotentiel agit plutôt sur un ensemble de pseudofonctions d'ondes que des fonctions d'ondes de valence réelles, ces pseudofonctions possèdent les mêmes propriétés que les fonctions d'ondes réelles, on leur demande d'avoir la plus grande transférabilité possible c'est-à-dire qu'ils soient utilisables dans le plus grand nombre possible de systèmes [14]. Il existe trois types de pseudopotentiel qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients :

- Les pseudopotentiels à norme conservée introduit par Humman *et al* [6].
- Les pseudopotentiels Ultra –doux introduit par Vanderbilt [21].
- Les pseudopotentiels « Dual-space Gaussien » introduit par Goedecker *et al* [15], [16].

II-4-1 Pseudopotentiel à norme conservée :

Un pseudopotentiel valide doit être doux et transférable [4], le terme doux est utilisé pour décrire un pseudopotentiel qui nécessite peu d'ondes planes. La transférabilité est liée à la reproduction par un pseudopotentiel généré pour une configuration atomique donnée, d'autres configurations de manière précise. La famille des pseudopotentiels à norme conservée doit satisfaire les conditions suivantes :

1) l'égalité des valeurs propres pseudo (PS) et réelles (AE) pour une configuration donnée :

$$E_{n,l}^{AE} = E_{n,l}^{PS} \dots\dots\dots\text{II-53}$$

2) les fonctions d'ondes réelles et pseudo sont égales au-delà d'un rayon de coupure

choisi r_c :

$$\psi_{n,l}^{AE}(\vec{r}) = \psi_{n,l}^{PS}(\vec{r}) \quad \text{pour : } r > r_c \dots\dots\dots\text{II-54}$$

3) les pseudofonctions ne possèdent pas de nœuds sauf à l'origine.

4) les intégrales des densités de charge réelles et pseudo s'accordent pour chaque état de valence :

$$\int_0^{r_c} |\psi_{n,l}^{AE}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} |\psi_{n,l}^{PS}(r)|^2 dr \dots\dots\dots\text{II-55}$$

Le pseudopotentiel écranté par les électrons de valence $V_{scr,l}^{PS}(r)$ se détermine à partir de l'équation de Schrödinger radiale [7] :

$$V_{scr,l}^{PS} = \epsilon_i - \frac{l(l-1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PS} d^2} \{rR_l^{PS}\} \dots\dots\dots\text{II-56}$$

On obtient alors le pseudopotentiel ionique en enlevant au pseudopotentiel écranté l'écrantage des électrons de valence. Cela est fait en soustrayant le potentiel de Hartree V_H^{PS} et d'échange – corrélation V_{xc}^{PS} calculés à partir des pseudofonctions d'onde :

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = V_{scr,l}^{PS}(r) - V_H^{PS}(r) - V_{xc}^{PS}(r) \dots\dots\dots\text{II-57}$$

On écrit généralement le pseudopotentiel ionique sous forme d'une partie locale (dépendant de r) et une partie non locale qui prend en compte la dépendance en l . On écrit la forme semi locale du pseudopotentiel comme :

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = V_{ion,local}^{PS}(r) + \sum_l V_{non\ local,l}^{PS}(r) \hat{P}_l \dots\dots\dots\text{II-58}$$

Avec :

$V_{ion,local}^{PS}(r)$: Le pseudopotentiel local.

\hat{P}_l : Le projet de la l ième composante de moment angulaire.

$V_{non\ local,l}^{PS}(r) = \{V_{ion,l}^{PS}(r) - V_{ion,local}^{PS}(r)\}$ est le pseudopotentiel non local pour la composante du moment angulaire l .

Ce pseudopotentiel ionique est le pseudopotentiel qui doit remplacer $V_{ext}(r)$ dans les équations de Kohn–Sham. Le problème principal avec la forme semi locale est que les calculs à manier deviennent vite trop lourds du point de vue informatique. Kleinman et Bylander [9] ont remplacé $V_{non\ local,l}^{PS}(r)$ par la forme équivalente (II-59):

$$V_{non\ local,l}^{KB}(r) = \frac{\langle V_{non\ local,l}(r) \Phi_l^{PS,0} \rangle \langle \Phi_l^{PS,0} | V_{non\ local,l}(r) \rangle}{\langle \Phi_l^{PS,0} | V_{non\ local,l}(r) | \Phi_l^{PS,0} \rangle} \dots\dots\dots\text{II-59}$$

Où $\Phi_l^{PS,0}$: est la fonction d'onde atomique de référence.

II-4-2 Génération des pseudopotentiels :

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

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta + V(r) \right\} \psi_l(r) = \epsilon_l \psi_l(r) \dots\dots\dots\text{II-60}$$

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 ;

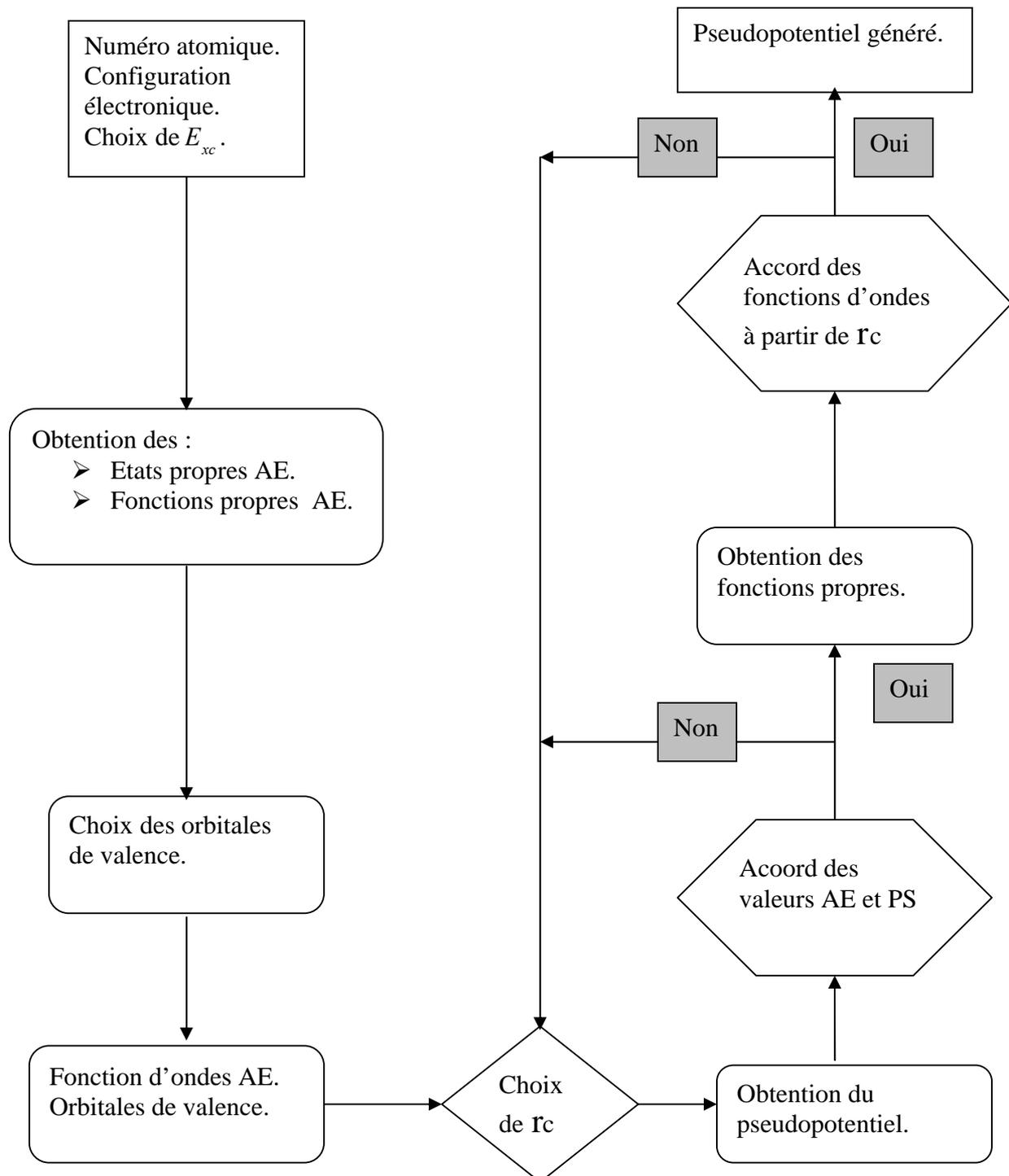


Figure (II-3) : Méthode de génération d'un pseudopotentiel.

Construite à partir de [5].

Les valeurs propres trouvées pour l'équation (II-60) sont réintroduites dans la même équation avec des pseudofonctions d'ondes de la forme [4] :

$$\psi_l^{ps}(r) = \sum_{i=1}^n \alpha_i J_l \dots\dots\dots \text{II-61}$$

J_l : Les fonctions sphériques de Bessel.

Le pseudopotentiel est construit par l'introduction des pseudofonctions $\psi_l^{ps}(r)$ dans l'équation de Kohn–Sham. Les méthodes de génération des pseudopotentiels sont appelées à satisfaire les conditions suivantes :

- 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 sont 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-5 Résolution des équations de Kohn- Sham :

L'équation de Kohn- Sham (II-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. Cette procédure peut continuer jusqu'à avoir atteint l'autocohérence voir figure (II-4).

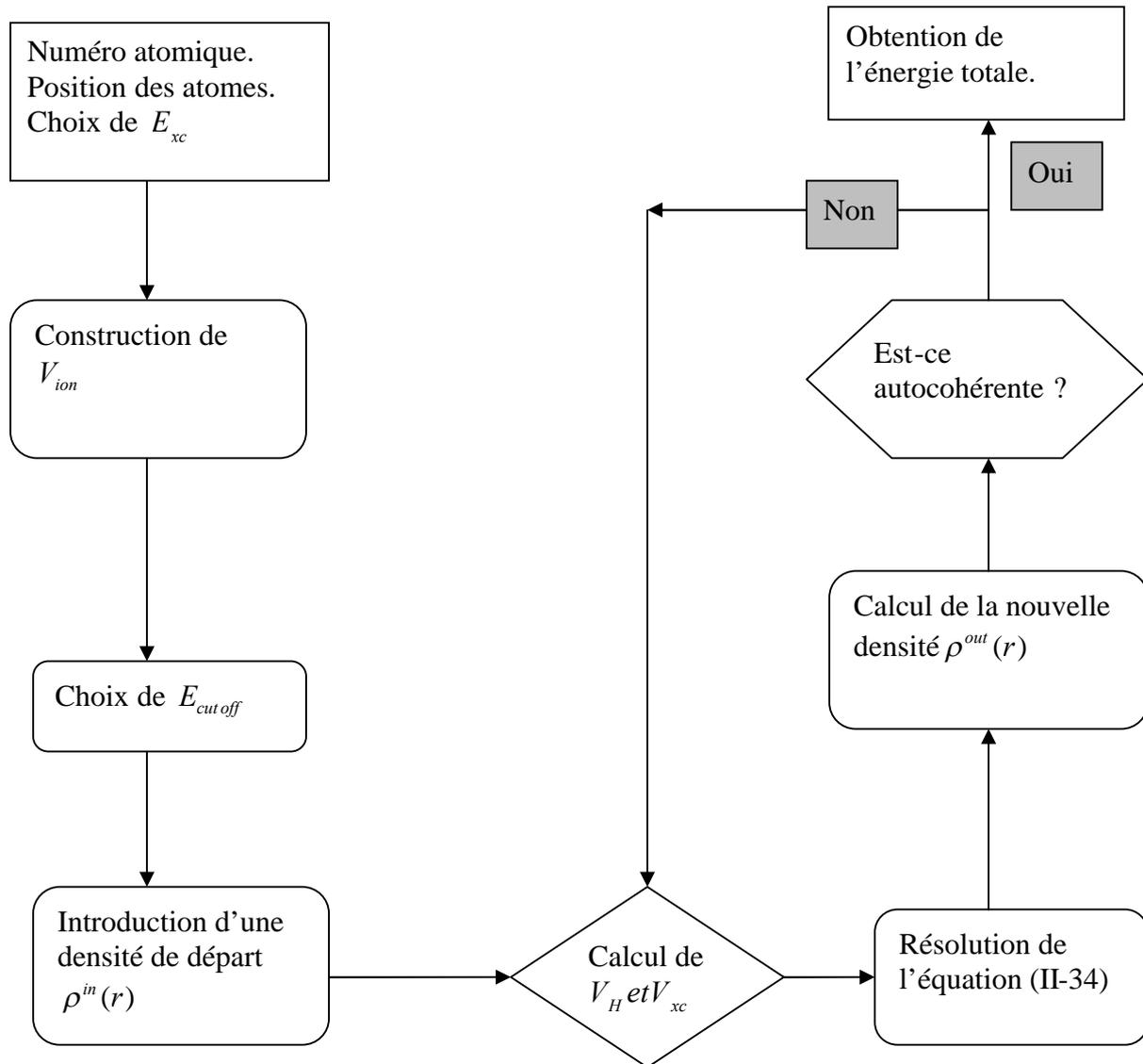


Figure (II-4) : Procédure de calcul de l'énergie totale par la méthode des ondes planes et du pseudopotentiel (PW-PP).

Construite à partir de [5].

II-6 Outils pour le calcul de la densité de charge et la densité d'état :

II-6 -1 La densité 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 paragraphe (II- 1-1-2), la densité électronique est définie par l'équation [2] :

$$\rho(r) = \sum_i |\phi_i(r)|^2 \quad \text{.....II-62}$$

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

II-6-2 La densité d'état :

L'état fondamental de N électrons libres est construit en occupant les niveaux d'énergie n pour chaque vecteur de Bloch \vec{k} , les énergies $E_{k,n}$ sont les solutions des équations de Kohn-Sham (II- 34). Dans le cas des solides, les niveaux d'énergie sont proches et définissent des bandes. Il est possible de calculer la densité d'états pour chaque bande, c'est-à-dire : le nombre de niveaux d'énergie (d'états) dans un intervalle d'énergie donné, ce nombre varie avec la position de l'intervalle [2]. La densité d'états n , pour une énergie E, $D_{\vec{k},n}(E_n)$ est donnée par :

$$D_{\vec{k},n}(E) = \int \frac{\delta(E - E_{kn})}{4\pi^3} dk \quad \text{.....II-63}$$

L'intégrale est portée sur la maille primitive.

La densité d'états totale est donnée par une sommation sur tous les niveaux n :

$$D(E) = \sum_n \int \frac{\delta(E - E_{kn})}{4\pi^3} dk \quad \text{.....II-64}$$

Bibliographie :

- [1] : P. Kiréev. *La physique des semiconducteurs*. Edition MIR. Mosco. 1975.
- [2] : M. W. Ashcroft, N. D. Mermin. *Physique des solides*. EDP sciences. Cedex. France.2002
- [3] : J. Kohanoff, N. I. Gidopoulos. Density functional theory: Basics, New Trends and Applications pp 532-568, in: *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry*. Chichester 2003.
- [4]: M. Mattesini. Thèse de Doctorat. Proposition et modélisation ab-initio de nouveaux matériaux ultras durs dans le ternaire BCN. 2003.
- [5]: M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. J. Joannopoulos. Rev. Mod. Phys. **64**.1045. (1992)
- [6]: D. R. Hamann, M. Schluter, and C. Chiang. Phys. Rev. Lett. **43**. 1494. (1979)
- [7]: N. Troullier and José Luis Martins. Phys. Rev **B**. **43**.1993 (1991)
- [8]: M. T. Yin and Marvin L. Cohen. Phys. Rev **B**. **25**. 7403. (1982).
- [9]: L. Kleinman and D. Bylander. Phys. Rev. Lett **48**. 1425. (1982)
- [10]: Mel Levy. Phys. Rev **A**. **26**. 1200. (1982).
- [11]: J. P. Perdew. Phys. Rev **B**. **46**. 6671 (1992)
- [12]: M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard., P. J. Hasnip., S. J. Clark., and M. C. J. Payne. Phys : Condens. Matter. **14**. 2717 (2002).
- [14]: S. Cottenir. *Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step by step introduction*. (Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, K. U. Leuven, Belgium) 2002.
- [15]: S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter. Phys. Rev **B**. **54**. 1703. (1996)
- [16]: C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter. Phys. Rev **B**. **58**.3641. (1998).
- [17]: K. Burke, J. P. Oerdew, and M. Levy. Phys. Rev **A**. **53**. 2916. (1996).
- [18]: In-Ho. Lee and R. M. Martin. Phys. Rev **B**. **56**.7197. (1997).
- [19]: M. H. Cohen, D. Frydel, K. Burke, E. Engel. J. Chem. Phys. **113**. 2990. (2000).
- [20]: P. Bour. J. Comp. Chem. **21**. 08. (2000).
- [21]: D. Vanderbilt. Phys. Rev **B**.**41**. 7892. (1990).
- [22]: R. G. Parr and W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford. 1989.
- [23]: P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev **136**. **B**. 864. (1964).
- [24]: H. J. Monkhorst, and J. D. Pack. Phys. Rev **B**. **13**. 5188. (1976).

Chapitre III :

Propriétés élastiques

Introduction :

Le domaine dans lequel la relation entre force et déformation est réversible et linéaire est dit domaine élastique réversible. C'est une région de la relation entre force et déformation, correspondant à de faibles déformations. Dans les matériaux cristallins la déformation est associée à de légères variations de distances interatomiques, mais elle entraîne des variations importantes sur l'énergie interne du système.

Dans ce chapitre on va présenter quelques notions de base de la théorie d'élasticité.

III-1 Notion du milieu continu :

Nous savons que la matière est discontinue à l'échelle atomique, souvent même à une échelle beaucoup plus grande : grains, cristaux. Et comme le comportement mécanique se place à une échelle macroscopique c'est à dire à une échelle suffisamment grande pour que la matière apparaisse comme continue [1], tous les développements théoriques sont basés sur la conception fondamentale du milieu continu dont les transformations sont continues.

III-2 Tenseur :

La définition d'une grandeur physique doit être à la fois précise et générale. L'énoncé des lois physiques est vivement facilité par l'emploi des méthodes tensorielles. Dans le cas le plus simple on trouve le scalaire qui est un tenseur d'ordre zéro, défini par un seul nombre (masse, charge), insensible au changement du repère. Le vecteur est un tenseur d'ordre 1, définie par les valeurs de ses d^l composantes dans un espace de dimension d . En générale un tenseur d'ordre n est défini par la valeur de ses d^n composantes fonctions des coordonnées du point x , dans un espace de dimension d . Pour notre cas l'espace géométrique est à trois dimensions ; un tenseur d'ordre 2 comporte 9 composantes, tandis qu'un tenseur d'ordre 4 comporte 81 composantes [2].

III-3 La contrainte :

Elle caractérise l'état de sollicitation mécanique (effort interne) en tout point du matériau. La contrainte est définie par la force qui s'exerce sur une surface d'un matériau solide [1] :

$$\sigma = f / s$$

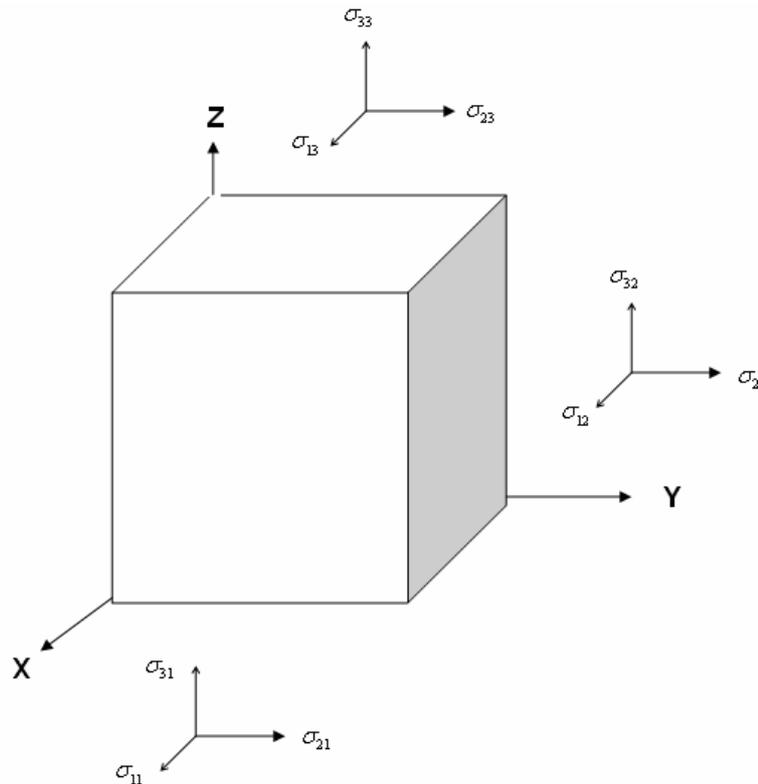


Figure (III-1) : Les contraintes exercées sur un cube.

La force est écrite en fonction des axes du système, puis il est divisé selon la face où elle est exercée. Il résulte 9 composantes qui constituent le tenseur de contrainte [2] :

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \dots\dots\dots\text{III-1}$$

σ_{ij} : est un tenseur d'ordre 2 de 3^2 composantes. L'indice i représente la direction de la force exercée, tandis que l'indice j représente la face normale à la force. Par exemple : σ_{12} est la contrainte définie par la force exercé selon la direction \vec{i} et sur la face normale à \vec{j} [3].

Le tenseur de contrainte peut être simplifié en introduisant la condition de l'équilibre statique du solide déformé [1], il est possible de montrer que le tenseur est symétrique. Le tenseur de contrainte est caractérisé par six composantes indépendantes défini par :

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \dots\dots\dots\text{III-2}$$

III-4 Déformation :

Sous l’action d’un chargement, tous les corps subissent un changement de forme, de position atomiques et d’orientation entre un état initial avant l’application de la contrainte et un état final consécutif à sont application. Les déformations caractérisent le changement de forme local en tout point du matériau.

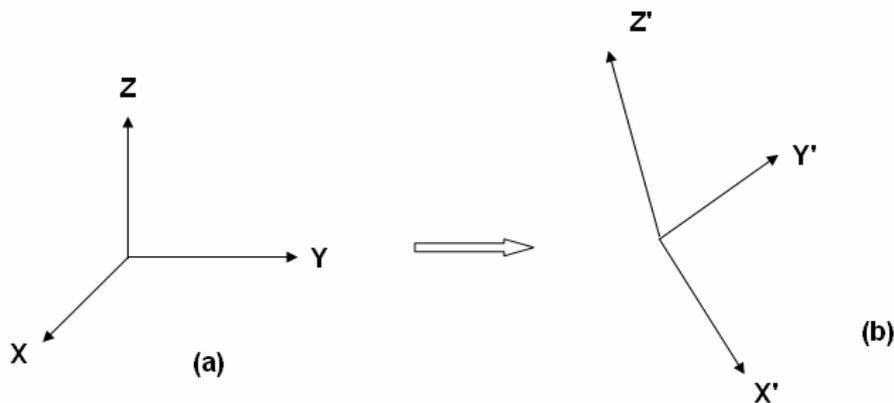


Figure (III-2) : a - Repère initiale non déformé. b - Repère final déformé.

Définissons trois vecteurs orthogonaux \vec{X}, \vec{Y} et \vec{Z} de longueur unité : Au cours de l’application d’une contrainte ces axes se déplacent à une nouvelle position \vec{X}', \vec{Y}' et \vec{Z}' . Les nouveaux axes prouvent être exprimés en fonction des anciens [1] :

$$\begin{cases} \vec{X}' = (1+e_{xx})\vec{X} + e_{xy}\vec{Y} + e_{xz}\vec{Z} \\ \vec{Y}' = e_{yx}\vec{X} + (1+e_{yy})\vec{Y} + e_{yz}\vec{Z} \\ \vec{Z}' = e_{zx}\vec{X} + e_{zy}\vec{Y} + (1+e_{zz})\vec{Z} \end{cases} \dots\dots\dots\text{III-3}$$

La déformation est exprimée par les coefficients $e_{\alpha\beta} \ll 1$.

On un point qui occupe la position $\vec{r} = x\vec{X} + y\vec{Y} + z\vec{Z}$

Après déformation, ce point va occuper une nouvelle position $\vec{r}' = x'\vec{X}' + y'\vec{Y}' + z'\vec{Z}'$

En définit le déplacement \vec{R} par [1] :

$$\begin{aligned} \vec{R} &= \vec{r}' - \vec{r} = x(\vec{X}' - \vec{X}) + y(\vec{Y}' - \vec{Y}) + z(\vec{Z}' - \vec{Z}) \\ &= (xe_{xx} + ye_{yx} + ze_{zx})\vec{X} + \\ &\quad (xe_{xy} + ye_{yy} + ze_{zy})\vec{Y} + \dots\dots\dots\text{III-4} \\ &\quad (xe_{xz} + ye_{yz} + ze_{zy})\vec{Z}. \end{aligned}$$

D'une forme implicite, on écrit :

$$\vec{R}(r) = U(r)\vec{X} + V(r)\vec{Y} + W(r)\vec{Z} \dots\dots\dots\text{III-5}$$

Le développement de Taylor de R(r) pour les déformations non uniformes [1] donne :

$$xe_{xx} \approx x \frac{\partial U}{\partial x}; ye_{yx} = y \frac{\partial U}{\partial y}; etc \dots\dots\dots\text{III-6}$$

Les coefficients $\epsilon_{\alpha\beta}$ définissent les composantes de la déformation :

- Les coefficients ϵ_{xx} , ϵ_{yy} et ϵ_{zz} représentent des allongements relatifs de \vec{X}, \vec{Y} et \vec{Z} respectivement.

$$\begin{cases} \epsilon_{xx} = \frac{\partial U}{\partial x} \\ \epsilon_{yy} = \frac{\partial V}{\partial y} \dots\dots\dots\text{III-7} \\ \epsilon_{zz} = \frac{\partial W}{\partial z} \end{cases}$$

- Les coefficients ϵ_{ij} , $i \neq j$ représentent la déformation des angles entre les axes.

$$\begin{cases} \epsilon_{yx} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} \right) = \frac{1}{2} (e_{xy} + e_{yx}) \\ \epsilon_{zy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial V}{\partial z} + \frac{\partial W}{\partial y} \right) = \frac{1}{2} (e_{yz} + e_{zy}) \dots\dots\dots\text{III-8} \\ \epsilon_{xz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U}{\partial z} + \frac{\partial W}{\partial x} \right) = \frac{1}{2} (e_{xz} + e_{zx}) \end{cases}$$

Le tenseur de déformation est symétrique [3] :

$$\begin{pmatrix} e_{xx} & \frac{1}{2}(e_{xy} + e_{yx}) & \frac{1}{2}(e_{xz} + e_{zx}) \\ \frac{1}{2}(e_{xy} + e_{yx}) & e_{yy} & \frac{1}{2}(e_{yz} + e_{zy}) \\ \frac{1}{2}(e_{xz} + e_{zx}) & \frac{1}{2}(e_{yz} + e_{zy}) & e_{zz} \end{pmatrix} \dots\dots\dots\text{III-9}$$

De ce fait, la déformation est définie par un tenseur d'ordre 2 contenant 3² composantes qui se réduisent à 6 composantes indépendantes [2] :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \dots\dots\dots\text{III-10}$$

$\varepsilon_{ij}, i = j$: Définissent des déformations d'élongation selon les axes principaux.

$\varepsilon_{ij}, i \neq j$: Définissent des déformations de cisaillement.

La variation relative du volume est définie à partir de (III-7) [1] :

$$\Delta V = (\varepsilon_{xx} + 1) \times (\varepsilon_{yy} + 1) \times (\varepsilon_{zz} + 1) - 1$$

En négligeant les termes d'ordre supérieur à deux :

$$\Delta V = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz} \dots\dots\dots\text{III-11}$$

III-5 La loi de Hooke :

La fonctionnelle tensorielle décrivant le comportement élastique linéaire liant la contrainte σ_{ij} et la déformation ε_{ij} est définie par la loi de Hooke [1], les deux tenseurs (contrainte- déformation) sont liés par une relation linéaire dans laquelle chaque composante de la contrainte est liée à toutes les déformations :

$$\sigma_{11} = C_{1111}\varepsilon_{11} + C_{1112}\varepsilon_{12} + C_{1113}\varepsilon_{13} + C_{1121}\varepsilon_{21} + C_{1122}\varepsilon_{22} + C_{1123}\varepsilon_{23} + C_{1131}\varepsilon_{31} + C_{1132}\varepsilon_{32} + C_{1133}\varepsilon_{33} \dots\dots\dots\text{III-12}$$

Afin d'arriver à décrire notre système déformé, il est nécessaire d'écrire pour les 9 composantes de la contrainte une équation de type (III-12). Finalement, on construit un tenseur de module d'élasticité C_{ijkl} d'ordre 4 qui contient 81 composantes. Le tenseur C_{ijkl} est construit à partir de deux tenseurs d'ordre 2 qui contiennent 6 composantes indépendantes, donc le tenseur C_{ijkl} peut être décrit par 36 (6x6) composantes indépendantes [2].

A ce stade il est fortement recommandé de passer à une nouvelle notation (notation de Voigt) [3] pour simplifier les tenseurs :

<i>ij ou kl</i>	11	22	33	23	13	12
	1	2	3	4	5	6

➤ Pour les contraintes :

$$\sigma_{11} = \sigma_1, \sigma_{22} = \sigma_2, \sigma_{33} = \sigma_3, \sigma_{23} = \sigma_4, \sigma_{13} = \sigma_5, \sigma_{12} = \sigma_6$$

➤ De même pour les déformations :

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_1, \varepsilon_{22} = \varepsilon_2, \varepsilon_{33} = \varepsilon_3, \varepsilon_{23} = \varepsilon_4, \varepsilon_{13} = \varepsilon_5, \varepsilon_{12} = \varepsilon_6$$

Les 9 équations de la forme (III-12) se simplifient à :

$$\begin{cases} \sigma_1 = C_{11}\varepsilon_1 + C_{12}\varepsilon_2 + C_{13}\varepsilon_3 + C_{14}\varepsilon_4 + C_{15}\varepsilon_5 + C_{16}\varepsilon_6 \\ \sigma_2 = C_{21}\varepsilon_1 + C_{22}\varepsilon_2 + C_{23}\varepsilon_3 + C_{24}\varepsilon_4 + C_{25}\varepsilon_5 + C_{26}\varepsilon_6 \\ \sigma_3 = C_{31}\varepsilon_1 + C_{32}\varepsilon_2 + C_{33}\varepsilon_3 + C_{34}\varepsilon_4 + C_{35}\varepsilon_5 + C_{36}\varepsilon_6 \\ \sigma_4 = C_{41}\varepsilon_1 + C_{42}\varepsilon_2 + C_{43}\varepsilon_3 + C_{44}\varepsilon_4 + C_{45}\varepsilon_5 + C_{46}\varepsilon_6 \\ \sigma_5 = C_{51}\varepsilon_1 + C_{52}\varepsilon_2 + C_{53}\varepsilon_3 + C_{54}\varepsilon_4 + C_{55}\varepsilon_5 + C_{56}\varepsilon_6 \\ \sigma_6 = C_{61}\varepsilon_1 + C_{62}\varepsilon_2 + C_{63}\varepsilon_3 + C_{64}\varepsilon_4 + C_{65}\varepsilon_5 + C_{66}\varepsilon_6 \end{cases} \dots \dots \text{III-13}$$

Ou bien sous la forme:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix}$$

Les relations de Cauchy laissent les composantes invariantes par permutation des constantes d'élasticité [1], le nombre des composantes est réduit à 21 composantes indépendantes. La loi de Hooke est écrite sous la forme explicite suivante :

$$\underbrace{\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix}}_{\text{Contra intes}} = \underbrace{\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix}}_{\text{Modules d'élasticité}} \underbrace{\begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix}}_{\text{Déformation}} \quad \dots\dots\text{III-14}$$

Ou bien sous une forme implicite :

$$\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j$$

C_{ij} : Tenseur des modules élastique, caractérise la rigidité du matériau.

La loi de Hooke peut être écrite en utilisant les modules de complaisance [3] :

$$\underbrace{\begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix}}_{\text{Déformations}} = \underbrace{\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{14} & S_{24} & S_{34} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{15} & S_{25} & S_{35} & S_{45} & S_{55} & S_{56} \\ S_{16} & S_{26} & S_{36} & S_{46} & S_{56} & S_{66} \end{bmatrix}}_{\text{Modules de complaisances}} \underbrace{\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix}}_{\text{Contra inte}} \quad \dots\dots\text{III-15}$$

$$\varepsilon_i = S_{ij} \sigma_j$$

S_{ij} : Tenseur des complaisances élastique, caractérise la souplesse du matériau.

Le système hexagonal nécessite 5 composantes indépendantes pour décrire son comportement élastique [2] :

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \left(\frac{C_{11}-C_{12}}{2}\right) \end{bmatrix} \quad \dots\dots\text{III-16}$$

La relation entre les modules de rigidité C_{ij} et complaisance S_{ij} dans le cas d'un système hexagonale :

$$\begin{cases} S_{11} + S_{12} = C_{33} / C. \\ S_{11} - S_{12} = 1 / (C_{11} - C_{12}). \\ S_{13} = -C_{13} / C. \\ S_{33} = (C_{11} + C_{12}) / C. \\ S_{44} = 1 / C_{44} \end{cases} \dots\dots\dots\text{III-17}$$

Avec :

$$C = C_{33} \times (C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2$$

III-6 La densité d'énergie élastique :

La densité d'énergie élastique est fonctionnelle quadratique des déformations [1] :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^6 \sum_{\mu=1}^6 C_{\lambda\mu} e_{\lambda} e_{\mu} \dots\dots\dots\text{III-18}$$

Pour le système hexagonal l'énergie par unité de volume est :

$$\frac{\Delta E}{V_0} = \frac{1}{2} (2C_{11}e_1^2 + C_{33}e_{33}^2 + 2C_{44}e_4^2 + C_{66}e_6^2 + 2C_{12}e_1e_2 + 3C_{13}e_1e_3) \dots\dots\text{III-19}$$

Des conditions sur les valeurs numériques des modules d'élasticité doivent être satisfaites, sans ces conditions le cristal est instable [9] :

$$\begin{cases} C_{44} > 0 \\ C_{11} > |C_{12}| \\ (C_{11} + C_{12}) \times C_{33} > 2C_{13}^2 \end{cases} \dots\dots\dots\text{III-20}$$

III-7 Modules d'élasticité :

III-7-1 Module de Young :

Le module de Young exprime la résistance du matériau à une contrainte unidirectionnelle, défini comme étant le rapport entre la contrainte et la déformation [2] :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \dots\dots\dots\text{III-21}$$

Dans une autre vision le module de Young est la pente de la partie linéaire de la fonction : $\sigma = f(\varepsilon)$ voir figure (III-3).

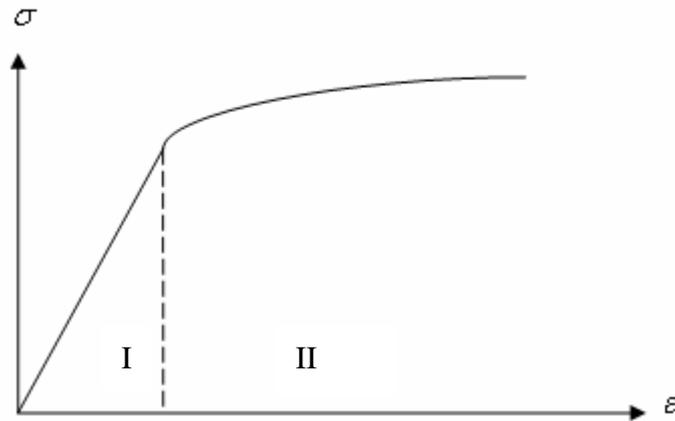


Figure (III-3) : Relation entre la contrainte et la déformation ;

I- domaine d'élasticité, II- domaine de plasticité.

Comme le module de Young est fonction de la direction on peut définir trois modules de Young en fonction des modules de complaisances [3] :

$$\begin{cases} E_x = S_{11}^{-1} \\ E_y = S_{22}^{-1} \dots\dots\dots\text{III-22} \\ E_z = S_{33}^{-1} \end{cases}$$

Pour le système hexagonal, on trouve deux modules de Young :

$$E_x = E_y, E_z$$

III-7-2 Rapport de Poisson :

La dilatation selon la direction de la force appliquée s'accompagne par une diminution dans la longueur de la direction perpendiculaire à la force. Pour cela on introduit le rapport de Poisson qui est le rapport entre le changement latéral ($\perp \vec{F}$) et le changement dans la longueur ($\parallel \vec{F}$) voir figure (III-4) [4] :

$$P = -\frac{\Delta w}{\Delta l} \dots\dots\dots\text{III-23}$$

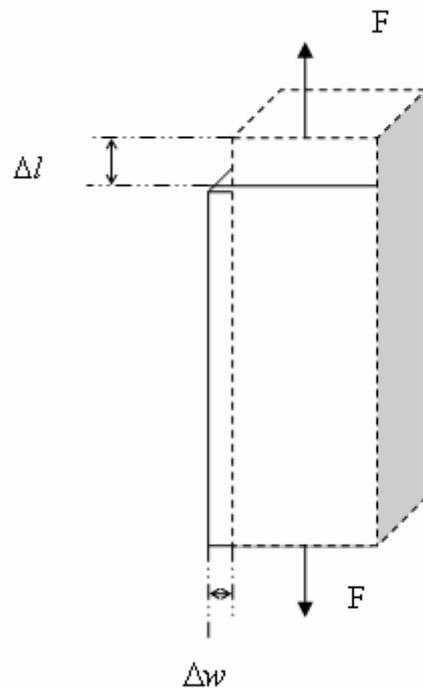


Figure (III-4) : Changement de largeur et de longueur
résulte d'un étirement de l'échantillon.

Le système hexagonal est caractérisé par trois constantes de Poisson [4] liées aux trois axes X Y et Z:

$$\begin{cases} P_{vy} = P_{yx} \\ P_{zx} = P_{zy} \\ P_{vz} = P_{yz} \end{cases}$$

III-7-3 Module de compression et module de cisaillement:

Dans le cas de l'étude du comportement élastique d'un matériau sous pression hydrostatique, la déformation se décompose en un changement de volume à forme constante et un changement de forme à volume constant [4]. Ces deux opérations seront caractérisées par les modules **B** et **G** respectivement.

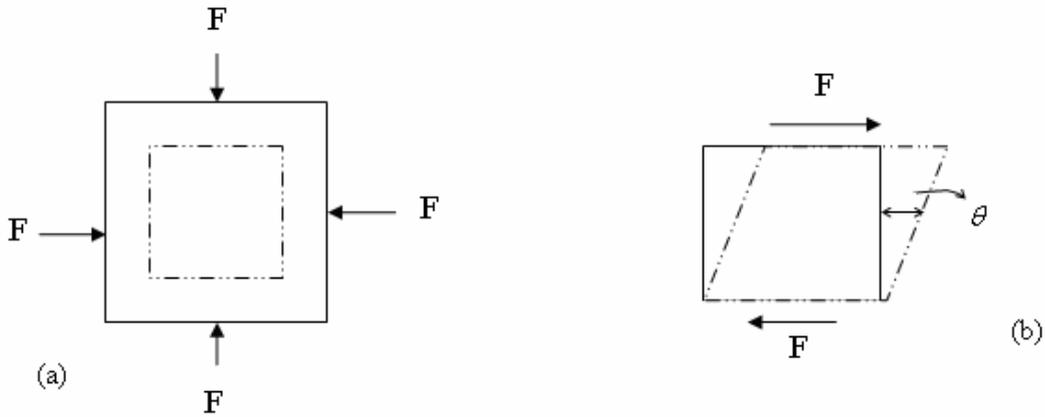


Figure (III-5) : Les deux modes de déformations ;
 a- Compression, b- cisaillement.

Le module de compression B représente la résistance du matériau à la variation du volume défini par [2]:

$$B = \frac{\sigma_m}{\delta} = \frac{\sigma_m}{3\varepsilon_m} \dots\dots\dots\text{III-24}$$

ε_m et σ_m représentent la déformation et la contrainte moyennes.

$\delta = 3\varepsilon_m$: La variation relative du volume.

Dans le cas d'une compression hydrostatique, le module de compression est défini par [2] :

$$B = -V \frac{dP}{dV} \dots\dots\dots\text{III-25}$$

Le module de compression B peut être calculé à partir d'un fit de l'équation d'état (P-V) selon la fonction de Birch-Murnaghan de deuxième ordre [5, 6] :

$$P = \frac{3}{2} B \left\{ (V/V_0)^{-7/3} - (V/V_0)^{-5/3} \right\} \times \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B' - 4) \left\{ (V/V_0)^{-2/3} - 1 \right\} \right\} \dots\dots\dots\text{III-26}$$

Dans cette équation le B' est la dérivée du module de compression B par rapport à la pression.

Le module de cisaillement G est défini par l'angle θ entre le plan initial et le plan déformé, θ est exprimé en radian. Le module de cisaillement est le rapport entre la contrainte σ et la déformation θ [2] :

$$G = \frac{\sigma}{\theta} \dots\dots\dots\text{III-27}$$

En plus de ces relations, les modules de compression et de cisaillement sont liés aux modules d'élasticités et de complaisances par trois approximations [3] :

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

$$B_V = \frac{2}{9} \left\{ C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{C_{33}}{2} \right\} \dots\dots\dots\text{III-28}$$

$$G_V = \frac{1}{15} (2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13}) + \frac{1}{5} (2C_{44} + C_{66}) \dots\dots\dots\text{III-29}$$

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

$$B_R = \frac{1}{(2S_{11} + S_{33}) + 2(S_{12} + 2S_{13})} \dots\dots\dots\text{III-30}$$

$$G_R = \frac{15}{4(2S_{11} + S_{33}) - 4(S_{12} + 2S_{13}) + 3(2S_{44} + S_{66})} \dots\dots\dots\text{III-31}$$

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

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \dots\dots\dots\text{III-32}$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \dots\dots\dots\text{III-33}$$

III-8 L'anisotropie élastique :

Les fissurations dans les cristaux sont en relation directe avec l'anisotropie des propriétés thermiques ou élastiques [2, 8]. On dit qu'un solide est élastiquement anisotrope, si les constantes élastiques (modules d'élasticité) qui les caractérisent sont dépendantes de la direction.

III-8- 1 Facteur d’anisotropie en cisaillement

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) [7], [8]. On définit le facteur d’anisotropie A_G comme suit :

$$A_G = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \dots\dots\dots\text{III-34}$$

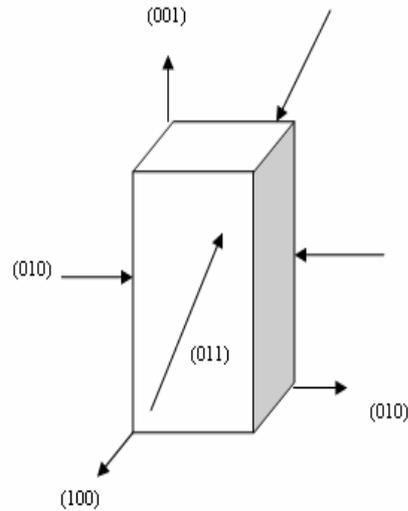


Figure (III-6) : Représentation des forces pour la mesure de l’anisotropie en cisaillement.

Dans ce cas, un facteur égal à 1 indique une isotropie parfaite. Tandis que toute déviation par rapport à 1 implique une anisotropie. L’intensité d’anisotropie est liée à la valeur de la déviation.

III-8-2 Facteur d’anisotropie en compression :

Tout d’abord on définit les modules de compression unidirectionnels ($B_a=B_b$) et B_c , en utilisant les relations suivantes [8] :

$$B = \frac{\Lambda}{(1 + \alpha + \delta)} \dots\dots\dots\text{III-35}$$

Avec :

$$\Lambda = C_{11} + 2C_{12}\alpha + C_{22}\alpha^2 + C_{13}\delta + C_{33}\delta^2 + 2C_{23}\delta\alpha$$

$$\alpha = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{33} - C_{13}) - (C_{23} - C_{13})(C_{11} - C_{13})}{(C_{33} - C_{13})(C_{22} - C_{12}) - (C_{13} - C_{23})(C_{12} - C_{23})}$$

$$\delta = \frac{(C_{22} - C_{12})(C_{11} - C_{13}) - (C_{11} - C_{12})(C_{23} - C_{12})}{(C_{22} - C_{12})(C_{33} - C_{13}) - (C_{12} - C_{23})(C_{13} - C_{23})}$$

Dans le cas d’un système tétragonal ou hexagonal le facteur $\alpha = 1$, pour le cubique ces formules deviennent plus simples $\alpha = \delta = 1$, donc dans notre cas pour le système hexagonal :

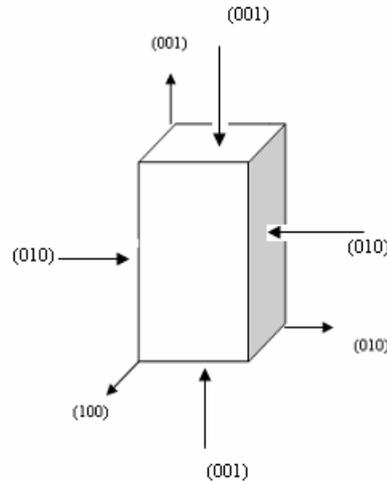


Figure (III-7) : présentation des faces où on mesure le facteur d'anisotropie en compression.

$$\delta = \frac{(C_{11} - C_{13}) - (C_{13} - C_{12})}{(C_{33} - C_{13})}$$

$$\Lambda = 2C_{11} + 2C_{12} + C_{13}\delta + C_{33}\delta^2 + 2C_{13}\delta$$

$$B = \frac{\Lambda}{(2 + \delta)} \dots\dots\dots\text{III-36}$$

Nous arrivons à :

$$B_a = \frac{\Lambda}{2 + \delta} \dots\dots\dots\text{III-37}$$

$$B_b = \frac{B_a}{\alpha} = B_a \dots\dots\dots\text{III-38}$$

$$B_c = \frac{B_a}{\delta} \dots\dots\dots\text{III-39}$$

Finalement, les facteur d'anisotropies en compression selon les directions *a* et *c* par rapport a la direction *b* sont définis par :

$$A_{B_1} = \frac{B_a}{B_b} = 1 \dots\dots\dots\text{III-40}$$

$$A_{B_2} = \frac{B_c}{B_a} = \frac{\alpha}{\delta} = \frac{(C_{33} - C_{13})}{(C_{11} - C_{13}) - (C_{13} - C_{12})} \dots\dots\dots\text{III-41}$$

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

Bibliographie :

- [1]: C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*. Dunod. (1972).
- [2]: D. J. Green, *An introduction to the mechanical properties of ceramics*. Cambridge university press. (1998).
- [3]: J. F. Nye, *Propriétés physiques des cristaux*. Dunod. (1961).
- [4]: A. Ballato. IEEE. **43**. 56. (1996).
- [5]: F. Birch. Phys. Rev. **71**. 809. (1947).
- [6]: F. Birch. J. App. Phys. **9**. 279. (1938).
- [7]: Z. Sun, S. Li, R. Ahuja, and J. Schneider. Solid. State. Comm. **129**. 589. (2005).
- [8]: P. Ravindran, L. Fast., P. A. Korzhavyi., B. Johansson., J. Wills, O. Eriksson. J. Appl. Phys. **84**.4891. (1998).
- [9]: J. F. Nye, Elastic behavior of single crystals: Anisotropy. Encyclopedia of materials: Sciences and technology. pp 2415-2423. (2003). Elsevier. Amsterdam.

Chapitre IV:

Résultats et discussions

Détail de calcul :

Notre travail est porté sur le code CASTEP [1], qui est basé sur la théorie fonctionnelle de la densité, dans laquelle le formalisme du pseudopotentiel (PP- à norme conservée) combiné avec la méthode des ondes planes (PW) est utilisé [2]. L'énergie d'échange et de corrélation est traitée dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA- PW91). L'énergie de coupure E_{cut} est fixée à 770 eV, l'échantillonnage de la première zone de Brillouin est $10 \times 10 \times 2$.

IV-1 Études à pression nulle :

IV-1-1 Paramètres de maille pour les phases M_2AlC :

Pour obtenir les paramètres d'équilibre dans le cas d'un système hexagonal, il suffit de faire varier deux paramètres ; le volume de la maille et le rapport entre les paramètres de maille c/a . Dans un premier temps le rapport des paramètres de maille c/a est gardé constant et le volume est modifié de manière isotrope. Pour chaque volume l'énergie est calculée, la première étape permet de localiser un minimum pour le volume de la maille en conservant le rapport c/a fixé sur la valeur expérimentale. Dans un second temps, nous cherchons le rapport d'équilibre c/a pour le volume que nous venons de trouver. La réunion des deux conditions donne le minimum global.

Le tableau (IV-1) résume les paramètres de maille et le volume d'équilibre en plus du rapport c/a des différentes phases étudiées M_2AlC avec $M = Ti, V, Cr, Nb$ et Ta ., nos résultats sont comparés avec d'autres études théoriques [4, 6, 7] et expérimentales [3].

Les différences entre les paramètres calculés et les paramètres expérimentaux sont très faibles. Elles se situent autour de 0.13 % pour le a et 2.3 % pour le c , l'erreur sur le rapport c/a est inférieur à 3 %. L'erreur sur les résultats est de même ordre de grandeur que pour d'autres calculs utilisant le code VASP. Les calculs donnent des volumes plus petits que les volumes expérimentaux, l'erreur varie de 1.27 % pour le Ti_2AlC à 5.7 % pour le Ta_2AlC [3].

		M ₂ AIC	Ti ₂ AIC	V ₂ AIC	Cr ₂ AIC	Nb ₂ AIC	Ta ₂ AIC
$a(A)$	Calc		3.061	2.911	2.886	3.148	3.032
	Expt ^a		3.065	2.914	2.857	3.103	3.086
	Expt ^b		3.04	2.91	2.86	3.10	3.07
	Calc ^c		3.06	2.95	2.85	3.12 ^d
	Calc ^e		3.053	2.895	2.822	3.122
$c(A)$	Calc		13.581	13.04	12.53	13.67	13.53
	Expt ^a		13.71	13.19	12.81	13.93	13.85
	Expt ^b		13.6	13.14	12.8	13.80	13.8
	Calc ^c		13.67	13.29	12.72	13.87 ^d
	Calc ^e		13.64	13.015	12.59	13.752
c/a	Calc		4.43	4.47	4.34	4.34	4.46
	Expt ^a		4.47	4.52	4.48	4.48	4.48
	Calc ^c		4.46	4.48	4.46	4.43 ^e
$V(A)^3$	Calc		110.18	95.75	89.32	117.40	107.77
	Expt ^a		111.6	97.0	90.6	116.2	114.4
	Calc ^c		111.04	97.22	89.37

^a : Ref. 3: Expérimentale (2006).

^b : Ref. 5: Expérimentale (1970).

^c : Ref. 6: Calcul basé sur le code VASP.

^d : Ref. 7: Calcul basé sur le code Wien 2K.

^e : Ref. 4: Calcul basé sur le code CASTEP (pseudopotentielle ultra soft).

Tableau (IV-1) : Paramètres de maille et volume d'équilibre comparés avec d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

Les résultats obtenus montrent la performance du code CASTEP, ainsi que les conditions imposées sur l'énergie de coupure ($E_{\text{Cut-off}}$) et l'échantillonnage de la première zone de Brillouin (k_{pts}).

IV-1-2 L'effet du métal de transition M sur les propriétés élastiques :

IV-1-2-1 Modules d'élasticité :

Le système hexagonal est caractérisé par 6 modules d'élasticité dont 5 sont indépendants C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{13} , C_{12} , le C_{66} est défini en fonction de C_{11} et C_{12} [8]. Dans la figure (IV-1) nous avons représenté ces constantes en fonction des composés correspondants, dont l'ordre est selon l'augmentation du numéro atomique Z. Nous avons trouvé que le module C_{11} est le plus grand suivi par le C_{33} pour les phases Ti_2AlC , Nb_2AlC , Cr_2AlC et Ta_2AlC , le contraire est observé pour le V_2AlC . Le module de cisaillement C_{44} pour V_2AlC est supérieur au C_{66} , pour les autres phases C_{44} et C_{66} sont très proches. Les résultats pour les modules d'élasticité calculés par Z. Sun et al [18] utilisant le code VASP présentent des valeurs un peu plus élevées. Nous constatons aussi, la croissance des modules d'élasticité en allant de Ti avec $Z=22$ au Ta avec $Z=73$.

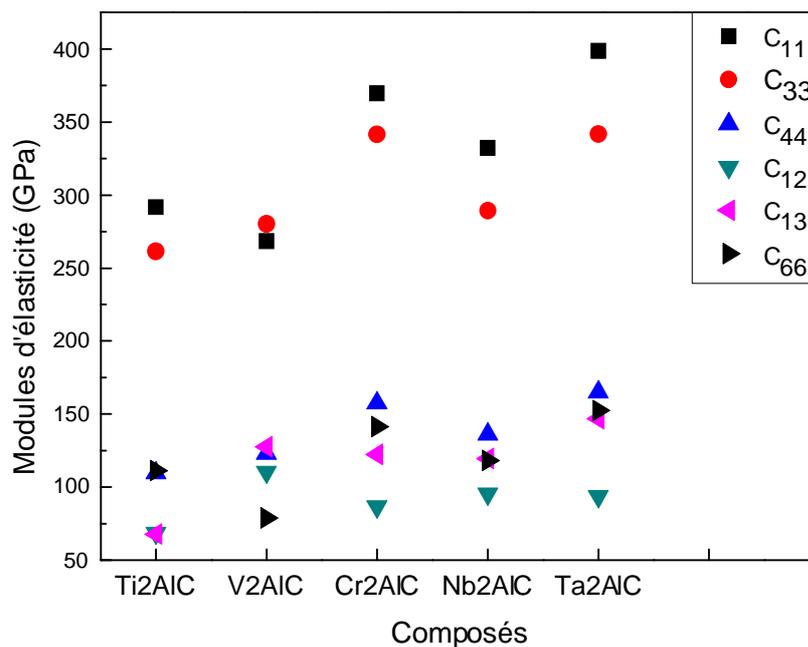


Figure (IV-1) : Constantes élastiques pour les différentes phases

M_2AlC , $M=Ti, V, Cr, Nb$ et Ta .

IV-1-2-2 Module de compression B :

Nos résultats pour le module de compression B sont tracés avec d'autres résultats théoriques [4] et expérimentaux [3] figure (IV-2). On remarque une sous-estimation de l'ordre de 15% de nos valeurs calculées en comparaison avec les données expérimentales. Une remarque concerne le Cr_2AlC qui présente une valeur expérimentale du module de compression très faible [3] par rapport à ces voisins. Le présent travail aussi bien que les autres travaux théoriques [4, 14, 18] ne prédisent pas ce résultat. Dans le tableau (IV-2) nous avons présenté les modules de compression calculés à partir des approximations de Voigt, Reuss et Hill. Pour le module de compression la remarque c'est que les trois approximations donnent la même valeur, avec une différence entre notre calcul est les calculs de Z. Sun *et al* [18] autour de 17%.

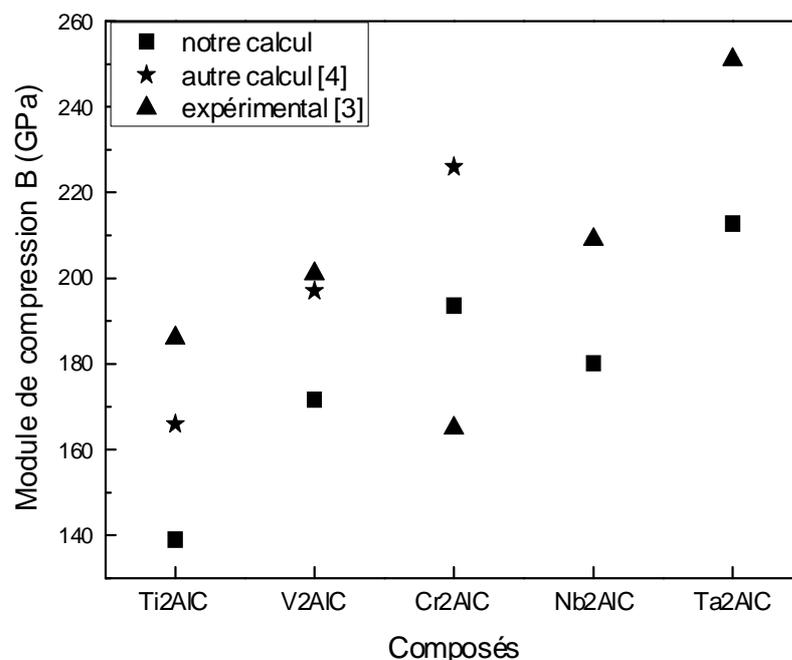


Figure (IV-2) : Le module de compression pour les différentes phases, comparaison avec des résultats théoriques et expérimentaux.

		B_V	B_R	B_H
Ti_2AlC	Notre calc	139	138	139
	Calc [18]	168	163	166
V_2AlC	Notre calc	172	171	171
	Calc [18]	197	192	195
Cr_2AlC	Notre calc	193	193	193
	Calc [18]	225	225	225
Nb_2AlC	Notre calc	180	180	180
	Calc [18]	202	208	205
Ta_2AlC	Notre calc	212	212	212
	Calc [18]	220	222	221

Tableau (IV-2) : comparaison des modules de compression calculés à partir des différentes approximations pour les phases M_2AlC : ($M=Ti, V, Cr, Nb$ et Ta).

IV-1-2-3 Module de cisaillement G :

Une comparaison entre les modules de cisaillement calculés à partir des trois approximations est représentées dans le tableau (IV-3), l'approximation de Voigt donne des valeurs d'environ 2% plus grandes que les deux approximations de Reuss et Hill sauf pour le cas du Ti_2AlC . Le V_2AlC présente un module de cisaillement le plus faible tandis qu'il est très important pour les deux composés Cr_2AlC et Ta_2AlC , on remarque que la différence (sous-estimation) entre nos résultats et les calculs de Z. Sun et al [18] varie de 2.5 % pour le Nb_2AlC à 33 % pour le V_2AlC , pour le Ta_2AlC on remarque une surestimation de l'ordre de 12%.

		G _V	G _R	G _H
Ti ₂ AlC	Notre calc	108	108	108
	Calc [18]	127	127	127
V ₂ AlC	Notre calc	95	89	92
	Calc [18]	127	121	124
Cr ₂ AlC	Notre calc	141	138	139
	Calc [18]	146	142	144
Nb ₂ AlC	Notre calc	119	116	117
	Calc [18]	122	115	118
Ta ₂ AlC	Notre calc	146	141	143
	Calc [18]	130	122	126

Tableau (IV-3) : comparaison des modules de cisaillement calculés à partir des différentes approximations pour les phases M₂AlC : (*M=Ti, V, Cr, Nb et Ta*).

IV-1-2-4 Module de Young E:

Le système hexagonal est caractérisé par deux modules de Young anisotropes ; $E_x = E_y$ et E_z [8], dans la figure (IV-3) on a une comparaison de nos résultats avec d'autres résultats théoriques réalisés par le même code, mais avec des conditions initiales différentes (pseudopotentiel ultra soft) [4], notons ici qu'on a une sous-estimation qui varie de 4.5 % pour le Nb₂AlC à 35 % pour le V₂AlC en comparaisons avec les résultats de J. Wang et Y. Zhou [4]. La figure (IV-4) montre une comparaison entre les deux modules de Young, le module E_x est plus important que E_z sauf pour le cas du V₂AlC. La résistance à la déformation dans les deux directions principales X et Y caractérisée par le module E_x et très importante par rapport à la résistance à la déformation selon la direction Z qui est caractérisée par E_z à l'exception du cas du V₂AlC où les deux modules sont égaux.

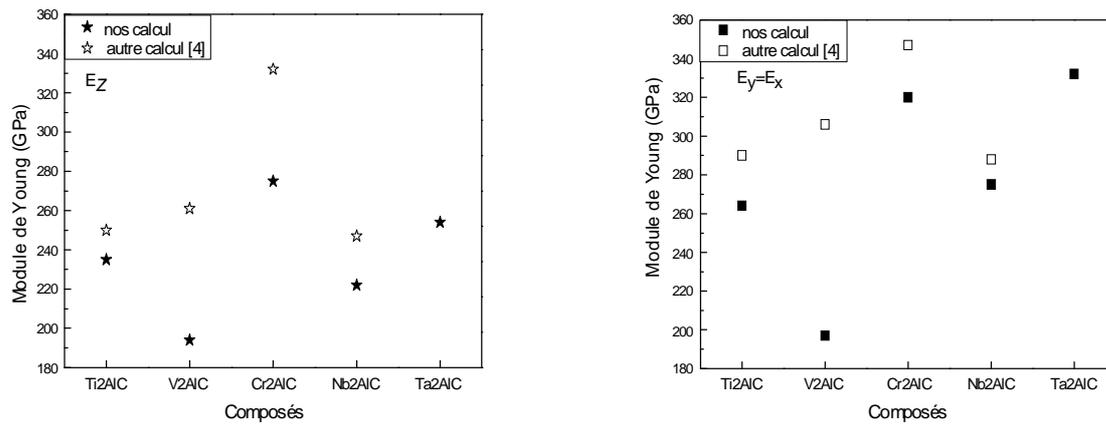


Figure (IV-3) : Comparaison des modules de Young E_y et E_z avec d'autres résultats théoriques.

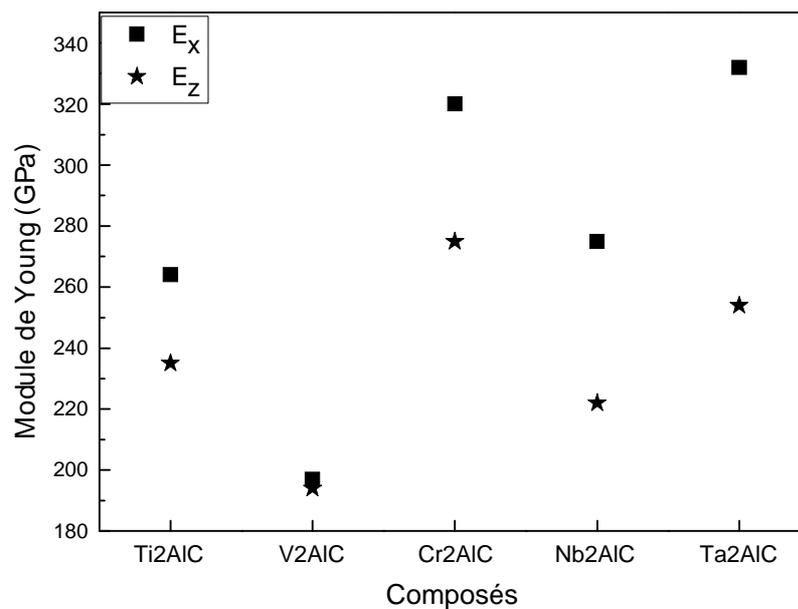


Figure (IV-4) : Comparaison des deux modules E_x et E_z pour les phases M_2AlC ; $M=Ti, V, Cr, Nb$ et Ta .

IV-1-2-5 Rapport de Poisson ν :

Le rapport de poisson défini comme étant le rapport entre deux déformations selon deux directions perpendiculaires [9], c'est-à-dire : prenons P_{xy} , la force unidirectionnelle est appliquée dans la direction x , de ce fait le changement latéral (contraction) est Δy et le

changement dans la direction de la force (extension) est Δx . A partir de la figure (IV-5), on remarque que le rapport P_{xy} est le plus petit, la variation selon la direction y est d'environ 10% de celle mesurée dans la direction x , le rapport de poisson P_{xz} est le plus important pour toutes les phases M_2AlC ; $M=Ti, V, Cr, Nb$ et Ta . La variation selon la direction z est d'environ 30% par rapport à celle mesurée dans la direction x ,

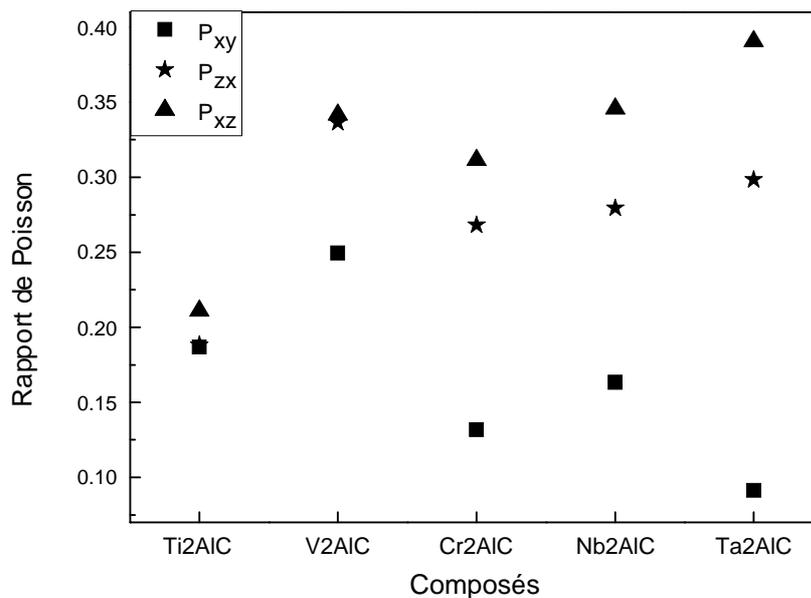


Figure (IV-5) : Comparaison des Rapports de Poisson pour les phases M_2AlC ; $M=Ti, V, Cr, Nb$ et Ta .

IV-1-2-6 Constantes de Lamé :

Notre calcul montre que la constante de Lamé λ est presque la même pour toutes les phases M_2AlC ; $M=Ti, V, Cr, Nb$ et Ta voir figure (IV-6), tandis que la constante μ qui présente un module de cisaillement varie avec le numéro atomique de l'élément M . Les constantes de Lamé λ et μ trouvent leur importance dans le cas des systèmes présentant une isotropie élastique [8], dans ce cas la constante $\lambda = C_{12} = C_{13}$ et $\mu = C_{44} = C_{66}$ [9], pour notre cas ces conditions ne sont pas satisfaites.

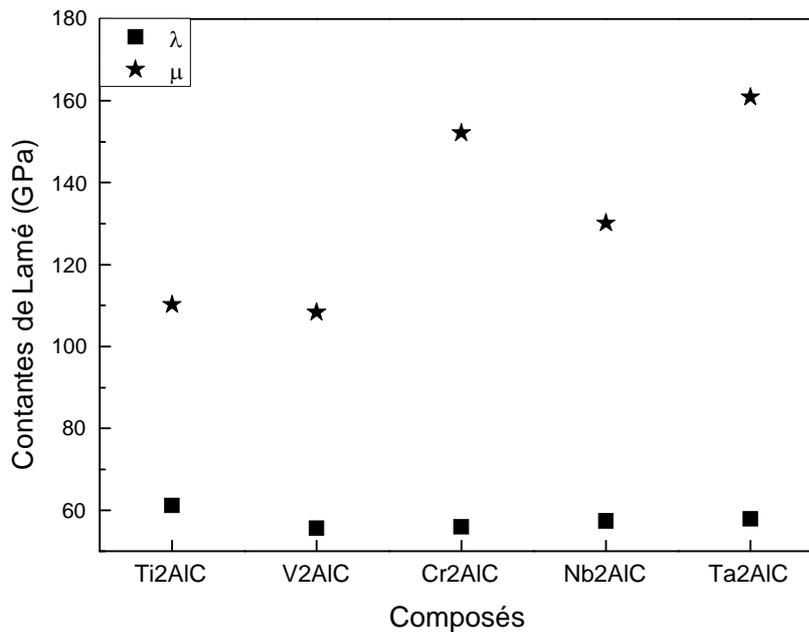


Figure (IV-6) : Constantes de Lamé pour les différentes phases M_2AlC , $M=Ti, V, Cr, Nb$ et Ta .

IV-1-3 L'anisotropie élastique :

Nous avons calculé les facteurs d'anisotropie en cisaillement A_G et en compression A_B selon les directions cristallographiques principales.

IV-1-3-1 Facteur d'anisotropie en cisaillement A_G :

Dans ce cas, un facteur égal à 1 indique une isotropie parfaite. Tandis que toute déviation par rapport à 1 implique une anisotropie. L'intensité d'anisotropie est liée à la valeur de la déviation. La figure (IV-7) nous montre que les phases M_2AlC ($M=Ti, V, Cr, Nb$ et Ta) présentent un comportement élastique anisotrope en cisaillement. Le facteur d'anisotropie en cisaillement pour le Ti_2AlC est le plus faible, le V_2AlC à le plus grand facteur égal à 1.67 qui est en bon accord avec les calculs de Z. Sun et al [18]. A l'exception de V_2AlC on remarque que l'anisotropie en cisaillement augmente avec le numéro atomique Z .

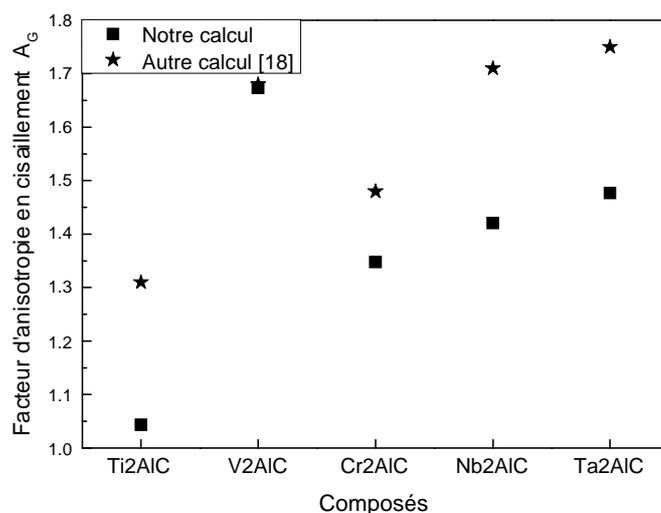


Figure (IV-7) : Facteur d'anisotropie en cisaillement A_G pour les différentes phases M_2AlC , ($M=Ti, V, Cr, Nb$ et Ta).

IV-1-3-2 Facteur d'anisotropie en compression A_B :

Théoriquement, nous avons démontré dans le paragraphe (III-8) que les deux facteurs d'anisotropie selon les deux directions cristallographiques a et b sont égaux. Il nous reste à étudier l'anisotropie entre les deux axes a et c , les résultats sont représentés dans la figure (IV-8). On observe que les deux composés Cr_2AlC et Ta_2AlC présentent une faible anisotropie, le V_2AlC et Ti_2AlC ont un comportement anisotrope très fort.

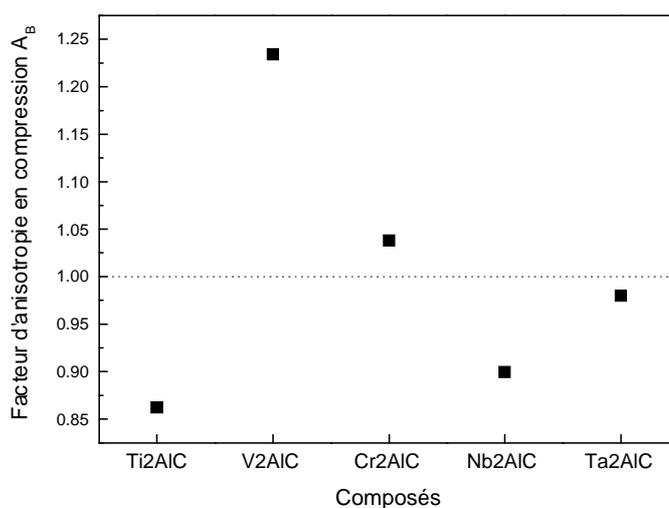


Figure (IV-8) : Facteur d'anisotropie en compression A_B pour les différentes phases M_2AlC , ($M=Ti, V, Cr, Nb$ et Ta).

IV-1-4 La densité de charge électronique et la densité d'états :

IV-1-4-1 La distribution de charge électronique :

L'un des intérêts de la modélisation c'est qu'elle permet l'accès aux informations au niveau électronique. Cette information permet de définir les phénomènes responsables du comportement macroscopique. Nous nous sommes intéressés à :

- La distribution de charge électronique, qui permet de mettre en évidence les délocalisations électroniques dans le solide.
- L'analyse des densités d'états partielles qui est un outil plus précis que l'analyse de la répartition de la densité électronique. En effet elles permettent de remonter aux différentes contributions des orbitales atomiques dans la construction des liaisons.

La répartition de la densité de charge est liée directement à la nature du cristal [10]. L'analyse consiste à regarder la répartition de cette densité. Dans le cas d'un cristal ionique, la densité électronique est fortement localisée au voisinage du cœur des ions. Elle est sphérique et symétrique autour de l'atome. L'introduction d'un caractère covalent induit une plus forte déformation dans les contours de charge. Dans ce cas la densité électronique est concentrée au voisinage des lignes joignant les deux atomes concernés par la liaison [10, 22].

La figure (IV-9) présente la densité de charge du plan (110), qui passe par les huit atomes constituant la maille élémentaire. Pour mieux visualiser les liaisons on a présenté quatre mailles élémentaires $2 \times 2 \times 1$.

Dans un premier temps, on observe que les liaisons entre les atomes du métal de transition ($M = Ti, V, Cr, Nb$ et Ta) et le Carbone sont plus fortes que les liaisons entre $M-Al$ ou $C-Al$. Les nuages électroniques sont fortement distordus entre les atomes du métal de transition M et le Carbone, montrant une nette contribution covalente dans les liaisons du cristal [11,13].

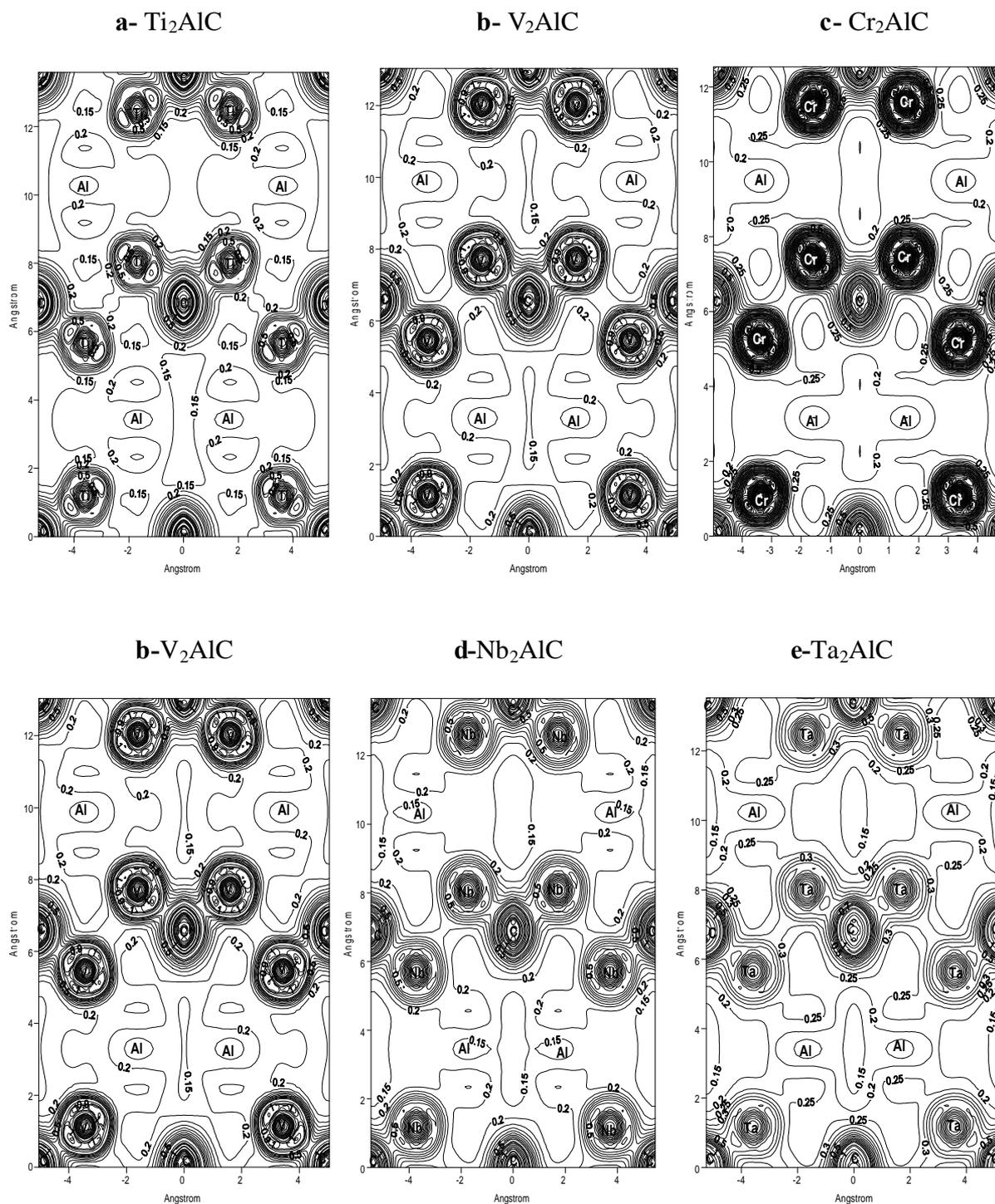


Figure (IV-9) : La distribution de charge électronique par $(A)^3$ ⁰ dans le plan (110) dans une super-maille $2 \times 2 \times 1$.

« La première rangée (figures a, b et c) correspond aux éléments ($M=Ti- V- Cr$) dans la même ligne du tableau périodique, la deuxième rangée (figures b, d et e) correspond aux éléments ($M=V- Nb- Ta$) dans la même colonne du tableau périodique. De même pour la figure (IV-10) ».

Les figures (IV-10: a, b, c, d, e) montrent les zones de déplissements- enrichissement en charge électronique, on remarque que c'est l'élément *C* qui attire les électrons des éléments ($M= Ti, V, Cr, Nb$ et Ta) et *Al*. L'existence de transfert de charge significatifs entre les éléments ($M= Ti, V, Cr, Nb$ et Ta), *Al* et *C* est la signature d'une composante ionique des liaisons interatomiques [11, 12].

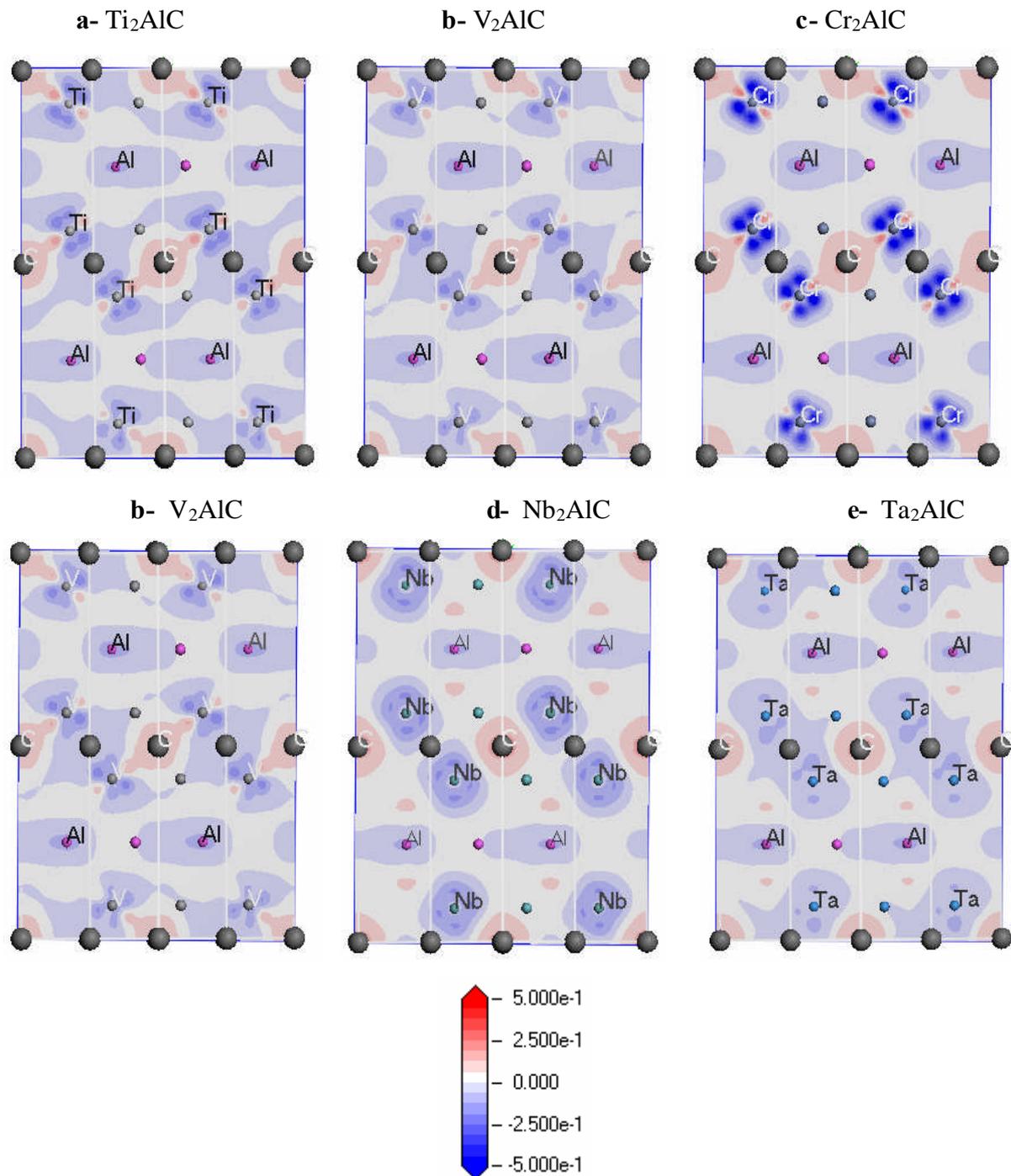


Figure (IV-10) : Le transfert de charge électronique par $(\text{\AA})^3$ dans le plan (110) dans une super-maille $2 \times 2 \times 1$.

Une vue générale sur les résultats montre que les liaisons dans les phases M_2AlC ($M = Ti, V, Cr, Nb$ et Ta) sont clairement ioniques, covalente et métallique. Cette dernière est dans les plans des atomes de l'élément M et l'Aluminium [12]. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats théoriques [12, 14, 21] et expérimentaux [7, 15].

IV-1-4-2 La densité d'états :

Le calcul des densités d'états totales et partielles nous permet de préciser la nature des liaisons et leurs origines. Dans les figures (IV-11, IV-12, IV-13, IV-14, IV-15) nous avons présenté la densité d'états totale (**TDOS**) et sa décomposition par sites et par orbitales (**PDOS**).

La densité d'états totale est composée essentiellement des états d du métal de transition M et des états p et d'une faible contribution des états s des éléments Al et C [13]. La densité d'état au niveau de Fermi est non nulle pour tous les composés ce qui montre le caractère métallique de ces phases [16]. Les densités d'états partielles sont représentées pour les atomes du Carbone et du métal de transition, et pour les atomes du métal de transition et de l'Aluminium.

Ti₂AlC :

Les tracés des densités d'états partielles montrent :

Un pic intense très localisé situé autour de -9,5 eV au-dessous du niveau de Fermi correspondant aux états C_s . Deux autres pics se situent autour de -3 eV, l'un correspond aux états C_p et l'autre moins intense, correspond aux états Ti_d . On observe une forte hybridation $Ti_d - C_s$ d'une part et d'autre part entre les orbitales $Ti_d - C_p$. Dans la figure (IV-11-c) on observe une légère hybridation $Ti_d - Al_p$ située juste au-dessous du niveau de Fermi.

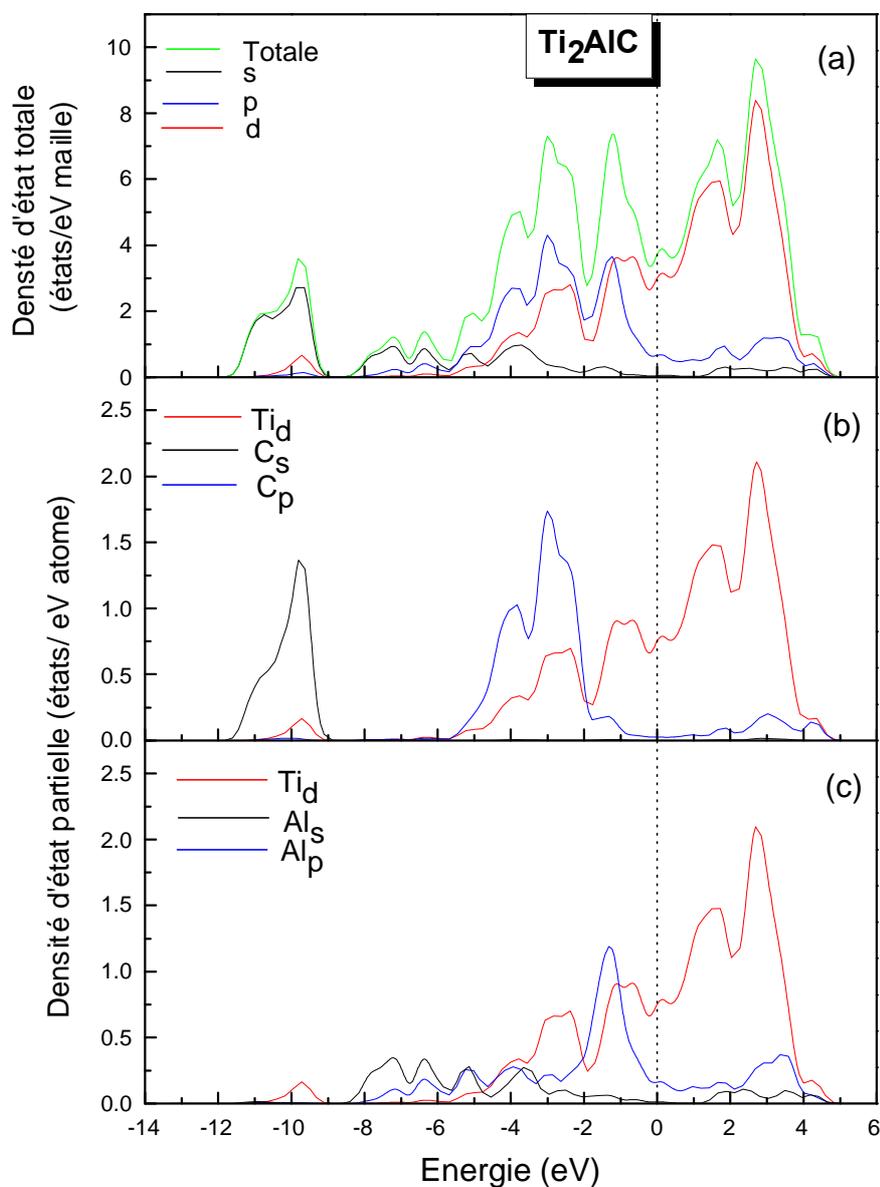


Figure (IV-11) : La densité d'états totale (a) et les densités d'états partielles (b) et (c).

V_2AlC :

De même, on observe un pic profond situé à -10,5 eV correspondant à une hybridation V_d-C_s , et une hybridation forte V_d-C_p située à -4 eV. Dans la figure (IV-12-c) on observe une hybridation V_d-Al_p située autour de -1.8 eV.

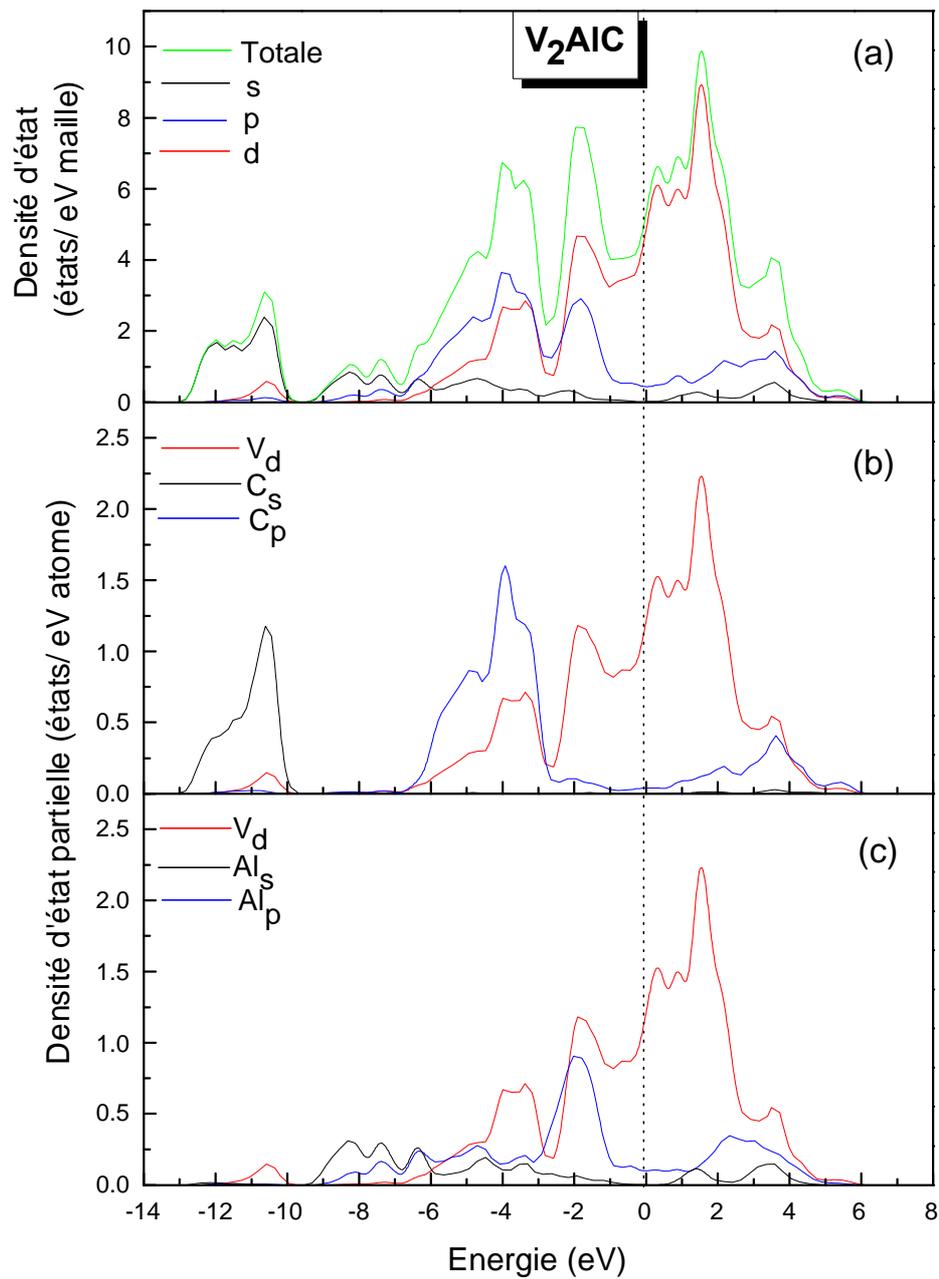


Figure (IV-12) : La densité d'états totale (a) et les densités d'états partielles (b) et (c).

Cr₂AlC :

Les états C_s deviennent étendus dans l'intervalle -11 et -13 eV, dans lequel, une hybridation $Cr_d - C_s$ est présente. La région de -3,5 à -6,5 eV est caractérisée par une légère hybridation $Cr_d - C_p$. Pour l'Aluminium on observe une forte hybridation $Cr_d - Al_p$ située à -2,5 eV.

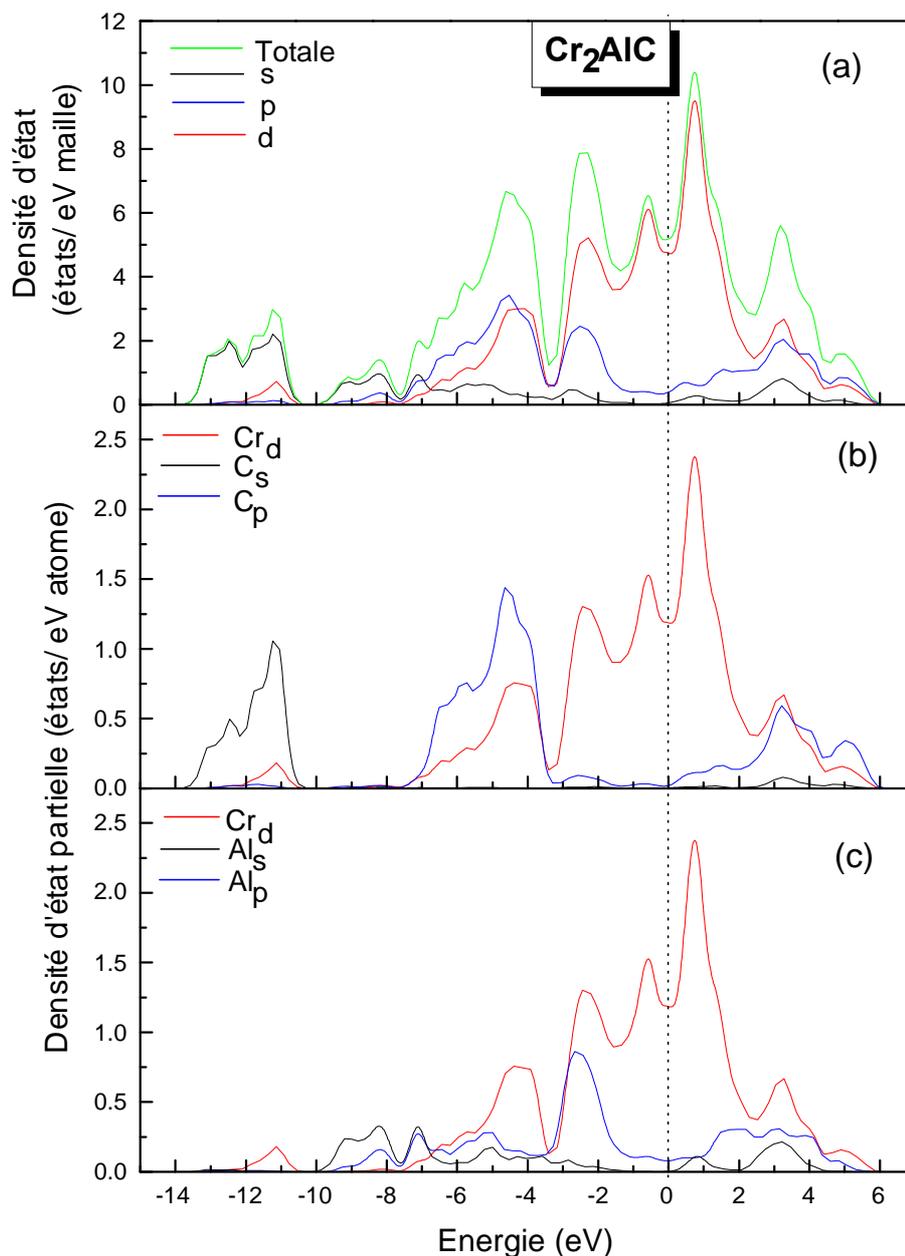


Figure (IV-13) : La densité d'états totale (a) et les densités d'états partielles (b) et (c).

Nb₂AlC :

Dans le cas du Nb₂AlC, on observe deux pics très localisés et étroits correspondant à une hybridation Nb_d-C_s , de même les états Nb_d et C_p s'hybrident au-dessous du niveau de Fermi. Pour l'Aluminium on observe une hybridation Nb_d-Al_p et une légère hybridation Nb_d-Al_s située autour de -2 et -4 eV.

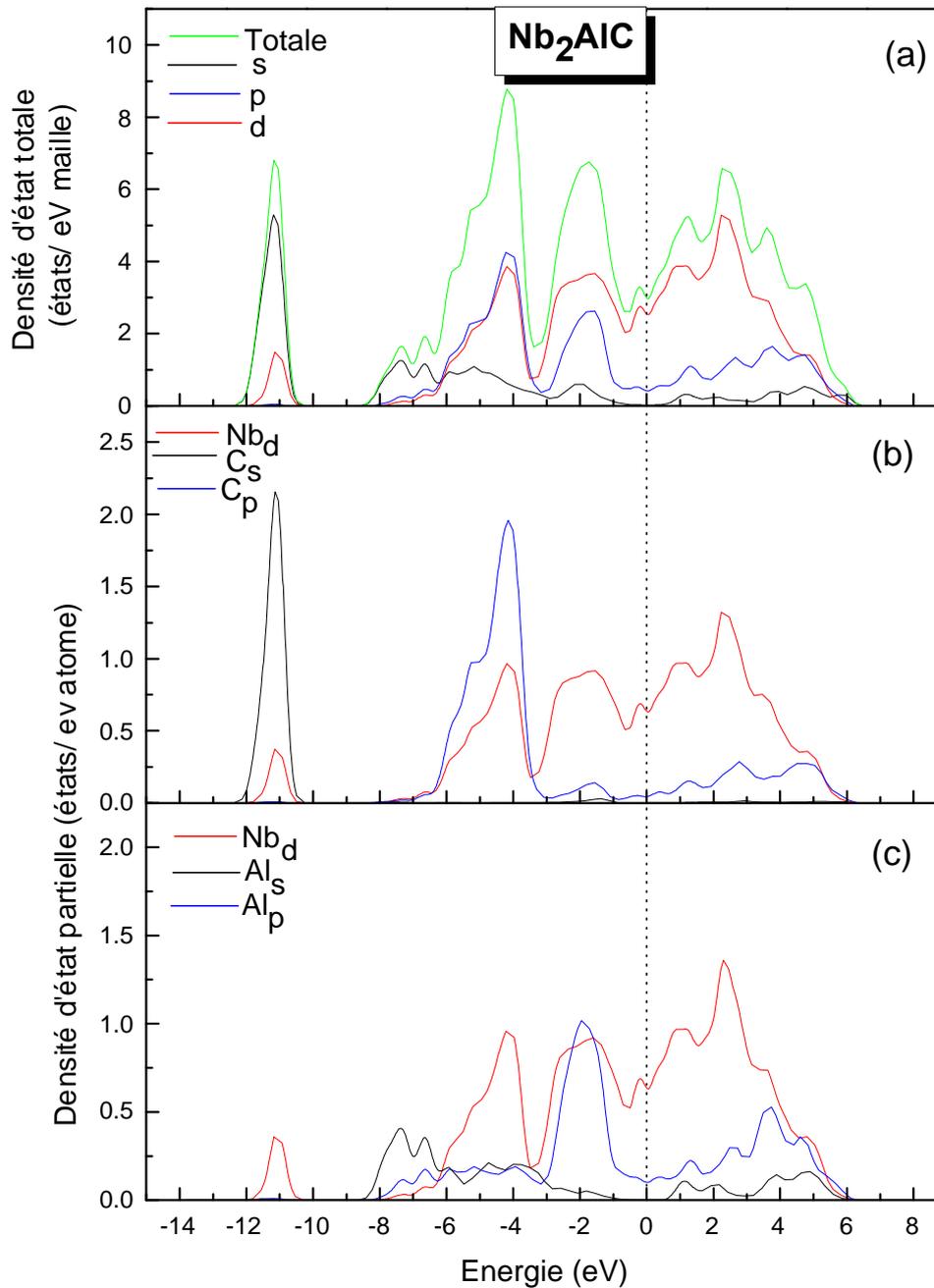


Figure (IV-14) : La densité d'états totale (a) et les densités d'états partielles (b) et (c)

Ta₂AlC :

Les pics des densités d'états partielles du Ta₂AlC s'étalent sur un large intervalle d'énergie. On observe une hybridation $Ta_d - C_s$ située à -12 eV. L'hybridation $Ta_d - C_p$ devient plus forte que dans le cas du Nb₂AlC. Dans la figure (IV-15-c) on observe une hybridation $Ta_d - Al_p$ forte et un peu large étendue de -7 à -2 eV. Ainsi qu'une légère hybridation $Ta_d - Al_s$ autour de -4,5 eV.

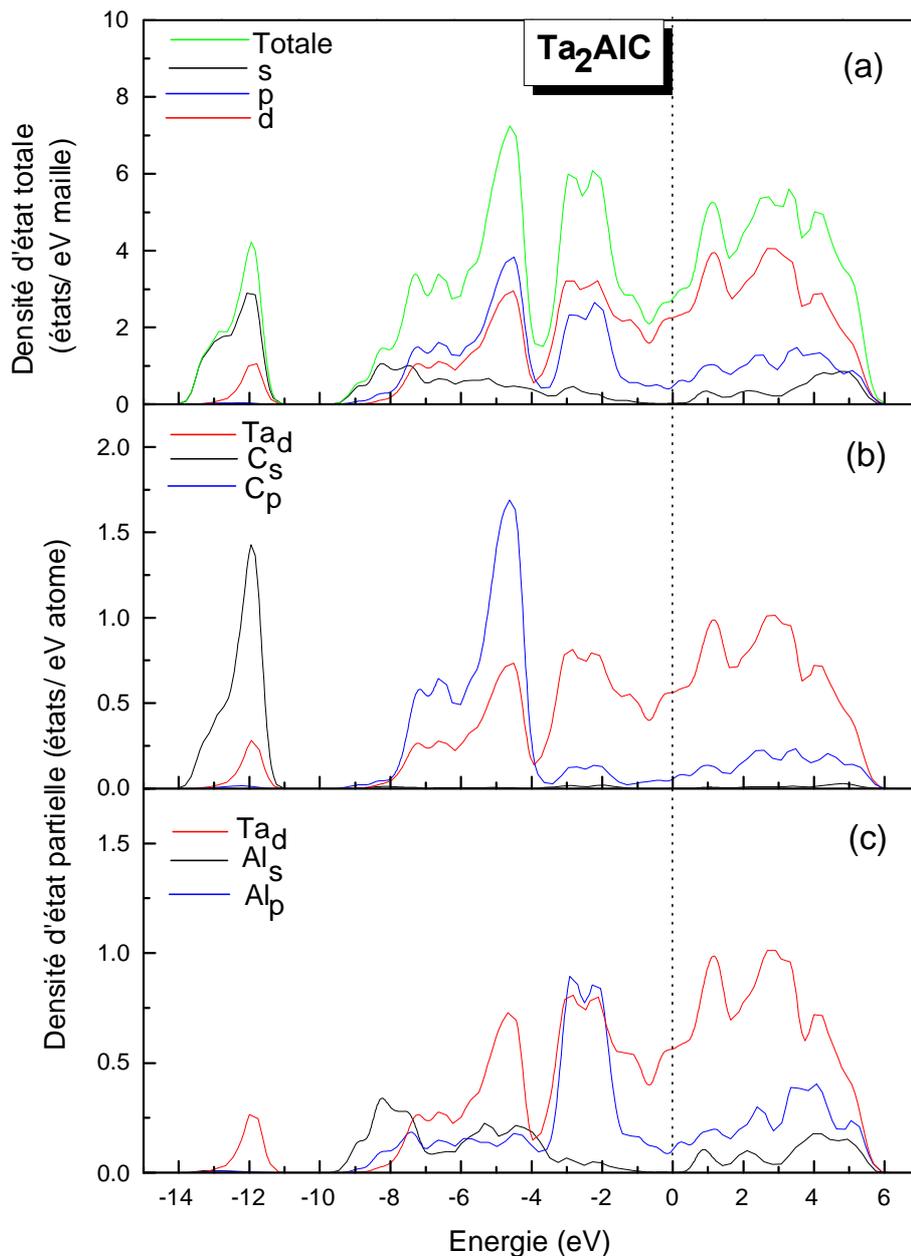


Figure (IV-15) : La densité d'états totale (a) et les densités d'états partielles (b) et (c)

Conclusion :

Nos résultats pour les cartes de la distribution de charge sont en très bon accord avec d'autres résultats menés par le code VASP [13, 14]. La charge électronique est concentrée sur les deux sites de M et C , tandis qu'elle est très faible autour de Al [17, 21]. Les trois types de liaisons (métallique, ionique et covalente) existent [1, 4].

La décomposition de la densité d'état totale par sites et par orbitales nous a permis d'améliorer nos résultats. En plus des liaisons entre le métal de transition et le Carbone qui sont assurées par des hybridations M_d-C_s et M_d-C_p , on observe une hybridation M_d-Al_p qui apparaît faible pour le Ti , mais devient de plus en plus large et forte en allant de Ti à Ta .

En conclusion de cette étude à pression nulle on peut dire :

- Les paramètres de maille sont très sensibles à la substitution de l'élément M .
- Le module de compression remarquable des phases M_2AlC ($M= Ti, V, Cr, Nb$ et Ta) est lié aux liaisons covalentes- ioniques très fortes entre le métal de transition M et le Carbone.
- Les bonnes propriétés électriques, thermiques et plastiques des phases M_2AlC ($M= Ti, V, Cr, Nb$ et Ta) sont liées aux liaisons métalliques.
- Les cartes de densité de charge électronique confirment le caractère anisotrope des propriétés élastiques des phases M_2AlC étudiées.

IV-2 Effet de la pression :

Des études ont montré que les phases M_2AlC ; $M=Ti, V, Nb$ et Ta ne présentent aucune transition de phase (structure hexagonal stable) jusqu'à une pression de 55 GPa [3]. Dans cette étude nous avons limité le travail aux quatre phases : Ti_2AlC , V_2AlC , Nb_2AlC et Ta_2AlC .

IV-2-1 Résultats pour le Ti_2AlC :

IV-2-1-1 Variation des paramètres de maille et du volume :

La variation relative des paramètres de maille a et c est tracée en fonction de la pression appliquée (symbole plein) figure (IV-16-a), on remarque que le matériau selon la direction a est plus résistant à la déformation que la direction c . Une comparaison avec des résultats expérimentaux (symbole vide) confirme nos résultats. La variation du volume de la maille élémentaire est comparée avec un travail expérimental [3] figure (IV-16-b), nos résultats sous-estiment le volume d'équilibre. Le volume d'équilibre à 50 GPa est diminué de 20% du volume à 0 GPa contre une diminution de l'ordre de 17% GPa mesuré expérimentalement.

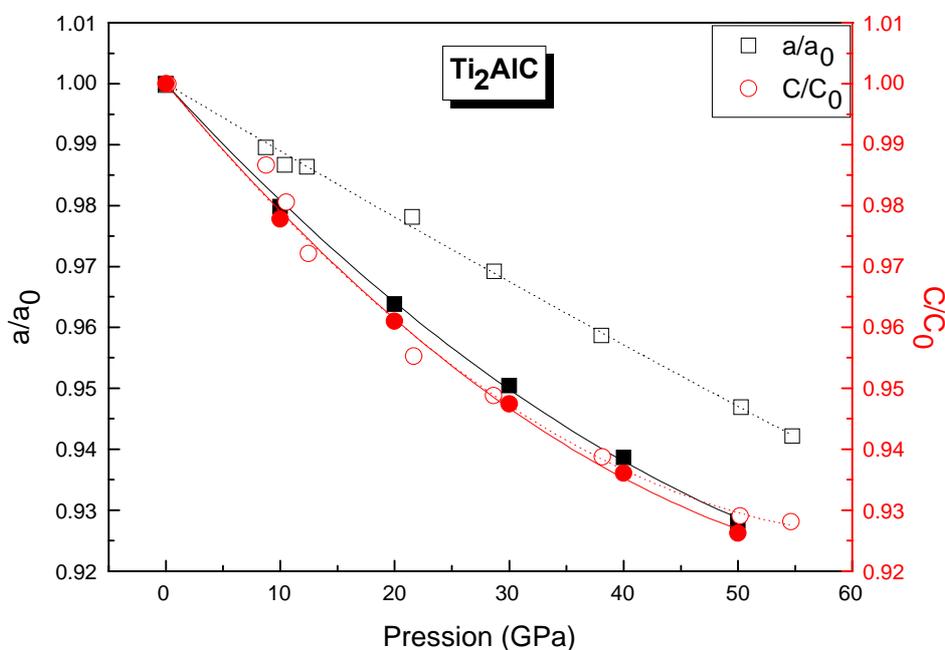


Figure (IV-16) : a- Variation du rapport des paramètres de maille en fonction de la pression : comparaison entre résultats expérimentaux [3] (symbole vide) et notre calcul (symbole plein).

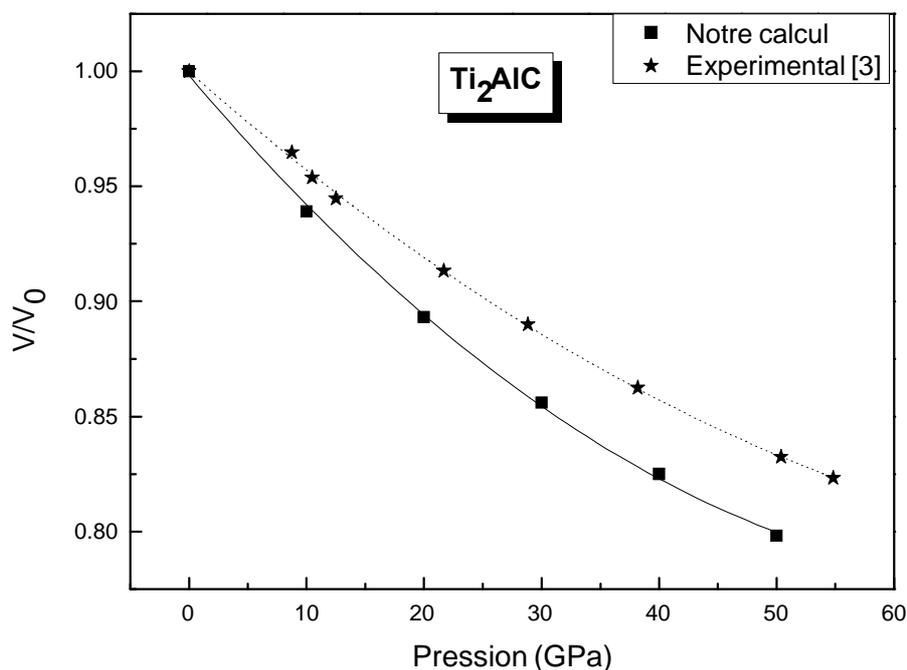


Figure (IV-16) : b- Variation relative du volume en fonction de la pression.

Le fit des courbes de $(a/a_0, c/c_0)$ suivant un polynôme d'ordre 2 :

$$\frac{a}{a_0} \text{ ou } \left[\frac{c}{c_0} \right] = 1 + \alpha \left(\frac{p}{p_0} \right) + \beta \left(\frac{p}{p_0} \right)^2.$$

Donne les résultats suivants :

➤ $\frac{a}{a_0} = 1 - 2 \times 10^{-3} \left(\frac{p}{p_0} \right) + 10^{-5} \left(\frac{p}{p_0} \right)^2 \dots \dots \dots$ Calculé.

$\frac{a}{a_0} = 1 - 1,1 \times 10^{-3} \left(\frac{p}{p_0} \right) + 7 \times 10^{-7} \left(\frac{p}{p_0} \right)^2 \dots \dots \dots$ Expérimental.

➤ $\frac{c}{c_0} = 1 - 2,2 \times 10^{-3} \left(\frac{p}{p_0} \right) + 2 \times 10^{-5} \left(\frac{p}{p_0} \right)^2 \dots \dots \dots$ Calculé.

$\frac{c}{c_0} = 1 - 2,4 \times 10^{-3} \left(\frac{p}{p_0} \right) + 2 \times 10^{-5} \left(\frac{p}{p_0} \right)^2 \dots \dots \dots$ Expérimental.

La variation du volume est fité selon l'équation du deuxième ordre de Birch – Mirgnahan [20], a partir de laquelle nous avons trouvé le module de compression B et la dérivée du module de compression B'. Le tableau (IV-4) présente une comparaison entre les modules de compression calculés à partir des différentes approximations :

Module B calculé à partir des constantes élastiques			Modules B et B' calculés par un fit selon l'équation de Birch- Mirgnahan			
Voigt	Reuss	Hill	B_{Theo}	B'_{Theo}	B_{Exp}	B'_{Exp}
139	138,9	139,1	141	3,99	186 ^b	4,0 ^b
168 ^a	163,9 ^a	166 ^a		4,13 ^c		

a : Ref [18].

b : Ref [3].

c : Ref [6].

Tableau (IV-4) : Module de compression de Ti_2AlC par différentes méthodes.

La différence entre les modules de compression à partir des trois approximations est négligeable. Le module de compression calculé à partir de la variation du volume est d'environ 24% inférieur à la valeur trouvée expérimentalement. Le B' qui traduit la vitesse de la variation du module de compression est en accord avec la valeur donnée par B. Manoun *et al* [3].

IV-2-1-2 Modules d'élasticité :

Les modules élastiques C_{11} et C_{33} présentent une compression unidirectionnelle selon les axes a et c respectivement, tandis que le C_{44} et le C_{66} présentent des modules de cisaillement [2]. Un travail théorique de J.Wang et Y.Zhou [4] montre que C_{44} est un bon précurseur de la dureté des phases M_2AlC ; c'est-à-dire un composé qui présente une très grande résistance à la déformation de cisaillement, il a donc une excellente dureté. Dans la figure (IV-17) on a présenté les modules d'élasticité. On remarque que les modules de cisaillement sont plus faibles que les modules de compression unidirectionnelle, avec une faible différence entre ces deux derniers, ce qui est en relation directe avec les forts modules de compression mesurés expérimentalement pour ces phases [3]. Aussi bien la variation des modules d'élasticité est linéaire avec la pression.

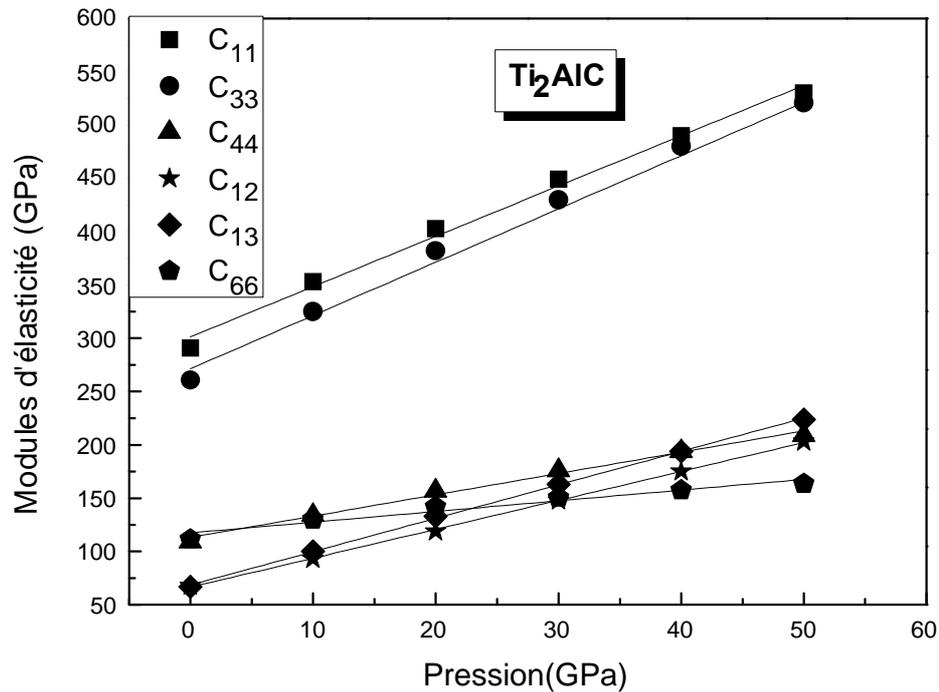


Figure (IV-17) : Variation des modules d'élasticité en fonction de la pression hydrostatique appliquée.

IV-2-1-3 Facteurs d'anisotropie :

Comme il a été démontré dans le paragraphe (IV-1-3), à pression nulle les phases M_2AlC ($M= Ti, V, Cr, Nb$ et Ta) ont un comportement élastique anisotrope. La figure (IV-18) nous montre que l'anisotropie en cisaillement A_G pour le Ti_2AlC augmente linéairement avec la pression d'une valeur faible 1,04 à 1,38 pour une pression de 50 GPa. L'anisotropie en compression A_B est maximale pour une pression nulle, mais devient de plus en plus faible avec l'augmentation de la pression, le Ti_2AlC est presque isotrope en compression dans la gamme de 20 à 40 GPa.

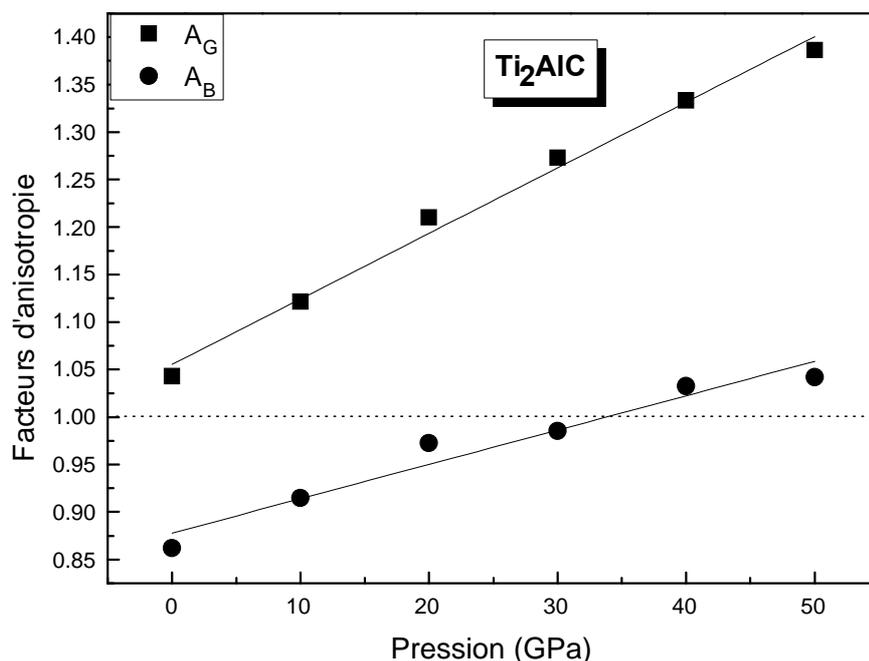


Figure (IV-18) : Variation des facteurs d'anisotropie en fonction de la pression.

IV-2-2 Résultats pour le V_2AlC :

IV-2-2-1 Variation des paramètres de maille et du volume :

Touts d'abord, on remarque sur la figure (IV-19-a) qu'on à une sous-estimation des rapports (a/a_0) de l'ordre de 1,2 % et une surestimation de (c/c_0) autour de 0,7 % en comparaison avec des résultats expérimentaux [3]. L'erreur apparaît très faible, mais si on veut comparer les deux rapports (a/a_0) et (c/c_0) on tombe sur une contradiction avec les données expérimentales qui montrent que la variation relative selon la direction de l'axe a est plus faible que dans l'axe c [3].

La variation relative du volume (figure IV-19-b) est en très bon accord avec les données expérimentales, l'erreur est de l'ordre de 1,2 %. La diminution du volume d'équilibre entre 0 et 40 GPa est de l'ordre de 16 % contre 15 % mesuré expérimentalement [3].

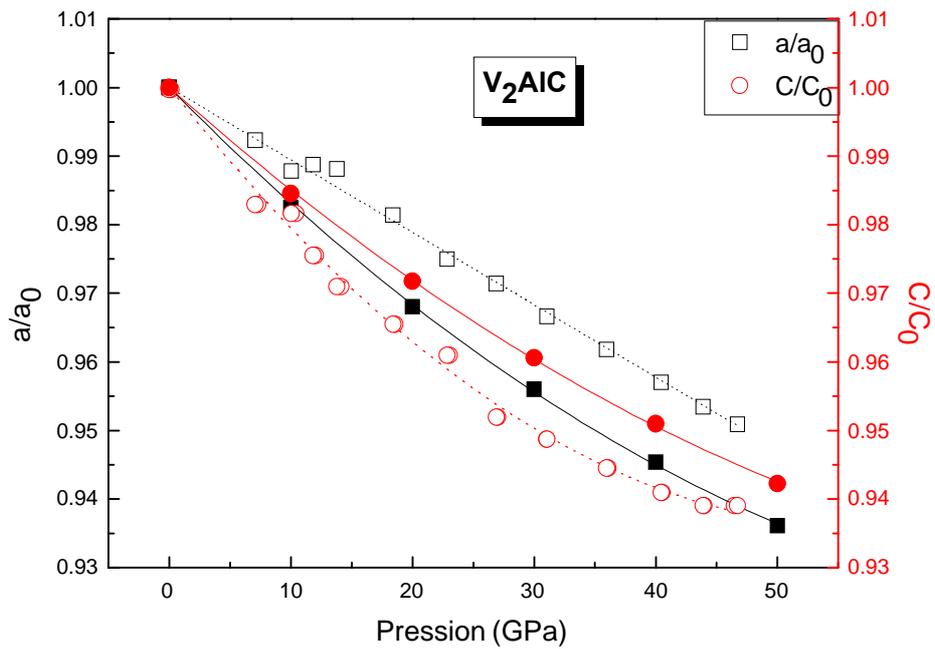


Figure (IV-19) : a- Variation du rapport des paramètres de maille en fonction de la pression : comparaison entre résultats expérimentaux [3] (symbole vide) et notre calcul (symbole plein).

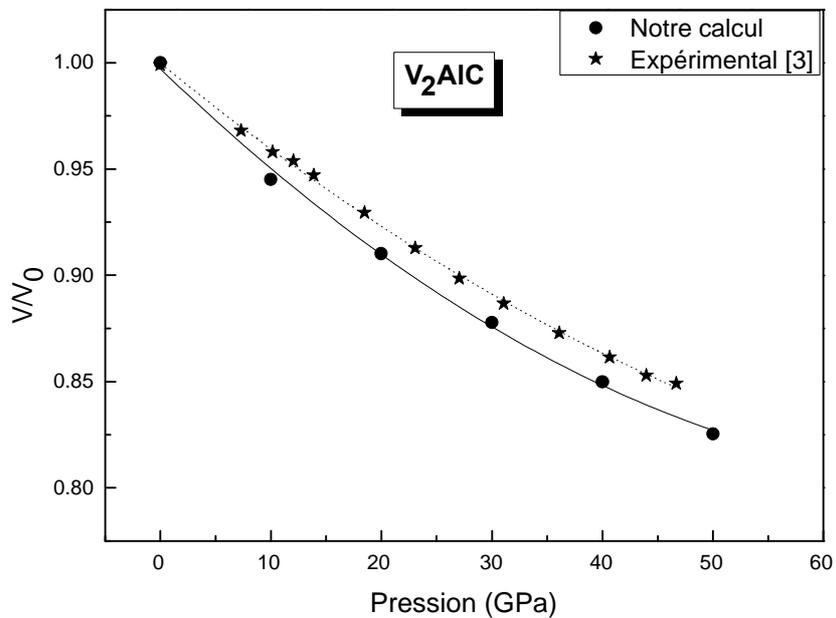


Figure (IV-19): b- Variation relative du volume en fonction de la pression.

Le fit des courbes de $(a/a_0, c/c_0)$ suivant un polynôme d'ordre 2 :

$$\frac{a}{a_0} \text{ ou } \left[\frac{c}{c_0} \right] = 1 + \alpha \left(\frac{P}{p_0} \right) + \beta \left(\frac{P}{p_0} \right)^2.$$

Donne les résultats suivants :

➤ $\frac{a}{a_0} = 1 - 1,79 \times 10^{-3} \left(\frac{P}{p_0} \right) + 50 \times 10^{-6} \left(\frac{P}{p_0} \right)^2 \dots \dots \dots$ Calculé.

$\frac{a}{a_0} = 1 - 1 \times 10^{-3} \left(\frac{P}{p_0} \right) - 0,7 \times 10^{-6} \left(\frac{P}{p_0} \right)^2 \dots \dots \dots$ Expérimental.

➤ $\frac{c}{c_0} = 1 - 1,57 \times 10^{-3} \left(\frac{P}{p_0} \right) + 0,8 \times 10^{-5} \left(\frac{P}{p_0} \right)^2 \dots \dots \dots$ Calculé.

$\frac{c}{c_0} = 1 - 2,2 \times 10^{-3} \left(\frac{P}{p_0} \right) + 2 \times 10^{-5} \left(\frac{P}{p_0} \right)^2 \dots \dots \dots$ Expérimental.

Module B calculé à partir des constantes élastiques			Modules B et B' calculés par un fit selon l'équation de Birch- Mirgnahan			
Voigt	Reuss	Hill	B Theo	B' Theo	B Exp	B' Exp
172	171,6	171,8	175	4,29	201 ^b	4,05 ^b
197 ^a	192 ^a	195 ^a		4,12 ^c		

a : Ref [18].

b : Ref [3].

c : Ref [6].

Tableau (IV-5) : Module de compression de V₂AlC par différentes méthodes.

Le module de compression trouvé par le fit selon l'équation de Birch- Mirgnahan de la variation du volume est très proche de la valeur calculée à partir des constantes élastiques voir tableau (IV-5), l'erreur est autour de 15%. La dérivée du module de compression est surestimée par 11% en comparaison avec les résultats expérimentaux.

IV-2-2-2 Modules d'élasticité :

Les modules d'élasticité dépendent linéairement de la pression, figure (IV-20). La différence entre C₁₁ et C₃₃ est faible pour des pressions inférieures à 20 GPa, après 30 GPa le module C₃₃ devient plus important. Le C₄₄ reste très loin de C₁₁ et C₃₃ avec des valeurs inférieures de plus de 50 % par rapport aux valeurs de C₁₁ et C₃₃ respectivement, on remarque

que le module C_{66} qui présente un module de cisaillement indépendant de la pression, jusqu'à 40 GPa.

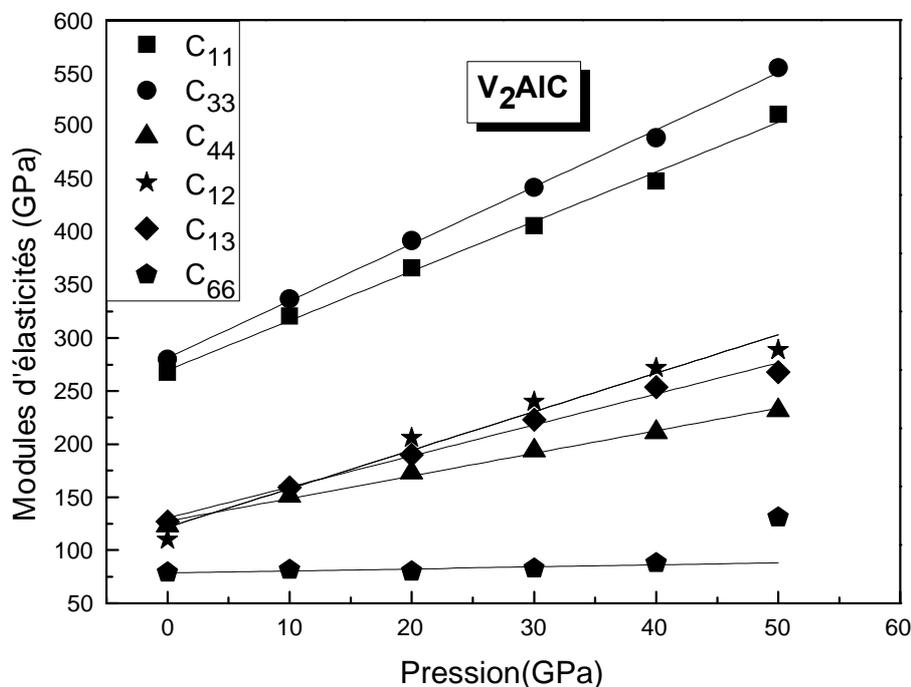


Figure (IV-20) : Variation des modules d'élasticité en fonction de la pression.

IV-2-2-3 Facteurs d'anisotropie :

La figure (IV-21) montre que l'anisotropie en cisaillement A_G pour le V_2AlC est forte à pression nulle, et devient plus forte avec l'augmentation de la pression. Par contre, l'anisotropie en compression A_B est inversement proportionnelle à la pression et devient presque stable autour de 1,10 pour des pressions supérieures à 30 GPa. Donc, le V_2AlC présente un comportement élastique complètement anisotrope qui est plus important que pour le Ti_2AlC .

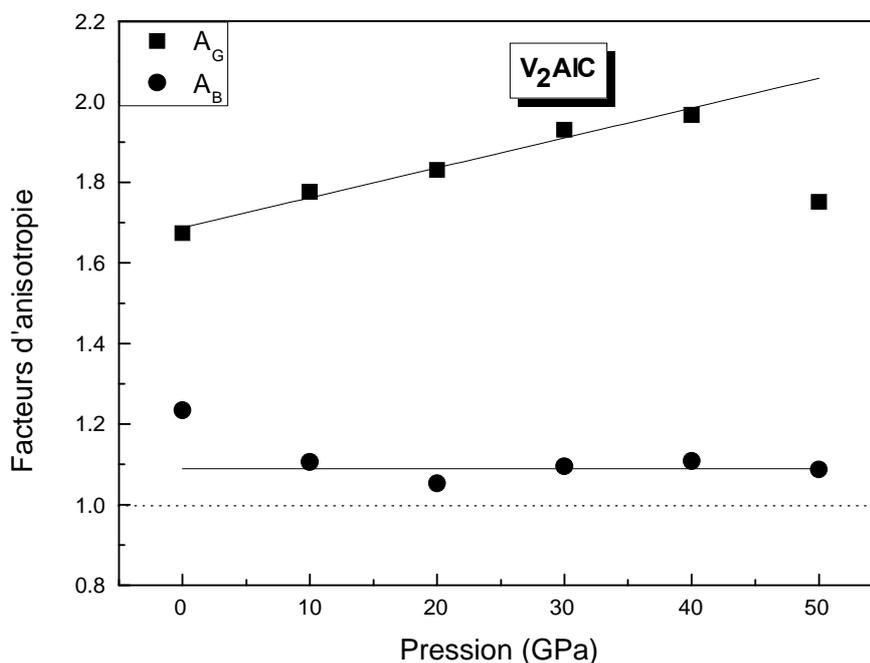


Figure (IV-21) : Variation des facteurs d'anisotropie en fonction de la pression.

IV-2-3 Résultats pour le Nb_2AlC :

IV-2-3-1 Variation des paramètres de maille et du volume :

La variation des paramètres de maille est en très bon accord avec les résultats expérimentaux voir figure (IV-22-a), nos résultats présentent une sous-estimation de l'ordre de 1,1 et 2,8% des arêtes a et c respectivement. Les deux directions a et c réagissent presque de la même façon par une contraction autour de 4,9 et 4,8% par rapport à la valeur trouvée à pression nulle, tandis que les résultats expérimentaux donnent des contractions autour de 4,9 et 4,1% pour une pression égale à 36 GPa. Revenons à la variation du volume dans la figure (IV-22-b) qui est en relation directe avec le module de compression, on remarque que les valeurs calculées présentent une légère sous-estimation de l'ordre de 0,2%, la diminution du volume calculé est d'environ 17% à une pression égale à 50GPa, l'expérience montre une diminution de 13% pour une pression de 37 GPa, pour la comparaison notre calcul montre une diminution de 14.2%.

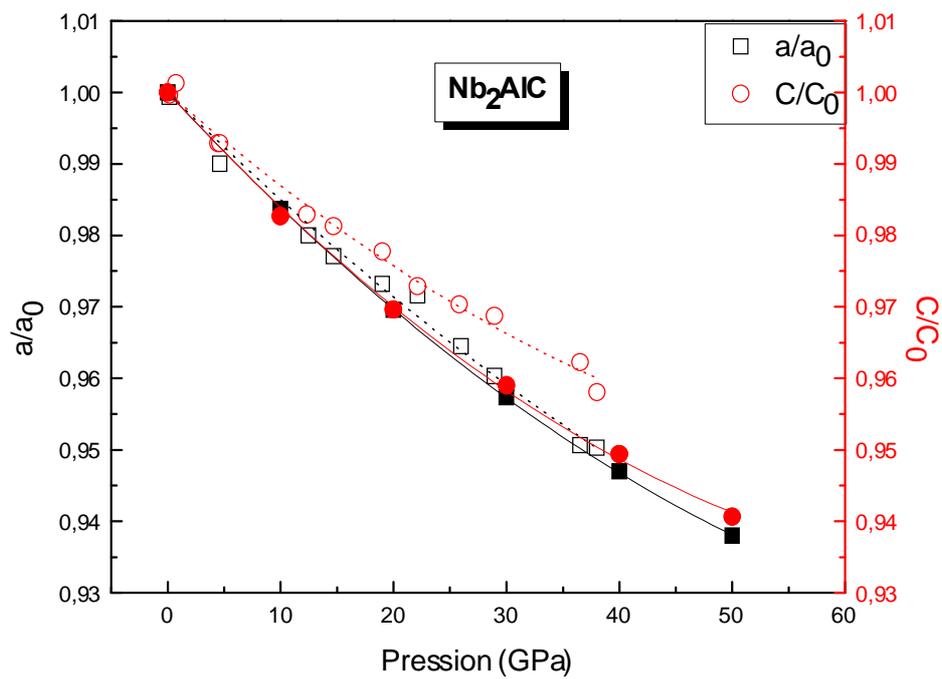


Figure (IV-22) : a- Variation du rapport des paramètres de maille en fonction de la pression : comparaison entre résultats expérimentaux [3] (symbole vide) et notre calcul (symbole plein).

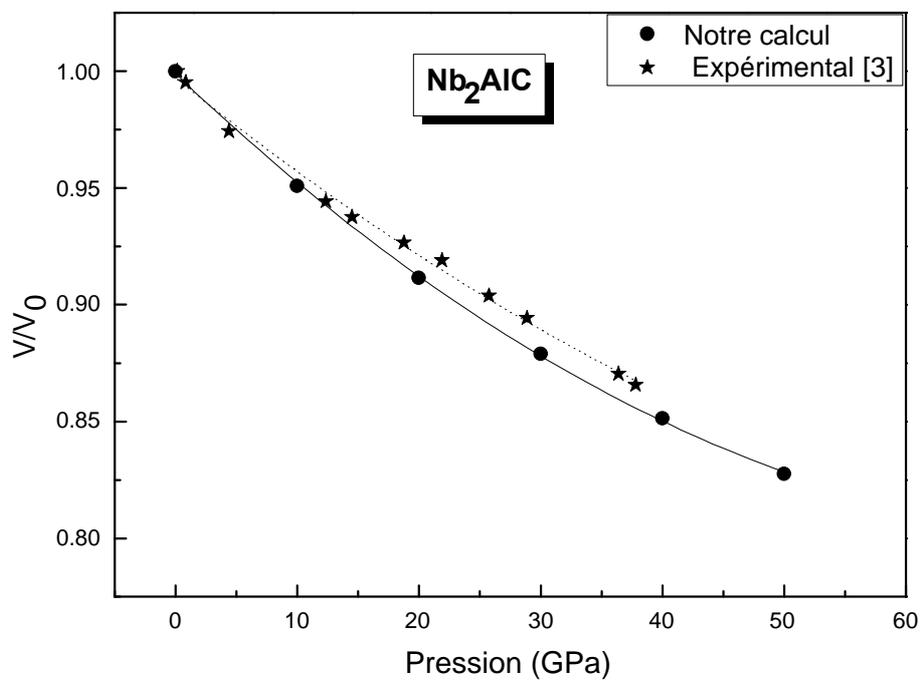


Figure (IV-22) : b- Variation relative du volume en fonction de la pression.

Le fit des courbes de $(a/a_0$ et $c/c_0)$ suivant un polynôme d'ordre 2 :

$$\frac{a}{a_0} \text{ ou } \left[\frac{c}{c_0} \right] = 1 + \alpha \left(\frac{P}{p_0} \right) + \beta \left(\frac{P}{p_0} \right)^2.$$

Donne les résultats suivants :

➤ $\frac{a}{a_0} = 1 - 1,69 \times 10^{-3} \left(\frac{P}{p_0} \right) + 8,9 \times 10^{-6} \left(\frac{P}{p_0} \right)^2 \dots \dots \dots$ Calculé.

$\frac{a}{a_0} = 1 - 1,4 \times 10^{-3} \left(\frac{P}{p_0} \right) + 3 \times 10^{-6} \left(\frac{P}{p_0} \right)^2 \dots \dots \dots$ Expérimental.

➤ $\frac{c}{c_0} = 1 - 1,72 \times 10^{-3} \left(\frac{P}{p_0} \right) + 1 \times 10^{-5} \left(\frac{P}{p_0} \right)^2 \dots \dots \dots$ Calculé.

$\frac{c}{c_0} = 1 - 1,14 \times 10^{-3} \left(\frac{P}{p_0} \right) + 0,9 \times 10^{-5} \left(\frac{P}{p_0} \right)^2 \dots \dots \dots$ Expérimental.

Module B calculé à partir des constantes élastiques			Modules B et B' calculés par un fit selon l'équation de Birch- Mirgnahan			
Voigt	Reuss	Hill	B _{Theo}	B' _{Theo}	B _{Exp}	B' _{Exp}
180,29	180,14	180,2	177	4,16	209 ^b	3,95 ^b
202 ^a	208 ^a	205 ^a				

a : Ref [18].

b : Ref [3].

Tableau (IV-6) : Module de compression de Nb₂AlC par différentes méthodes.

Les trois approximations donnent le même module de compression, la valeur calculée à partir du fit de la variation du volume est sous-estimée par 14% alors que l'on a une surestimation de l'ordre de 5% pour le B', la comparaison se fait avec le seule travail expérimentale disponible de Manoun et al [3].

IV-2-3-2 Modules d'élasticité :

La figure (IV-23) nous montre que la variation des modules d'élasticité C₃₃, C₄₄ et C₁₃ est complètement linéaire, au contraire de C₁₁, C₁₂ et C₆₆ qui est en relation directe avec ces deux derniers. On peut dire que les valeurs de C₁₁ et C₁₂ qui correspondent à une pression de 20 GPa présentent une anomalie. Malgré cette déviation, les deux modules C₁₁ et C₃₃ restent très supérieurs aux modules de cisaillement C₄₄ et C₆₆.

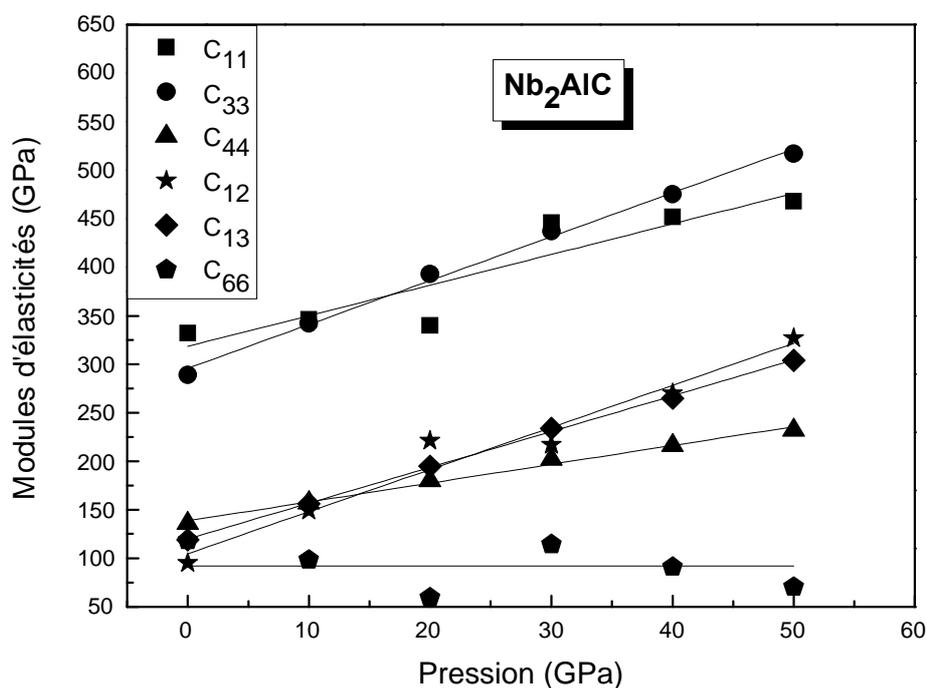


Figure (IV-23) : Variation des modules d'élasticité en fonction de la pression.

IV-2-3-3 Facteurs d'anisotropie :

Comme les facteurs d'anisotropie sont calculés à partir des modules d'élasticité, on observe dans la figure (IV-24) que les valeurs correspondant à 20 GPa présentent toujours une déviation par rapport aux valeurs voisines. L'anisotropie en cisaillement est très importante. A l'exception du point correspondant à 20 GPa les facteurs d'anisotropie sont linéairement dépendants de la pression. L'anisotropie en compression est très faible (varie de 0,8 à 1,2) en la comparant avec l'anisotropie en cisaillement (plus grande que 1,4). Les facteurs d'anisotropie en compression sont en très bon accord avec les valeurs de (a/a_0) et (c/c_0) dans la figure (IV-22-a) en fonction de la pression qui montre une différence de contraction d'environ de 2,8 et 3,5% respectivement [3].

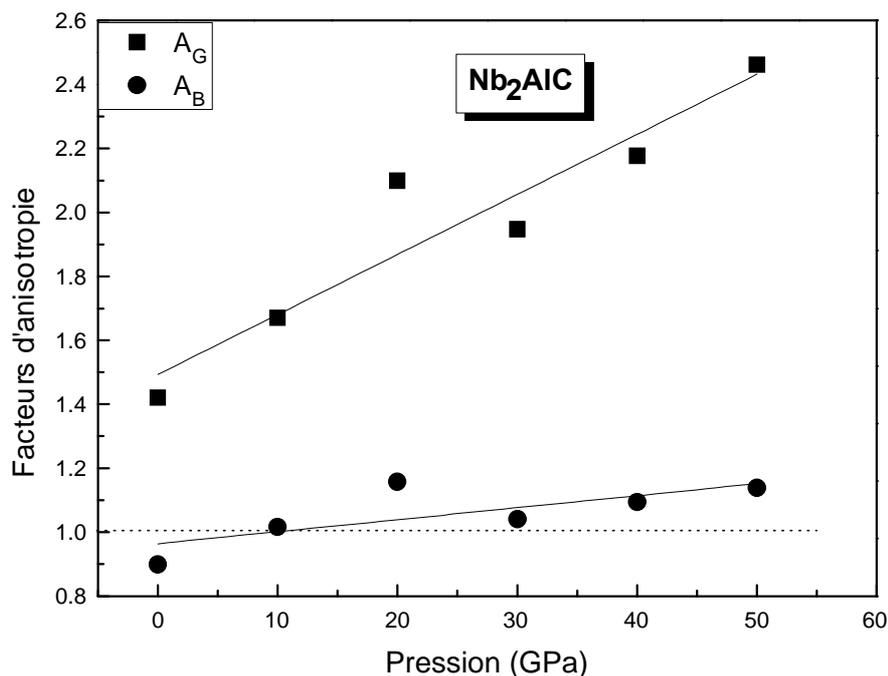


Figure (IV-24) : Variation des facteurs d'anisotropie en fonction de la pression.

IV-2-4 Résultats pour le Ta_2AlC :

IV-2-4-1 Variation des paramètres de maille et du volume :

Dans la figure (IV-25-a) et pour des pressions inférieures à 20 GPa, les calculs aussi bien que les résultats expérimentaux [3] montrent que la variation relative selon les deux directions est équivalente, avec une sous-estimation de l'ordre de 2% de nos résultats par rapport à l'expérimental. Pour des pressions supérieures à 30 GPa les résultats expérimentaux montrent une légère différence entre les deux directions d'environ 4,4% (pour une pression de 45 GPa), tandis que nos calculs présentent une contraction selon les deux directions d'environ 5,2 et 4,6% pour a et c respectivement pour la même pression. La variation du volume est représentée dans la figure (IV-25-b), la différence dans l'estimation du volume par rapport à l'expérimental est inférieure à 7,6%. La pression hydrostatique induit une diminution du volume de l'ordre de 14,3% contre 12,4% mesuré expérimentalement à 45 GPa.

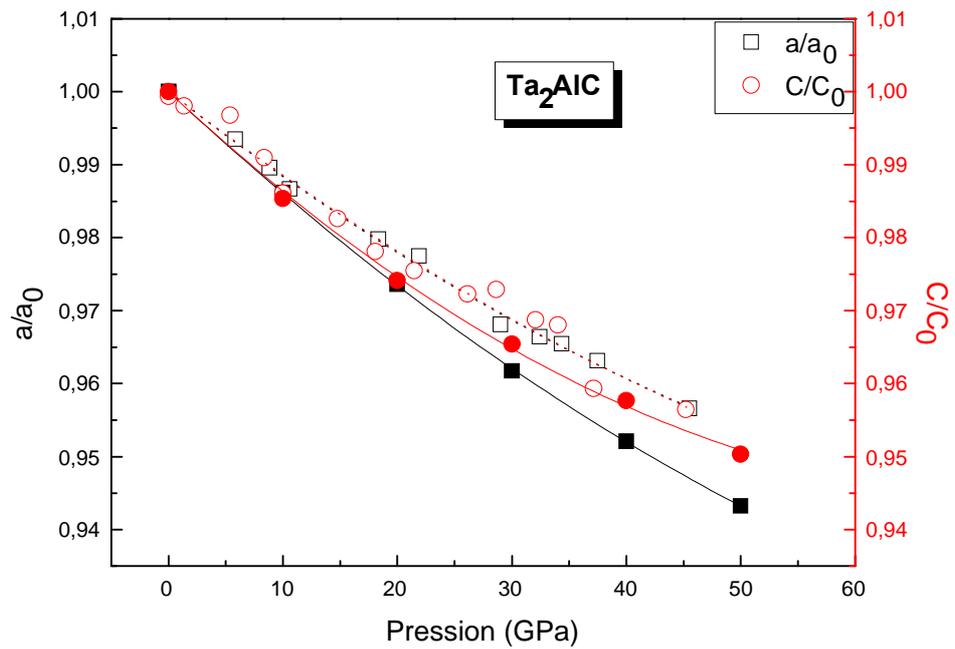


Figure (IV-25) : a- Variation du rapport des paramètres de maille en fonction de la pression : comparaison entre résultats expérimentaux [3] (symbole vide) et notre calcul (symbole plein).

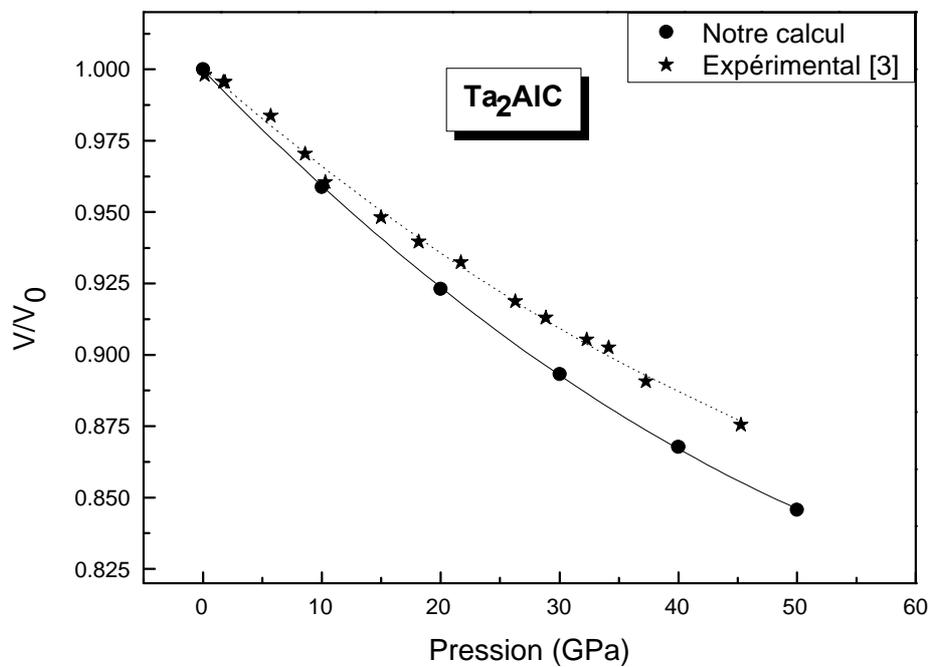


Figure (IV-25) : b- Variation relative du volume en fonction de la pression.

Le fit des courbes de $(a/a_0$ et $c/c_0)$ suivant un polynôme d'ordre 2 :

$$\frac{a}{a_0} \text{ ou } \left[\frac{c}{c_0} \right] = 1 + \alpha \left(\frac{P}{P_0} \right) + \beta \left(\frac{P}{P_0} \right)^2.$$

Donne les résultats suivants :

➤ $\frac{a}{a_0} = 1 - 1,46 \times 10^{-3} \left(\frac{P}{P_0} \right) + 6,5 \times 10^{-6} \left(\frac{P}{P_0} \right)^2 \dots\dots\dots$ Calculé.

$\frac{a}{a_0} = 1 - 1,2 \times 10^{-3} \left(\frac{P}{P_0} \right) + 6 \times 10^{-6} \left(\frac{P}{P_0} \right)^2 \dots\dots\dots$ Expérimental.

➤ $\frac{c}{c_0} = 1 - 1,46 \times 10^{-3} \left(\frac{P}{P_0} \right) + 9,5 \times 10^{-6} \left(\frac{P}{P_0} \right)^2 \dots\dots\dots$ Calculé.

$\frac{c}{c_0} = 1 - 1,2 \times 10^{-3} \left(\frac{P}{P_0} \right) + 5 \times 10^{-6} \left(\frac{P}{P_0} \right)^2 \dots\dots\dots$ Expérimental.

Module B calculé à partir des constantes élastiques			Modules B et B' calculés par un fit selon l'équation de Birch- Mirgnahan			
Voigt	Reuss	Hill	B Theo	B' Theo	B Exp	B' Exp
212	212	212	210	4,08	251 ^b	4,5 ^b
220 ^a	222 ^a	221 ^a				

a : Ref [18].

b : Ref [3].

Tableau (IV-7) : Module de compression de Ta₂AlC par différentes méthodes.

On remarque que les modules de compression calculés par les différentes approximations sont égaux, les calculs présentent une sous-estimation du module de compression de l'ordre de 15% par rapport à l'expérimental et de la dérivée du module de compression de 11 %.

IV-2-4-2 Modules d'élasticité :

Vu que le Ta₂AlC présente la plus forte résistance à la compression hydrostatique paragraphe (IV-1-2-2), les modules d'élasticité sont aussi les plus grands dans cette série [18], [4] ce qui est en accord avec notre calcul. Dans la figure (IV-26) on observe que les modules d'élasticité sont linéairement dépendants de la pression, on remarque une légère différence entre les deux modules de compression unidirectionnelle C₁₁ et C₃₃ de l'ordre de 6%. Pour

une pression de 40 GPa les deux modules sont égaux puis la tendance s'inverse : le C_{11} devient plus important que le C_{33} à 50 GPa. Les modules de cisaillement sont très petits en les comparant avec C_{11} et C_{33} (inférieurs d'environ 50%), le C_{66} est inversement proportionnel à la pression.

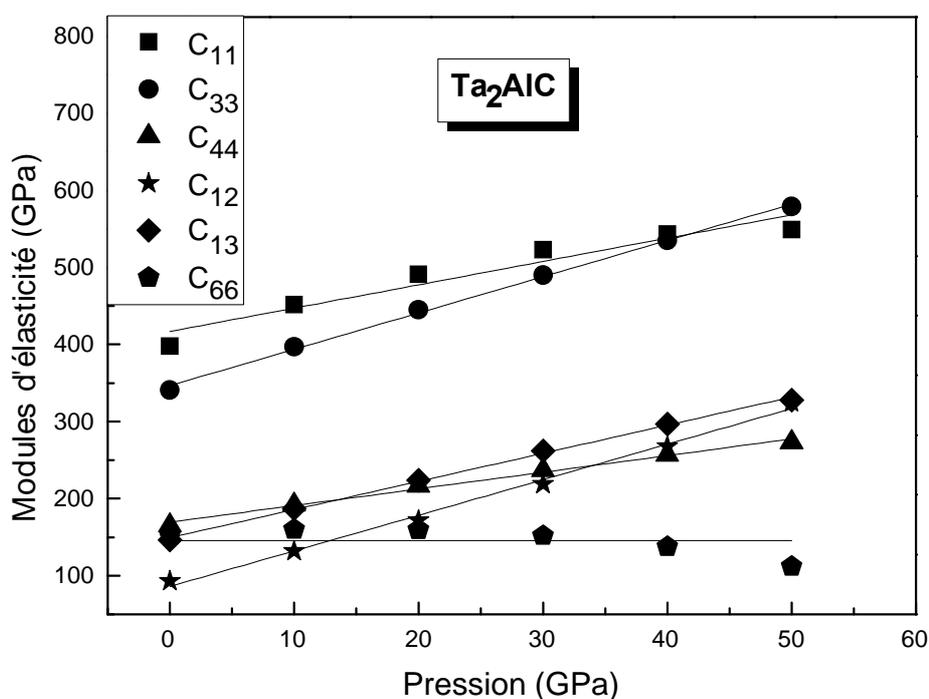


Figure (IV-26) : Variation des modules d'élasticité en fonction de la pression.

IV-2-4-3 Facteurs d'anisotropie :

Dans la figure (IV-27) on observe une relation linéaire entre les facteurs d'anisotropie et la pression, le facteur d'anisotropie en cisaillement A_G est très dépendant de la pression, on constate une augmentation de A_G de 1,4 à 2,3 pour une pression variant de 0 à 50 GPa. La compression de Ta₂AlC est presque isotrope jusqu'à 30 GPa, puis l'anisotropie devient plus appréciable. Ces résultats sont en accord avec les données de la figure (IV-25-a), généralement l'anisotropie en compression A_B est très faible devant l'anisotropie en cisaillement A_G .

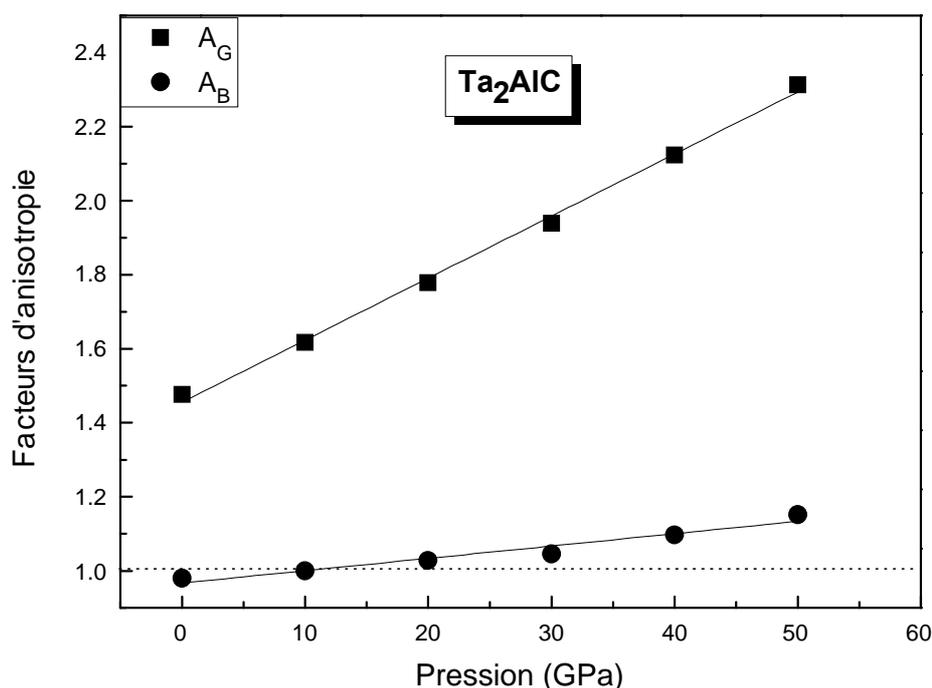


Figure (IV-27) : Variation des facteurs d'anisotropie en fonction de la pression

IV-2-5 Comparaison de la variation des volumes des phases M_2AlC ($M= Ti, V, Nb$ et Ta) :

La figure (IV-28-a) montre une comparaison entre la variation des volumes pour les différentes phases M_2AlC ($M= Ti, V, Nb$ et Ta). Pour les phases Ti_2AlC , V_2AlC , Nb_2AlC et Ta_2AlC on observe que la diminution du volume est d'environ 20%, 17,45%, 17,24% et 15,4% respectivement en variant la pression de 0 à 50 GPa. A partir de la figure (IV-28-a) on peut conclure directement que la phase Ta_2AlC est la phase la plus incompressible, le Ti_2AlC est le plus compressible, les deux phases V_2AlC et Nb_2AlC présentent presque le même comportement entre le Ti_2AlC et le Ta_2AlC . Ces résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux [3]. La figure (IV-28-b) présente la variation des modules de compression des phases M_2AlC étudiées en fonction de la pression, ce qui conforte l'analyse faite à partir de la figure (IV-28-a).

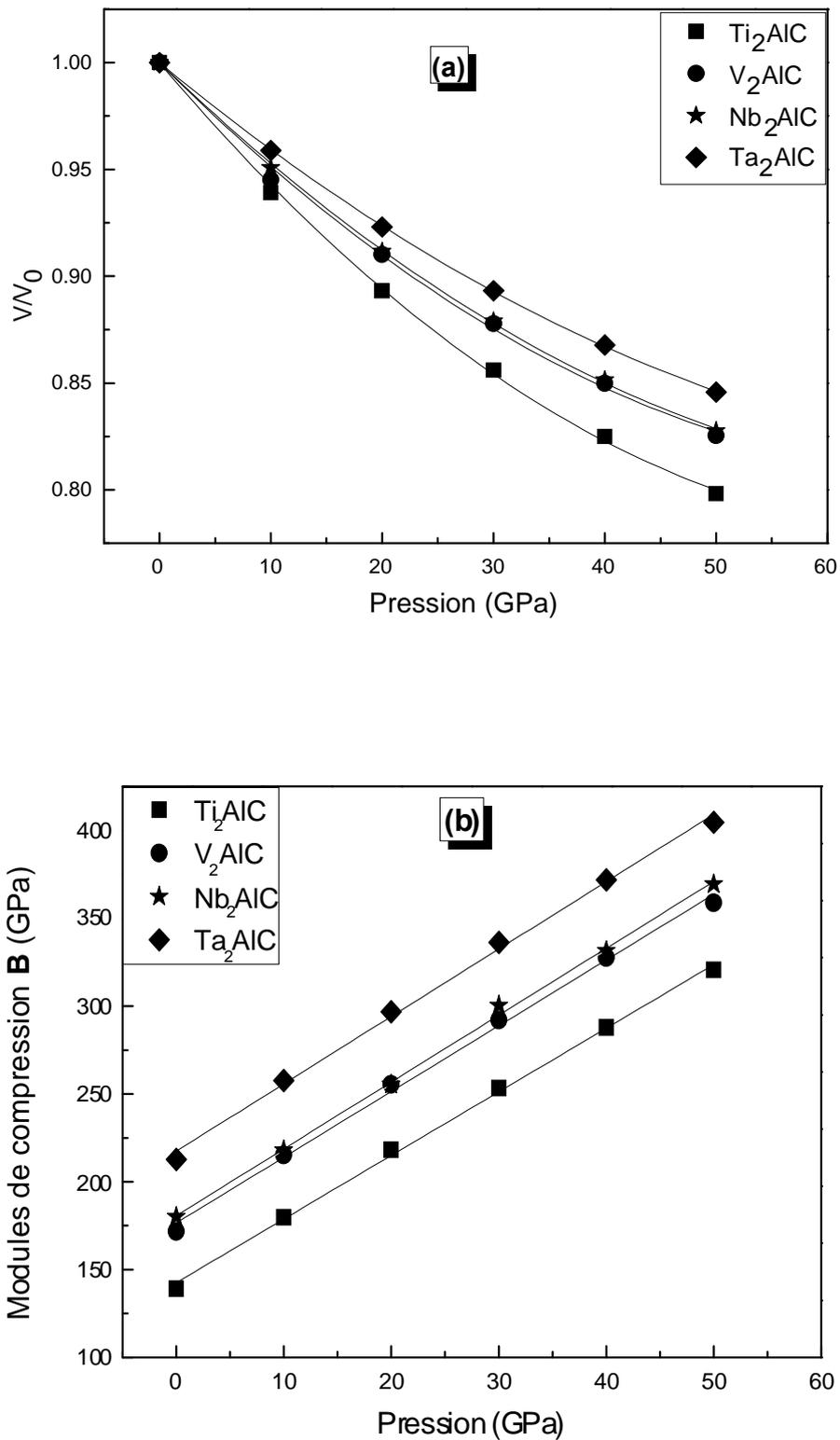


Figure (IV-28): Comparaison de (a) : la variation du volume (V/V_0), et (b) : les modules de compression pour les différentes phases M_2AlC ; $M=Ti, V, Nb$ et Ta .

Bibliographie :

- [1]: M. D. Segall, P. J. D Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, and M. C. Payne. *J. Phys : Condens. Matter.* **14.** 2717 (2002).
- [2]: S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, and M.C.Payne. *Z. Kristallogr.* **220.** 567. (2005).
- [3]: B. Manoun, R. P. Gulve, S. K. Saxena, S. Gupta, M. W. Barsoum, C. S. Zha. *Phys. Rev B.* **73.** 024110. (2006).
- [4]: J. Wang and Y. Zhou. *Phys. Rev B.* **69.** 214111. (2004).
- [5]: V. H. Nowotny. *Prog. Solid. State. Chem.* **2.** 27. (1970).
- [6]: Z. Sun, R. Ahuja, S. Li, and J. M. Schneider. *J. Appl. Phys. Lett.* **83.** 899. (2003).
- [7]: G. Hug, M. Jaouen and M. W. Barsoum. *Phys Rev B* **71.** 024105. (2005).
- [8]: J. F. Nye. *Propriétés physiques des matériaux.* Dunod. (1961).
- [9]: A. Ballato. *IEEE.* **43.** 885. (1996).
- [10]: N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. *Physique des solides.* EDP Science. 2002
- [11]: M. W. Barsoum. *Prog. Solid State. Chem.* **28.** 201. (2000).
- [12]: Y. Zhou and Z. Sun. *Phys. Rev B.* **61.** 12570. (2000).
- [13]: Z. Sun, D. Music, R. Ahuja, S. Li, and J. M. Schneider. *Phys. Rev B.* **70.** 92102. (2004).
- [14]: J. M. Schneider, Z. Sun, R. Mertens, F. Ustel, and R. Ahuja. *Solid State Comm.* **130.** 445. (2004).
- [15]: M. W. Barsoum, A. Crosseley, and S. Myhra. *J. Phys. Chem. Solid.* **63.** 2063. (2002).
- [16]: J. D. Hettinger, S. E. Lofland, P. Finkel, T. Meehan, J. Palma, K. Harrell, S. Gupta, T. El-Raghy, and M. W. Barsoum. *Phys. Rev B.* **72.** 115120. (2005).
- [17]: Z. Lin, M. Zhuo, Y. Zhou, M. Li, and J. Wang. *J. Am. Ceram. Soc.* **89.** 3765. (2006).
- [18]: Z. Sun, S. Li, R. Ahuja, and J. M. Schneider. *Solid. State. Comm.* **129.** 589. (2005).
- [19]: P. Ravindran, L. Fast, P. A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, O. Eriksson. *J. Appl. Phys.* **84.** 4891. (1998).
- [20]: F. Birch. *J. App. Phys.* **9.** 279. 1938.
- [21]: G. Hug. *Phys. Rev B.* **74.** 184113. (2006).
- [22]: R. Ouahes, B. Devallez. *Chimie Générale.* SNED- Alger. 1974.

Conclusion générale

Le comportement élastique des matériaux est d'un intérêt important sur la compréhension des autres propriétés physiques. Pour cela, nous avons choisi d'étudier les propriétés élastiques des phases M_2AlC ($M= Ti, V, Cr, Nb$ et Ta), ces dernières présentent des propriétés physiques intéressantes et constituent un domaine de recherche très vaste.

Dans cette étude, nous avons étudié l'effet du métal de transition M sur les propriétés élastiques des phases M_2AlC ($M= Ti, V, Cr, Nb$ et Ta), tout d'abord nous avons calculé les paramètres de maille et le volume d'équilibre pour chaque composé. Nos résultats présentent un bon accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles, l'erreur sur les valeurs de a et c est de l'ordre de 2 %, tandis qu'elle est autour de 1,2 % pour le volume. Nous avons constaté une corrélation entre les paramètres de maille et le rayon atomique des éléments M .

Le module de compression est calculé pour les différentes phases M_2AlC ($M= Ti, V, Cr, Nb$ et Ta), nos résultats présentent une sous-estimation d'environ 15% comparés avec des études expérimentales. Notre travail montre que la phase Ta_2AlC est la plus incompressible dans cette série et qu'à l'exception du Cr_2AlC le module de compression augmente avec le numéro atomique Z de l'élément M . Les modules d'élasticité de la structure d'équilibre sont calculés, nous avons constaté que les modules de compression unidirectionnelle C_{11} et C_{33} sont plus forts que les modules de cisaillement, le C_{11} est plus grand que le C_{33} sauf pour le cas du V_2AlC et que les deux modules de cisaillement C_{44} et C_{66} ont des valeurs très proches. Nous avons calculé le module de Young, le rapport de Poisson et la constante de Lamé, tous ces modules montrent le caractère anisotrope des propriétés élastiques des phases M_2AlC étudiées.

En plus, nous avons calculé les facteurs d'anisotropie en cisaillement A_G et en compression A_B . Ce dernier est très faible en comparaison avec le premier. A l'exception du V_2AlC l'anisotropie en cisaillement augmente avec Z , l'anisotropie en compression pour le Ti_2AlC et le V_2AlC est la plus élevée, alors que pour le Nb_2AlC et le Ta_2AlC elle est un peu faible.

Pour mieux comprendre le comportement des phases M_2AlC nous avons calculé la distribution de charge électronique dans le plan (110). Nos résultats montrent l'existence des trois types de liaisons : métalliques, covalentes et ioniques ; une forte liaison mixte (covalente ionique) entre le Carbone et le métal de transition M et une faible liaison métallique entre l'Aluminium et le métal de transition M , ce dernier résultat est en accord avec des études

Conclusion générale

montrant la dissociation de l'élément A (= Al) dans ces phases à haute température. Le calcul de la densité d'états totale et partielle nous a permis d'éclairer nos remarques sur la nature des liaisons et leurs origines, dans ce stade nous avons constaté une forte hybridation M_d-C_s et M_d-C_p et une faible hybridation M_d-Al_p qui devient un peu plus forte pour le Ta_2AlC .

La deuxième partie de notre travail consiste à étudier les propriétés élastiques des phases M_2AlC ($M= Ti, V, Nb$ et Ta) sous pression, nous avons calculé la variation des paramètres de maille et du volume jusqu'à une pression de l'ordre de 50 GPa, une simple comparaison de la variation des rapports (a/a_0) et (c/c_0) nous a permis de confirmer le caractère anisotrope des phases M_2AlC étudiées. La variation selon la direction c est plus importante que dans la direction a pour le Ti_2AlC , pour le V_2AlC on observe l'inverse, alors que pour le Nb_2AlC et le Ta_2AlC la variation selon les deux directions est équivalente pour de faibles pressions (jusqu'à 20 GPa), mais au dessus de 30 GPa la direction c devient plus résistante aux déformations. Ces résultats sont en accord avec l'expérimentale sauf le cas du V_2AlC .

La variation relative des volumes est en accord avec les résultats expérimentaux, de plus nous avons calculé les modules de compression en utilisant l'équation de Birch-Murnaghan et la variation relative des volumes (V/V_0) ; les valeurs tirées sont très proche des résultats expérimentaux, les modules d'élasticité C_{11} et C_{33} liés aux directions a et c sont plus forts que les modules de cisaillement C_{44} , C_{12} , C_{13} et C_{66} , ce dernier apparaît moins dépendant de la pression.

L'anisotropie en cisaillement augmente avec la pression, tandis que l'anisotropie en compression diminue en augmentant la pression sauf pour le cas du Ta_2AlC où l'augmentation est très faible.

L'objectif de ce travail était de contribuer à l'étude des phases MAX. Dans ce mémoire nous avons étudié l'effet de la substitution du métal de transition et l'effet de la pression sur les propriétés élastiques. Notre ambition dans la démarche de notre travail de recherche est d'examiner nos résultats à caractère prédictifs par des travaux expérimentaux, et faire le lien entre la théorie et l'expérience non seulement pour les phases M_2AlC ($M= Ti, V, Cr, Nb$ et Ta) mais pour d'autres phases qui apparaissent très intéressantes à étudier.

تتنتمي 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 التسعينيات. 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_2AlC ; ($M = Ti, V, Cr, Nb$ et Ta) ومعاملات المرونة الموافقة، كما قمنا بحساب الكثافة الإلكترونية في المستوي و كثافة الحالات (**DOS**) والتي مكنتنا من فهم الخصائص المميزة لهذه المركبات. في الجزء الثاني من هذا العمل قمنا بدراسة تأثير الضغط على نفس الخصائص المذكورة سابقاً. أهم النتائج التي حصلنا عليها هي تميز المركب Ta_2AlC بمعامل انضغاط ضعيف مقارنة مع السلسلة المدروسة، إضافة إلى خصائص الليونة المميزة. النتائج المحصل عليها تتطابق مع الأعمال النظرية و التجريبية المتوفرة.

Abstract

The family of ternary Carbide and/or Nitride (MAX phases) represent a 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 calculated the lattice parameters of Ti_2AlC , V_2AlC , Cr_2AlC , Nb_2AlC , and Ta_2AlC . We have also studied the dependence of elastic properties on the M elements, our results show that Ta_2AlC phase is the most incompressible among these studied phases. Based on the Partial Density of States (**PDOS**), and the charge density distribution of each compounds we demonstrating that the hybridized $C_p - M_d$ states dominate the bonding in these phases. Also we have studied the pressure effect on the lattice parameters and elastic properties. The gotten results are in good agreement with the available experimental and theoretical data.

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 calculé les paramètres de maille pour : Ti_2AlC , V_2AlC , Nb_2AlC , Cr_2AlC et Ta_2AlC , et nous avons étudié la dépendance des propriétés élastiques à l'élément M. Notre travail montre que la phase Ta_2AlC est la plus incompressible parmi la série étudiée. En se basant sur la densité d'états partielle et la distribution de charge pour chaque composé, nous avons démontré que les états hybridés $C_p - M_d$ dominant les liaisons dans ces phases. Aussi, nous avons étudié l'effet de la pression sur les paramètres de maille et les propriétés élastiques. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles.