

Table des Matières

Remerciement	4
Dédicaces	5
Tables des figures	6
Liste des tableaux	8
Liste des symboles	9
Introduction générale	11
Bibliographie	13
1 Concepts généraux sur les phases MAX	15
1.1 Historique	15
1.2 Structure	16
1.2.1 Éléments chimiques	16
1.2.2 Structure cristallographique	18
1.3 Structure électronique des phases MAX	21
1.4 Microstructure	21
1.5 Élaboration des phases MAX	24
1.5.1 Techniques d'élaboration	24
1.5.2 Pressage à chaud : HIP et HP	27

1.5.3	Techniques de dépôt	27
1.6	Propriétés des phases MAX	28
1.6.1	Les propriétés électroniques	28
1.6.2	La conductivité thermique	30
1.6.3	Les propriétés élastiques	30
1.6.4	Propriétés mécaniques des phases MAX	33
1.6.5	Dureté et tolérance à l'endommagement	35
Bibliographie		36
2	La théorie fonctionnelle de la densité (DFT)	39
2.1	Introduction	39
2.2	Équation de Schrödinger	40
2.3	Approximation de Born-Oppenheimer	41
2.4	Approximation des électrons libres (Hartree)	43
2.5	Approximation de Hartre-Fock	45
2.6	Théorie de la fonctionnelle de la densité	46
2.6.1	Théorème de Hohenberg et Kohn.	47
2.6.2	Équations de Kohn et Sham [KS]	49
2.6.3	Première approximation	50
2.6.4	Deuxième approximation	52
2.7	Les effets d'échanges et de corrélation électronique	55
2.7.1	La corrélation dynamique et la corrélation non dynamique	55
2.7.2	La corrélation non -dynamique	55
2.8	Approximation de la densité locale (LDA, LSDA)	56
2.9	Approximation des gradients généralisée (GGA)	58
Bibliographie		60

3	La méthode des ondes plane augmentées linéarisés (LAPW)	63
3.1	Introduction	63
3.2	Théorème de Bloch et bases d'ondes planes	66
3.2.1	La méthode onde planes	68
3.3	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	69
3.3.1	La méthode APW	69
3.3.2	Principe de la méthode LAPW	72
3.3.3	Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)	73
3.3.4	La méthode LAPW + LO	74
3.3.5	La méthode APW + lo	75
3.4	Le concept de la méthode FP-LAPW	76
3.5	La structure du calcul	77
	Bibliographie	79
4	Etude des phases MAX de type M_2PbC avec (M= Ti, Zr et Hf) :Résultants et discussions	82
4.1	Détails de calcul	82
4.2	Propriétés structurales	83
4.3	Le parametre interne z_M	87
4.4	Les propriétés électroniques	90
4.4.1	Structure de bande	90
4.4.2	La densité d'états	93
4.4.3	La densité de charge	96
4.5	Propriétés élastiques	98
	Bibliographie	109
	Conclusion générale	112

Remerciement

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de physique théorique de l'Université de Tlemcen.

Je remercie avant tout, DIEU le tout puissant de nous avoir donné la force d'atteindre notre but.

Je tiens à remercier Dr A.E.MERAD, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen de m'avoir encadré et proposé un sujet aussi passionnant et intéressant.

Je tiens à remercier Mr. le Professeur BENOUAZ Tayeb Directeur du Laboratoire de Physique Electronique et Modélisation pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury.

J'exprime ma vive reconnaissance à M^r M.B.KANOUN Maître de conférences à l'université de Namur de Belgique et à M^r B.LASRI Maître de conférences à l'université de Saida d'avoir accepté d'examiner ce travail et me faire l'honneur de participer au jury.

J'exprime aussi de chaleureux remerciements à Monsieur MALLAL Tayeb pour ses conseils avisés, ainsi que la patience et le soutien constant au long de ce travail.

je remercie Mr A.CHIKHAOUI enseignant à l'université de Tlemcen. Ainsi qu'à tous les membres du Laboratoire de Physique Electronique et Modélisation et Laboratoire de Physique Théorique.

Dans un cadre plus personnel, J'adresse un merci particulier à ma famille. Ainsi je remercie tous ceux ou celles qui ont contribué de près ou de loin à la finalisation de cette thèse

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail:

A mes très chers parents.

A mes très chers grands parents.

A ma chère sœur chahrazed.

A mon beau frère Mourad.

A tous ceux qui je porte dans mon cœur: Assia, Abdelkader, Imane

.....

YAMINA

Tables des figures

Figure (1.1) :	Localisation dans le tableau périodique des éléments constitutifs des phases MAX et liste des différentes phases thermodynamiquement stables	16
Figure (1.2) :	Les trois mailles élémentaires des trois structures des phases MAX : (a) structure 211, (b) structure 312, et (c) structure 413	18
Figure (1.3) :	Image METHR de Ti_3SiC_2	19
Figure (1.4) :	a) plans (1120) de Ti_3SiC_2 . b) remplacement des atomes Si par C et rotation supprimant le maillage c) structure finale: plans (110) de TiC	20
Figure (1.5) :	La structure générale d'une céramique	22
Figure (1.6) :	Le principe de frittage en phase solide	25
Figure (1.7) :	Courbe contrainte-déformation typique d'un matériau ductile	28
Figure (1.9) :	résistivité électrique de quelques phases MAX en fonction de T	30
Figure (1.10):	Courbes déformation-contrainte de Ti_3SiC_2 à différentes températures	32
Figure.(2.1) :	L'évolution de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) de 1985 jusqu'à 2005	38
Figure (2.2) :	Mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer	40
Figure (2.3) :	Premier théorème de Hohenberg et Kohn	46
Figure (2.4) :	A. Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle	49
Figure (2.4) :	B. Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel	49
Figure (2.5) :	Cycle autocohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	52
Figure (3.1) :	Taux d'études ab initio dans la revue "Physical Review"	61
Figure (3.2) :	Visualisation Schématique des principaux choix d'implémentation dans la DFT	62

Figure (3.3) :	Partition de l'espace selon la méthode APW	67
Figure (3.4) :	Différents programmes de WIEN2K	75
Figure (4.1) :	La structure de l'état fondamental: a) Ti_2PbC , b) Zr_2PbC et c) Hf_2PbC	81
Figure (4.2) :	La variation de l'énergie totale en fonction du V des trois phases MAX	82
Figure (4.3) :	Le paramètre interne z_M	84
Figure (4.4) :	La densités totales du trois phases MAX	90
Figure (4.5) :	La densités totales et partielles du trois phases MAX	92
Figure (4.6) :	La densité de charge a) Ti_2PbC , b) Zr_2PbC et c) Hf_2PbC	92
Figure (4.7) :	La structure de bande de a) Ti_2PbC , b) Zr_2PbC , c) Hf_2PbC	93
Figure (4.8) :	Le changement de l'énergie totale en fonction de la contrainte pour les cinq déformations de Ti_2PbC	102
Figure (4.9) :	Le changement de l'énergie totale en fonction de la contrainte pour les cinq les cinq déformations de Zr_2PbC	103
Figure (4.10) :	Le changement de l'énergie totale en fonction de la contrainte pour les cinq les cinq déformations de Hf_2PbC	104

Liste des tableaux

Tableau (1.1): La résistivité et la conductivité électrique de quelques composés binaires et ternaires	31
Tableau (4.1): Les paramètres d'optimisation par l'approximation GGA-wc	83
Tableau (4.2): Les matrices de déformation et les relations élastiques de rigidités pour hexagonal	100
Tableau (4.3): Les valeurs des constantes élastiques des trois phases MAX	105
Tableau (4.3): Le module de cisaillement, le module de Young, le rapport de Poisson	107

Liste des symboles

METHR	Microscopie électronique haute résolution
HIP	Pression isostatique à haute température
CVD	Chemical Vapour Deposition
PVD	Physical Vapor Deposition
T_f	Température de frittage
DFT	La théorie de la fonctionnelle de la densité.
KS	Kohn et Sham.
Exc	Energie d'échange et de corrélation
R_{mt}	Le rayon de Muffin - Tin
LDA	Approximation de la densité locale.
GGA	Approximation de gradient généralisée
LSDA	Approximation de la densité de spin locale
APW	Ondes planes augmentées
LAPW	Ondes planes augmentées linéarisées.
APW + lo	Ondes planes augmentées plus les orbitales locales
FP- LAPW	Onde plane augmentés linéarisée à potentiel complet
MP	Moller-plesset
LCAO	Combinaison linéaire d'orbitales atomiques
OPW	Ondes planes orthogonalisées
KKR	Korringa, Kohn et Rostoker
LO	Orbitales locales
DOS	La densité d'état
DOST	La densité d'état totale
DOSP	La densité d'état partielle

Introduction générale

Introduction générale

La physique vise l'étude des phénomènes au sens large et la modélisation en vue de la prédiction de leur comportement, ce nom pas pour établir un modèle 'réel' de la nature mais un modèle compréhensible par l'homme et qui soit en accord avec ce que ses sens et ses instruments de mesure lui permettent de percevoir, en ce sens, tant qu'il restera des hommes n'ayant pas compris la physique, elle n'aura pas achevé son rôle, c'est pourquoi la vulgarisation se doit d'avoir une place cruciale dans le développement de cette science tout particulièrement.

Or, dans tous les domaines de la physique, celui de la matière condensée est sans doute le moins facilement vulgarisable. Il fait intervenir des connaissances en physique quantique, statistique, cristallographie, nécessite des calculs et des représentations dans l'espace réciproque, met en jeu des bandes d'énergie, des phénomènes de modification de structure de bande d'énergie, des phénomènes de modification de structure de bande et de transport électronique, ces notions ne sont pas familières au grand public, et pourtant cette physique a enfanté au cours du XXe siècle des technologies utilisées dans la vie de tous les jours [1].

En effet, la compréhension de cette physique prend une place cruciale dans le développement des phases H ou Hagg [2]. Histoire de ces matériaux commence en Autriche à Vienne dans les années 60, période pendant laquelle le groupe du Professeur Nowotny [3] étudiait la synthèse de carbures et nitrures ternaires, ont découvert de plus d'une centaine de nouveaux matériaux. Parmi celles-ci, environ une trentaine a nommé les phases H ou Hagg [2]. La composition chimique de ce dernier est $M_{n+1}AX_n$ où M est un métal de transition, A est élément du groupe A (principalement IIIA et IV A) et X est C ou N, ce qui conduit à leur nom actuel « les phases MAX » .

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, pour les propriétés thermiques, élastiques, chimiques et électriques, ils ont de nombreux points communs avec les carbures ou nitrures correspondants : leur

module de Young est élevé et ce sont de bons conducteurs électriques et thermiques, cependant, mécaniquement, ils en sont extrêmement différents : Ils sont usinables, ont des valeurs de dureté plus faibles, résistent aux chocs thermiques et ont une étonnante résistance à la présence de défauts.

L'objectif de notre travail consiste à étudier les propriétés structurales, électroniques et élastiques du Ti_2PbC , Zr_2PbC et Hf_2PbC que sont inscrits dans le cadre des phases MAX:

Ce mémoire est organisé selon quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la présentation des phases MAX, plus particulièrement, nous avons présentés leurs structures et leurs différentes propriétés physiques et mécaniques.

Dans le deuxième chapitre nous avons énoncés quelques rappels sur la théorie fonctionnelle de densité, avec les deux fameuses approximations.

1. L'approximation de la densité locale (LDA) définie par Perdew et Wang [4].
2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) formulée par Perdew-Burke-Ernzerhof[5].

En suite, dans le troisième chapitre nous avons décrit les méthodes de calcul utilisées dans notre travail: La Méthode des Ondes Planes Augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).

Le dernier chapitre est consacré à la présentation et la discussion des résultats de notre étude et enfin nous avons achevés notre travail par une conclusion et les perspectives future des matériaux étudiés.

Bibliographie

- [1] Graphite et nanotubes de carbone : Introduction aux méthodes de calcul de structure de bandes électroniques. Yvelin GIRET, Pierre HIREL. (2003-2004).
- [2] G. Hägg, Z. Physikal. Chem. B 12, 33–56 (1931).
- [3] H. Nowotny, “Strukturchemie einiger Verbindungen der Übergangsmetalle mit den Elementen C, Si, Ge, Sn”, Prog. Solid State Chem. 2, 27 (1970).
- [4] J.P. Perdew and Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992)
- [5] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).

Chapitre I

Chapitre 1

Concepts généraux sur les phases

MAX

1.1 Historique

Historiquement, Depuis ces cinquante dernières années les carbures et nitrures sont connu un intérêt croissant dans de nombreuses recherches, dans les années 60, Nowotny publia le article de revue [1] concerne ce type de matériaux, parmi celle-ci, plus d'une trentaine font parties des phases dites de Hagg [2] ou phases H, ces phases ont une structure hexagonale, ce sont des composés lamellaires constitués d'unités $M_{n+1}X_n$ (où M est un métal de transition et X est C ou N) séparées par des plans purs d'un élément du groupe A (principalement IIIA et IV A), c'est à dire que leur formule chimique est $M_{n+1}AX_n$, cette composition chimique du ces matériaux vas transférer leur nom aux phases MAX.

En 1967, Nowotny [3] et son groupe découvrirent le Ti_3SiC_2 et le Ti_3AlC_2 , ces deux matériaux étant reliés structurellement aux phases H puisque formés d'une alternance de plan pur de A et d'unités M_3X_2 .

En 1972 Nick et coll [4] montrèrent que Ti_3SiC_2 était un matériau atypique.

En 1993, Pampuch et coll [5] parvinrent à synthétiser le Ti_3SiC_2 ayant une pureté de l'ordre de 80- 90% en volume, ils purent alors montrer que Ti_3SiC_2 était plutôt rigide

avec des valeurs du module de Young et de module de cisaillement de 326 et 135 GPa respectivement et que par ailleurs ce matériau était usinable, ils confirmèrent aussi la faible dureté de Ti_3SiC_2 .

Le regain d'intérêt pour ces matériaux date de 1996, époque à laquelle l'équipe animée par le Professeur M.W.Barsoum de l'Université de Drexel à Philadelphie (USA) entama un ambitieux programme d'étude sur les conditions de synthèse par pression isostatique à haute température (HIP) de phases MAX de haute pureté sous forme massive. Les réels progrès alors obtenus permirent l'accès à la connaissance des propriétés intrinsèques de ce type de matériaux. Ainsi ce groupe a pu montrer par exemple que contrairement à Nowotny et coll qui prétendaient que Ti_3SiC_2 ne fondait pas mais se dissociait à $1700^\circ C$ en TiC et en liquide, le Ti_3SiC_2 était stable sous atmosphère inerte jusqu'à $1700^\circ C$. Ils informèrent également un résultat erroné, qui tempéra pendant longtemps l'intérêt porté à Ti_3SiC_2 , qui était la soit disant faible résistance à l'oxydation de ce dernier au dessus de $1200^\circ C$. Barsoum et coll réussirent également à synthétiser la phase 413 connue sous forme massive Ti_4AlN_3 [6].

1.2 Structure

1.2.1 Éléments chimiques

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

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

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

X : l'azote ou le carbone.

L'indice n varie de 1 à 3, et les structures M_2AX , M_3AX_2 et M_4AX_3 correspondantes sont nommées respectivement 211, 312 et 413. La figure (1.1) montre les différents éléments utilisés et donne la liste des phases thermodynamiquement stables [7].

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Rt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Uuu	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

211					
Ti ₂ AlC	Ti ₂ AlN	Hf ₂ PbC	Cr ₂ GaC	V ₂ AsC	Ti ₂ InN
Nb ₂ AlC	(Nb,Ti) ₂ AlC	Ti ₂ AlN _{0.5} C _{0.5}	Nb ₂ GaC	Nb ₂ AsC	Zr ₂ InN
Ti ₂ GeC	Cr ₂ AlC	Zr ₂ SC	Mo ₂ GaC	Ti ₂ CdC	Hf ₂ InN
Zr ₂ SnC	Ta ₂ AlC	Ti ₂ SC	Ta ₂ GaC	Sc ₂ InC	Hf ₂ SnN
Hf ₂ SnC	V ₂ AlC	Nb ₂ SC	Ti ₂ GaN	Ti ₂ InC	Ti ₂ TiC
Ti ₂ SnC	V ₂ PC	Hf ₂ SC	Cr ₂ GaN	Zr ₂ InC	Zr ₂ TiC
Nb ₂ SnC	Nb ₂ PC	Ti ₂ GaC	V ₂ GaN	Nb ₂ InC	Hf ₂ TiC
Zr ₂ PbC	Ti ₂ PbC	V ₂ GaC	V ₂ GeC	Hf ₂ InC	Zr ₂ TiC
312					
Ti ₃ AlC ₂	Ti ₃ GeC ₂	Ti ₃ SiC ₂			
413					
Ti ₄ AlN ₃	Ti ₄ SiC ₃				

Figure (1.1) : Localisation dans le tableau périodique des éléments constitutifs des phases MAX et liste des différentes phases thermodynamiquement stables [1].

1.2.2 Structure cristallographique

Les phases MAX ont une structure hexagonale et sont décrites par le groupe d'espace $D_{6h}^4-P6_2/mmc$. La figure (1.2) présente les différentes mailles élémentaires selon la valeur de n , dans chaque cas, nous avons alternance de couches pures de l'élément M séparées par des couches de l'élément A, les atomes X remplissant les sites octaédriques entre les couches M, la différence entre ces trois groupes réside uniquement sur le nombre de couches M, dans le cas du groupe 211 (par exemple : Ti_2PbC , Zr_2PbC , Hf_2PbC) nous avons deux couches de l'élément M, trois pour le groupe 312 et quatre pour le groupe 413, cependant, dans tous les cas, l'atome X occupe les sites octaédriques formés par les atomes M, les éléments A se situent au centre de prismes trigonaux qui forment des sites de volume plus grand que celui des sites octaédriques et ils sont donc à même d'accueillir des atomes A plus gros, les octaèdres M_6X sont identiques à ceux trouvés dans les structures cubiques de type NaCl [6].

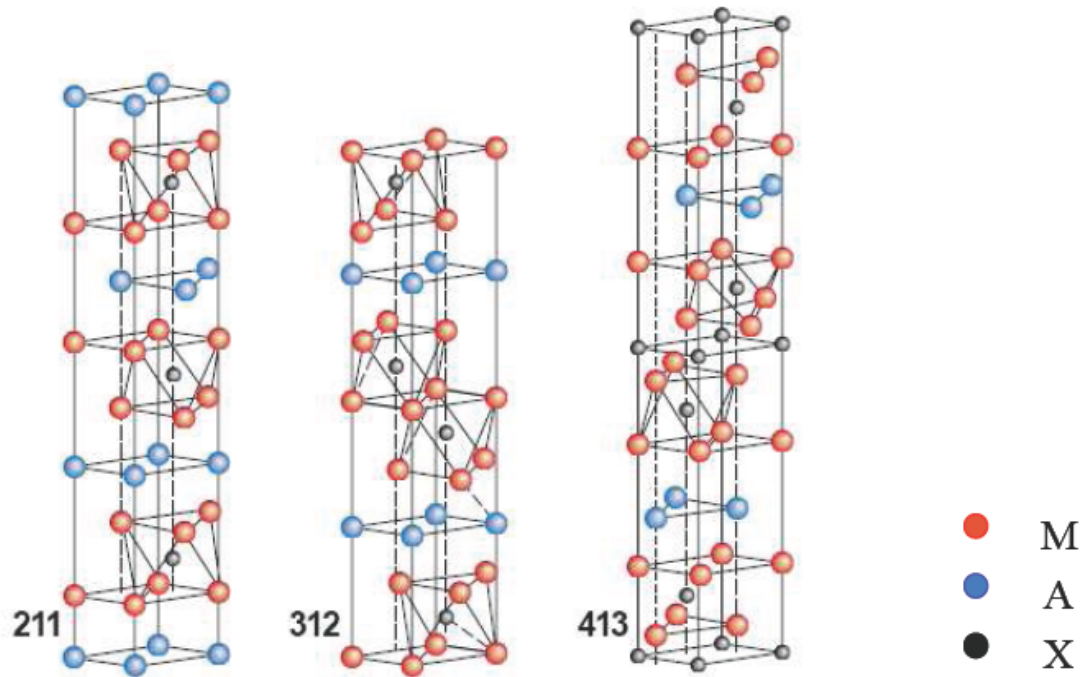


Figure (1.2) : Les trois mailles élémentaires des trois structures des phases MAX : (a) structure 211,(b) structure 312 et (c) structure 413 [1].

Cette structure particulière fait que les phases MAX peuvent être qualifiées comme étant des matériaux nanolamellaires ce qui est clairement mis en évidence sur les images de microscopie électronique haute résolution (METHR), à titre d'exemple on observe nettement sur la figure (1.3) un contraste chimique montrant l'alternance des unités Ti_3C_2 et des plans purs de silicium caractéristiques de la structure 312 de Ti_3SiC_2 .

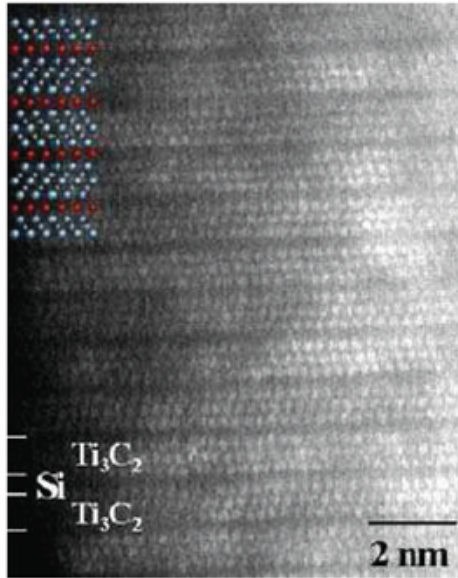


Figure (1.3) : Image METHR de Ti_3SiC_2 [8].

Sur beaucoup de points il existe une ressemblance étroite, tant du point de vue structural que des propriétés, entre la phase $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ et le composé binaire stoechiométrique M_{n+1}X_n auquel elle s'apparente, il est important ici de rappeler leurs similarités structurales, ainsi, Barsoum [9] a illustré la transformation de Ti_3SiC_2 en TiC par un processus comprenant trois étapes représenté schématiquement sur la figure (1.4), (a) on remplace tout d'abord les atomes de silicium par des atomes de carbone, il en résulte une structure de type NaCl fortement maclée où les plans précédemment occupés par les atomes de silicium sont maintenant des plans miroir, (b) on supprime ensuite le maillage entre unités Ti_3C_2 adjacentes par une rotation autour d'un axe perpendiculaire à l'axe c , (c) on obtient ainsi un plan (110) de TiC , dans le cas de Ti_3SiC_2 à cette transformation est associée une diminution de 15% en volume de la maille, cette transformation est l'un des modes préférentiels selon lequel Ti_3SiC_2 réagit et se décompose.

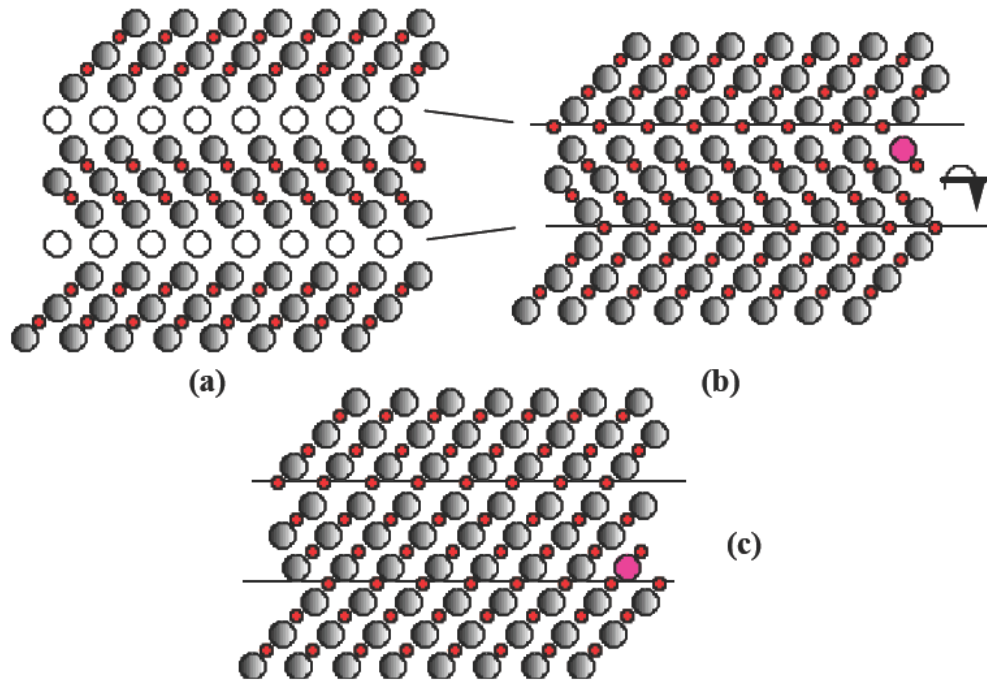


Figure (1.4) : a) plan (1120) de Ti_3SiC_2 , b) remplacement des atomes Si par C et rotation supprimant le maillage, c) structure finale plans (110) de MC.

1.3 Structure électronique des phases MAX

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

1.4 Microstructure

La structure générale d'une céramique est schématisée sur la figure (1.5), elle peut être composée de grains d'une même phase ou de phases différentes, séparés par des joints de grains, des défauts, liés aux procédés d'élaboration, peuvent également être présents et fragiliser la structure, ces défauts sont soit des porosités résiduelles après frittage, soit des

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

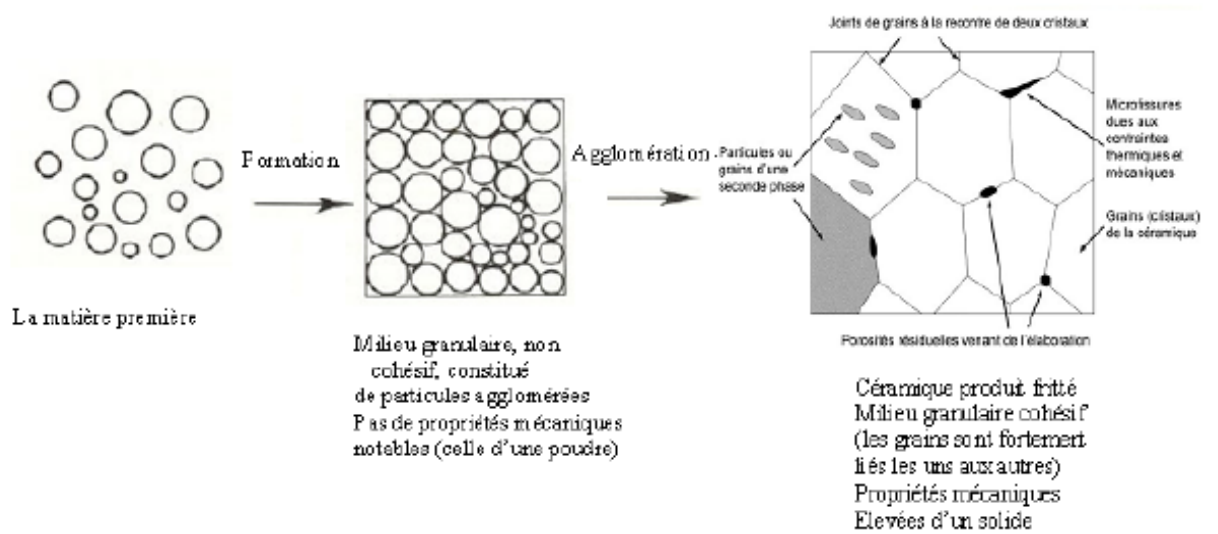


Figure (1.5) : La structure générale d'une céramique.

1.5 Élaboration des phases MAX

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

1.5.1 Techniques d'élaboration

Contrairement aux métaux et aux polymères qui peuvent être moulés, forgés ou usinés, les céramiques sont en général difficiles à mettre en forme, seul le verre peut être fondu, ayant une température de fusion relativement faible, les matériaux comme l'argile peuvent également être facilement travaillés après un ajout d'eau qui les rend malléables. Cependant, étant donné leur caractère réfractaire et leur grande fragilité, la plupart des céramiques techniques ne sont pas facilement mises en forme, cette étape se fait donc en même temps que la synthèse du matériau dense, basée sur le principe de frittage. Ce principe consiste en l'utilisation de poudres de base concassées, mélangées, puis pressées dans la forme désirée et cuites selon différents procédés jusqu'à obtenir la pièce finale, des techniques de projection peuvent également être utilisées pour obtenir des dépôts de ces matériaux, cette partie présente succinctement un certain nombre de ces procédés [10].

Le frittage naturel

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

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

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

- *Le frittage réactif* : Deux ou plusieurs constituants réagissent ensemble lors du frittage, la densification se faisant par la précipitation du nouveau composé, le principe du frittage est l'utilisation de l'énergie de surface disponible lorsque le matériau est sous forme de poudre afin d'obtenir une structure dense, dans ce cas deux phénomènes entrent en compétition pour minimiser l'énergie du système en minimisant cette énergie de surface, un phénomène d'augmentation de la taille des particules de la poudre préalablement compactée les tailles des grains et des pores augmentent alors ensemble dans la structure, et un phénomène de création et extension de joints de grains, suivi d'un grossissement des grains qui permettent à la structure de se densifier c'est le frittage [11], il est important de bien maîtriser les données du procédé comme le temps, la température et la taille initiale des particules, les raisons de l'apparition de l'un ou de l'autre des phénomènes ne sont pas encore totalement maîtrisées à l'heure actuelle, une étude expérimentale basée sur quelques remarques fondamentales est donc nécessaire pour tout nouveau matériau, d'un point de vue pratique, après compaction de la poudre par pressage à froid, on place le système dans un four à la température de frittage usuellement autour de $\frac{2}{3}T_f$, avec T_f est la température de fusion dans le cas d'un frittage en phase solide, les particules de la poudre se soudent entre elles par la création de petits cols qui s'élargissent peu à peu, comme schématisé sur la figure (1.6), cette technique laisse tout de même entre les grains des porosités résiduelles, dont la taille est directement liée à celle de la poudre de départ. Le frittage en phase liquide permet de diminuer sensiblement cette porosité, en favorisant le rapprochement des particules car il permet d'éviter une croissance excessive des grains grâce à sa plus grande rapidité, cependant il nécessite l'ajout d'une petite quantité d'autres composés pour constituer la phase liquide liante pendant le processus,

est donc proscrit pour l'étude d'un matériau pur [10].

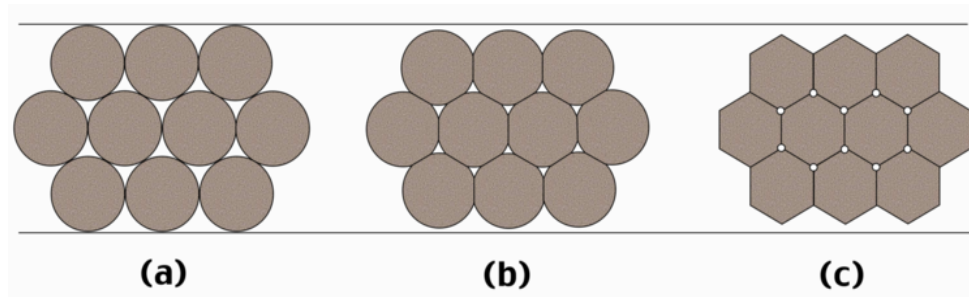


Figure (1.6) : Le principe de frittage en phase solide.

Les étapes du procédé sont donc les suivantes :

1. Obtention de la poudre initiale par un procédé adéquat, ou mélange des poudres de base dans le cas d'un frittage réactif.
2. Compaction de cette poudre afin de lui donner la forme finale de la pièce (en tenant compte du retrait).
3. Mise à la température de frittage dans un four, en général sous atmosphère contrôlée pendant le temps de frittage.

Plus la poudre sera fine ($<1\mu\text{ m}$), plus l'énergie de surface sera importante et moins les porosités seront grandes, l'obtention d'une poudre de grande qualité est donc primordiale, la poudre de base peut avoir la composition de la céramique finale ou bien être constituée du mélange stœchiométrique des différents éléments, comme dans le cas du frittage réactif, dans ce cas, la création du matériau sa densification et sa mise en forme se font simultanément, si la poudre de base a la composition finale de la céramique, elle doit être obtenue par un autre procédé, les poudres de carbure et de nitrure de silicium sont par exemple obtenues par réaction du silicium sur le carbone et l'azote respectivement, la poudre d'alumine est fabriquée à partir de son composé hydraté, la bauxite, extraite du gisement, puis concassée, chauffée et tamisée afin d'obtenir la poudre finale [10].

1.5.2 Pressage à chaud : HIP et HP

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

1.5.3 Techniques de dépôt

Dépôts CVD (Chemical Vapour Deposition)

Le procédé CVD consiste à réaliser un dépôt à l'aide de composés volatils du revêtement à former, la réaction chimique des composés au niveau de la surface à revêtir génère le produit solide, cette réaction chimique nécessite un apport de chaleur du substrat qui peut être chauffé par effet joule, induction radiation thermique, ou laser.

Dépôts par PLD (Pulsed Laser Deposition)

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

la cible sous l'action du laser qui évite une discrimination des différents éléments par leurs différentes températures d'évaporation.[10].

1.6 Propriétés des phases MAX

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

1.6.1 Les propriétés électroniques

Conduction électrique des phases MAX

Les céramiques MAX sont de bons conducteurs électriques : Leurs conductivités électriques se situent dans la gamme entre $0.37 \cdot 10^6 (\Omega.m)^{-1}$ et $14.3 \cdot 10^6 (\Omega.m)^{-1}$ correspondant à des valeurs de résistivité ρ entre $0.07 \cdot 10^{-6} \Omega.m$ et $2.7 \cdot 10^{-6} \Omega.m$ ce qui les place dans le domaine de la conduction métallique, comme dans le cas des métaux, leur conductivité augmente linéairement avec la diminution de la température et les résistivités décroissent linéairement lorsque la température décroît [9] (voir la figure (1.7)) et leur comportement peut être décrit par la relation :

$$\rho(T) = \rho_{300}[1 + \alpha(T - 300)] \quad \text{pour } T > 100K$$

Où α est le coefficient de température de la résistivité.

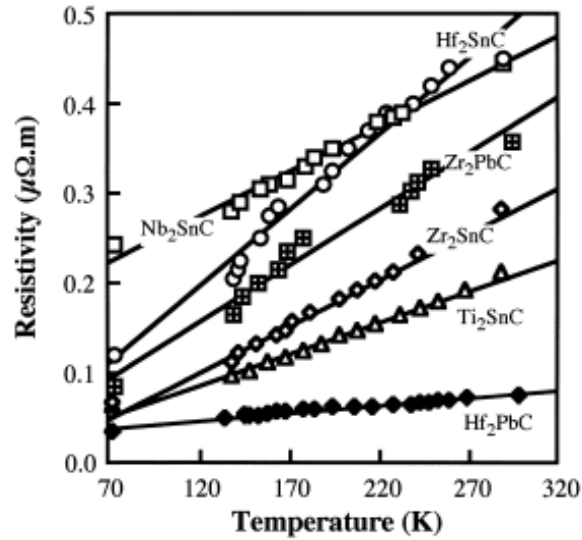


Figure (1.7) : résistivité électrique de quelques phases MAX en fonction de la température [12].

Les résistivités des quelques phases MAX sont représentées en fonction de la température dans la figure (1.7), elles sont indiquées que la conductivité électrique de Hf₂SnC s'étend au minimum $2.2 \cdot 10^6 \text{ } (\Omega\text{m})^{-1}$ et celle de Hf₂PbC s'étend au maximum $13.4 \cdot 10^6 \text{ } (\Omega\text{m})^{-1}$ et les autres tombent dans l'intervalle de $2.2 \cdot 10^6 \text{ } (\Omega\text{m})^{-1}$ jusqu'à $13.4 \cdot 10^6 \text{ } (\Omega\text{m})^{-1}$. Ainsi, on constate que électriquement, les phases MAX partagent presque les mêmes avantages que l'élément binaire MX correspondant (Voir le tableau (1.1)). On peut noter aussi que la conductivité de Hf₂PbC est comparable à celle de l'aluminium ($\sigma_{Hf_2PbC} = \frac{1}{3}\sigma_{Al}$) et sensiblement plus haut que le Pb et Sn (voir le tableau (1.1)).

Composés	La résistivité électrique $\rho(\mu\Omega m)$	La conductivité électrique $\rho(\mu\Omega m)$
Ti ₂ SnC	0.22	4.54
Zr ₂ SnC	0.28	3.57
Nb ₂ SnC	0.45	2.22
Hf ₂ SnC	0.45	2.22
Zr ₂ PbC	0.36	2.77
Hf ₂ PbC	0.075	13.33
Ti ₃ SiC ₂	0.22	4.54
TiC	0.4-0.59	2.5-1.69
ZrC	0.34-0.59	2.94-1.78
NbC	0.56	1.78
HfC	0.45-0.37	2.22-2.70
Sn	0.1	10
Pb	0.2	5

Tableau (1.1): La résistivité et la conductivité électrique de quelques composés binaires et ternaires [12].

1.6.2 La conductivité thermique

Les phases MAX possède une excellente conductivité thermique, leur conductivité thermique k se situe autour de $30\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$, cette valeur est comparable à celle du nitrure de silicium ($k_{Si_3N_4} = 25\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) ou de l'alumine ($k_{Al_2O_3} = 32\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) [13].

1.6.3 Les propriétés élastiques

Soumis à une contrainte, un cristal se déforme de manière linéaire par rapport à cette contrainte pourvu que la déformation engendrée soit faible, lorsque la contrainte est supprimée, le matériau revient dans son état standard de manière réversible, ce com-

portement observé pour tous les matériaux est dit élastique, si la déformation dépasse un certain seuil, deux comportements sont observés [14] :

Matériaux fragiles: Le matériau rompt avant d'avoir quitté le régime élastique, la rupture dite fragile est caractérisée par l'absence de déformation plastique macroscopique et donc par la propagation très rapide des fissures avec faible consommation d'énergie, la rupture est bien nette, elle suit des plans cristallographiques, on parle de rupture par clivage (exemple: Verres, céramiques et à basse température les métaux cubiques centrés ou certains polymères).

Matériaux ductiles: Au-delà du régime élastique (marqué par la limite d'élasticité ou yield strength) apparaît le régime plastique, voir figure (1.8), le matériau commence à se déformer de manière irréversible, ceci se produit par un glissement des plans atomiques les uns sur les autres, ce glissement de plans atomiques se fait grâce au déplacement de défauts linéaires appelés dislocations, de la limite d'élasticité à la contrainte ultime (ultimate strength), on observe un régime de durcissement par déformation plastique aussi appelé écrouissage (strength hardening) [15].

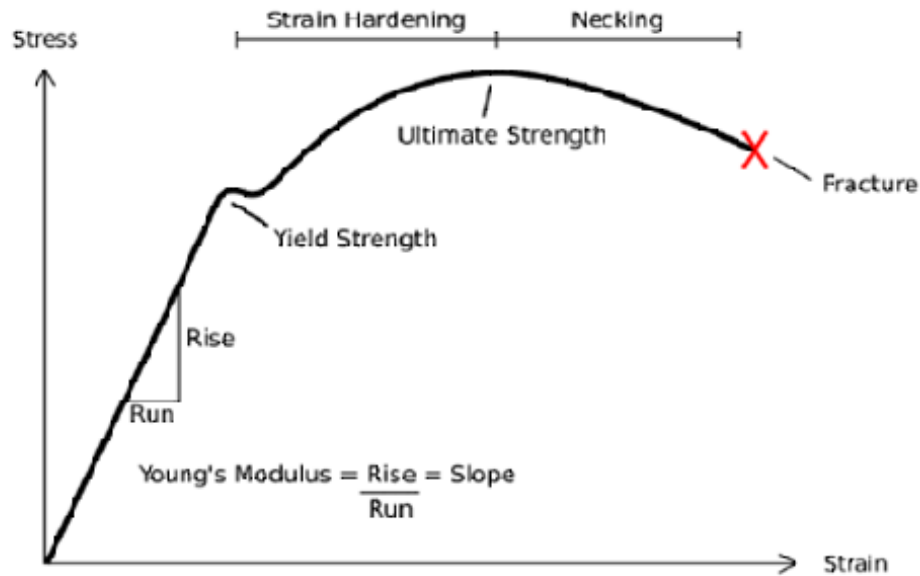


Figure (1.8) : Courbe contrainte-déformation typique d'un matériau ductile.

ce durcissement est dû aux mouvements des dislocations atomiques, enfin au-delà de la contrainte ultime, un étranglement se forme (necking) puis le matériau rompt, la limite d'élasticité d'un matériau dépend de plusieurs facteurs dont les principaux sont :

- Les forces de cohésion interatomique: Plus les liaisons entre atomes sont importantes, plus il est difficile de les déplacer donc plus la limite d'élasticité est élevée.
- La structure cristalline : Les glissements - les déplacements des dislocations se font plus facilement sur les plans atomiques ayant une forte densité, les cristaux ayant le plus de possibilités de glissements sont les cristaux de structure cubique à face centrée, de fait, les matériaux les plus ductiles or plomb, aluminium, cuivre sont cubiques à face centrée.
- Les atomes étrangers bloquent les dislocations, les métaux purs sont plus ductiles que les métaux alliés.

- Les dislocations sont bloquées par les joints de grain, plus il y a de joints de grain, donc plus les cristallites sont petits, plus la limite d'élasticité est élevée.
- Les dislocations se bloquent entre elles, plus le matériau contient de dislocations, plus la limite d'élasticité est élevée (écrouissage). Ces facteurs dépendent entre autres de la température donc la limite élastique dépend elle aussi de la température .

L'élasticité d'un matériau interprété par une grandeur physique appelée le module élastique, ce module mesure de la rigidité d'un matériel, les solide qui sont soumis aux petites déformations sont décrit par la loi de Hooke

$$\sigma = Y \varepsilon$$

où Y est de Young et ε est la contrainte éprouvée par le matériel.

Les phases MAX sont élastiquement rigide sont caractérisé par un module de Young autour de 300 GPa, les structure 211, comportant moins de liaisons M-X que les autres sont un peu moins rigides que les composés 312. $E(\text{Ti}_2\text{SnC})=275.4$ GPa [16], $E(\text{Zr}_2\text{SnC})=252.1$ GPa [16] et $E(\text{Ti}_3\text{SiC}_2) = 320$ GPa. De la même manière les modules de compression B de toutes les structures des phases MAX sont compris entre 120 GPa et 200 GPa (par exemple B ($\text{Ti}_2\text{SnC} = 159$ GPa, $\text{Zr}_2\text{SnC} = 149$ GPa) [16].

Les coefficients de Poisson de tous ces matériaux est proche 0.2, bien que les températures de Debye des phases MAX soient relativement élevées et comparables à celles des céramiques plutôt qu'à celles des métaux.

1.6.4 Propriétés mécaniques des phases MAX

Les propriétés mécaniques des céramiques dépendent des matières premières employées et des méthodes de fabrications qui fixent les microstructures finales et déterminent la répartition des différentes phases en présence, puisque les phases MAX sont considérés comme des céramiques alors elles sont dépend de la taille des grains, le sujet des phases MAX est nouveau, alors la majorité des études a été effectuée sur le composé Ti_3SiC_2 .

Comportement en compression et en traction

Les courbes *déformation – contrainte* typiques du Ti_3SiC_2 à grains fins sont présentées sur la figure (1.12) [9].

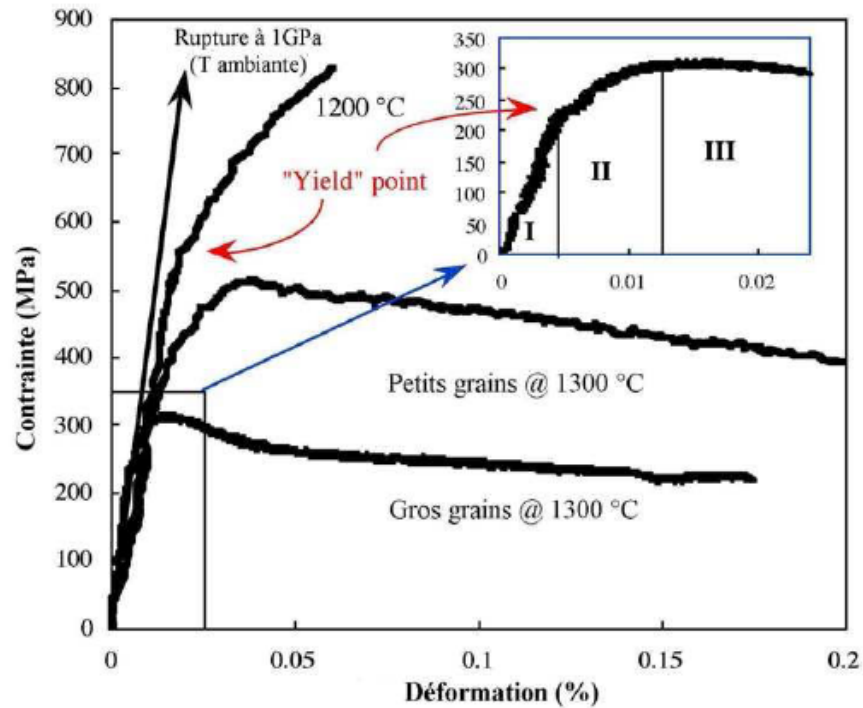


Figure (1.9) : Courbes déformation-contrainte de Ti_3SiC_2 à différentes températures.

A température ambiante, pour une vitesse de déformation de $5.10^{-3}\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$, la rupture est de type fragile, la contrainte à la rupture est fonction de la taille de grains, pour les microstructures à petits grains elle a lieu pour environ 1GPa et pour celles à gros grains pour environ 700 MPa, à 1200 C, il apparaît une zone non linéaire dans les courbes *déformation – contrainte* qui est suivie par une région de "durcissement par déformation" apparent, à 1300 C, la réponse *déformation – contrainte* en compression

présente trois étapes, dénotées respectivement I, II et III (insert de la figure (1.12)) : (a) un régime élastique, (b) une étape de déformation inélastique, ou régime de durcissement apparent et (c) un adoucissement avant rupture, aux températures plus élevées, l'étendue du régime d'adoucissement est bien plus importante que celui du régime de "durcissement". Les allongements à la rupture sont alors supérieurs à 15%, puisque la transition entre les régions de déformation plastique et inélastique ne correspond pas à une véritable limite élastique ("yield" point, voir raison plus bas), la contrainte à laquelle apparaît cette transition sera dénotée contrainte de déformation inélastique (CDI).

1.6.5 Dureté et tolérance à l'endommagement

Comparées à celle des phases MX, la dureté des phases MAX est relativement faible et plutôt anisotrope. Les valeurs de dureté de toutes les phases ternaires synthétisées jusqu'à présent sont comprises entre 2 et 5 GPa. La valeur la plus élevée, 5.5 GPa, a été obtenue pour $\text{Ti}_2\text{AlC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$, confirmation si besoin était, de l'intérêt des solutions solides. Pour certaines phases MAX, telle $\text{Ti}_3\text{Al}_{1,1}\text{C}_{1,8}$, la dureté est une fonction de la charge appliquée alors qu'elle n'en dépend pas pour d'autres phases [17], [18].

Les céramiques polycristallines sont fragiles à température ambiante. Les implications de cette simple affirmation sont nombreuses car elle rend ces matériaux difficiles à usiner, sensibles aux chocs thermiques et à la présence des quelques défauts qui peuvent être introduits pendant leur mise en oeuvre et/ou pendant leur utilisation. Aussi, l'importance de la remarquable résistance à l'endommagement des phases MAX se doit d'être soulignée.

Bibliographie

- [1] H. Nowotny, "Strukturchemie Einiger Verbindungen der Übergangsmetalle mit den elementen C, Si, Ge, Sn", Prog. Solid State Chem. 2, 27 (1970).
- [2] G. Hägg, Z. Physikal. Chem. B 12, 33–56 (1931).
- [3] H. Nowotny, "Strukturchemie Einiger Verbindungen der Übergangsmetalle mit den elementen C, Si, Ge, Sn", Prog. Solid State Chem. 2, 27 (1970).
- [4] J. J. Nick, K. K. Schweitzer and P. Luxenberg, "Gasphasenabscheidung im Systeme Ti-C-Si" J. Less Common Metals, 26, 283 (1972).
- [5] Pampuch, J. Lis, J. Piekarczyk and L. Stobierski, "Ti₃SiC₂-Based Materials Produced by Self-Propagating High Temperature Synthesis and Ceramic Processing", J. Mater. Synth. Process., 1, 93 (1993).
- [6] Elaboration et caractérisation structurale de films minces et revêtements de Ti₂AlN. Vincent DOLIQUE (2007)
- [7] M.W. Barsoum and T. El-Raghy. The MAX phases : unique new carbide and nitride materials. American Scientist, 89 :334_343, 2001.
- [8] J.-P. Palmquist, S. Li, P. O. Å. Persson, J. Emmerlich, M_{n+1}AX_n phases in the Ti-Si-C system studied by thin-film synthesis and ab initio calculations, Physical Review B 70, 165401 (2004).
- [9] M.W. Barsoum, "The M_{n+1}AX_n Phases: A New Class of Solids, Thermodynamically Stable Nanolaminates", Prog. Solid St. Chem., 28, 201 (2000).
- [10] Comportement tribologique d'une phase MAX: Transition et effets d'échelle sur différents Ti₃SiC
- [11] M.W. Barsoum. Fundamentals of ceramics. Mc Graw-Hill, 1997.
- [12] Synthesis and characterization of Hf₂PbC, Zr₂PbC and M₂SnC (M=Ti, Hf, Nb or Zr).
- [13] M.W. Barsoum. Fundamentals of ceramics. Mc Graw-Hill, 1997.
- [14] J. LUBLINER : Plasticity Theory. University of California, Berkeley, 2008.
- [15] Calcul de constantes élastiques de matériaux solides par simulations Monte Carlo

N. Desbiens, E. Bourasseau , J.-B. Maillet , C. Denoual (2009)

[16] Prediction study of structural and elastic and properties under pressure effect of M_2SnC ($M = Ti, Zr, Nb, Hf$).

[17] T. El-Raghy, M. W. Barsoum, A. Zavaliangos and S. Kalidindi,
“Processing and Mechanical Properties of Ti_3SiC_2 , Part II: Effect of Grain Size
and Deformation Temperature”, J. Amer. Cer. Soc., 82,2855-2859 (1999).

[18] N. Tzenov and M. W. Barsoum, “Synthesis and Characterization
of Ti_3AlC_2 , J. Amer. Cer. Soc., 83,825 (2000).

Chapitre II

Chapitre 2

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT)

2.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (abrégé DFT de l'anglais, Density Functional Theory) constitue, à l'heure actuelle, une technique très puissante pour décrire le problème à N corps. La figure (2.1) présente sans évolution jusqu'à 2005.

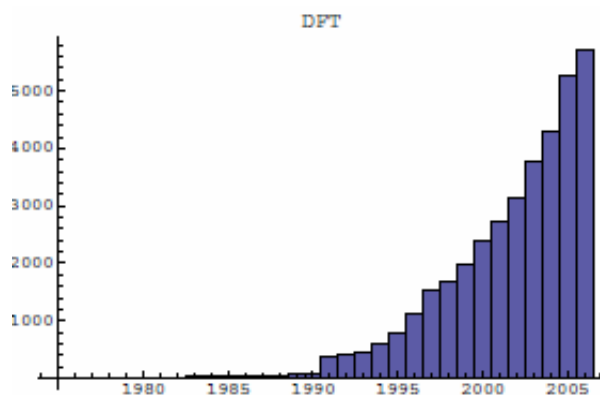


Figure (2.1) : l'évolution de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) de 1985 jusqu'à 2005 [1].

2.2 Équation de Schrödinger

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

$$E\Psi = H\Psi \quad (2.1)$$

où

E est l'énergie totale du système.

ψ est sa fonction d'onde (fonction propre).

H est son hamiltonien.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal, l'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{total} = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \quad (2.2)$$

T_n est l'énergie cinétique des noyaux .

T_e est l'énergie cinétique des électrons.

V_{nn} est l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

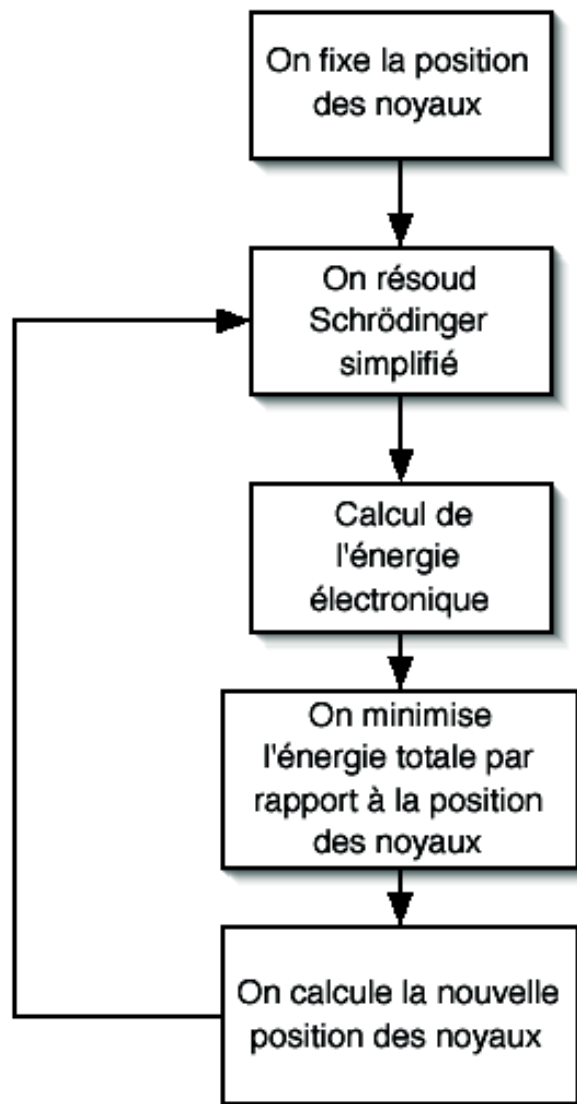
V_{ne} est l'énergie potentielle d'attraction noyaux électrons

V_{ee} est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

La solution de l'équation (2.1) avec H_{total} conduit à la résolution d'un problème à N corps, plusieurs méthodes ont été proposées pour atteindre ce but, nous suivons en détail les différentes implémentations qu'ont été faites.

2.3 Approximation de Born-Oppenheimer

L'équation (2.2) est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement, de manière à simplifier la résolution de cette équation, en 1927 Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) ont proposé une approximation visant à simplifier l'équation de Schrödinger [2], cette approximation se base sur le fait que les noyaux sont bien plus lourds que les électrons, le temps de réponse des électrons est ainsi "instantané" par rapport à celui des noyaux, ce qui va nous permettre de découpler leurs mouvements, une exploitation particulière de ce fait est développée sous forme d'un algorithme connu sous le nom d'optimisation de géométrie qu'est donnée dans la figure (2.1) [3].



Figure(2.2) : Mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer

Suivant lui on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires.

$$H_{total} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (2.3)$$

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

2.4 Approximation des électrons libres (Hartree)

L'approximation de Hartree [4] est considérée que la fonction d'onde à N électrons $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est séparable en un produit de fonctions d'ondes à un seul électron, ceci conduit à écrire la fonction d'onde sous la forme d'équation (2.4).

$$\psi_{approche} = \psi(r_1)\psi(r_2)\dots\dots\dots\psi(r_N) \quad (3.4)$$

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

- 1- La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée.
- 2- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock» [5] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamil-

tonien par la méthode variationnelle:

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (2.5)$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}_i)$ doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle E \rangle$ être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2.m} \nabla_i^2 + V_N(r) + V_H(r) \right] \psi(r) = E\psi_i(r) \quad (2.6)$$

$V_N(\mathbf{r})$ représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

$V_H(\mathbf{r})$ appelé le potentiel de Hartree moyen autocohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état ψ_i

$$V_H(r) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(r)}{|r - r'|} d^3 r' \quad (2.7)$$

ρ_i représente la densité électronique au point \mathbf{r}_0 , elle est donnée par la relation suivante

$$\rho_i(r) = \sum \left| \psi_i(r') \right|^2 \quad (2.8)$$

Il existe N équations de la forme (2.6) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels, le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait cohérence des solutions trouvées.

2.5 Approximation de Hartre-Fock

L'approximation de «Hartree-Fock» [5] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger, pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin doit être introduite, la coordonnée de spin prend les valeurs $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$, la fonction d'onde de spin aligné le long de l'axe (+)z est $\alpha(\xi)$ et celle pour le spin aligné le long de (-)z est $\beta(\xi)$, ces fonctions sont orthonormés.

$$\int \alpha_i^*(\xi_i) \cdot \alpha_j(\xi_j) = \delta(\xi_i, \xi_j) \quad (2.9)$$

Le produit de la fonction d'onde spatiale (orbitale atomique) $\psi(\mathbf{r})$ et de la fonction d'onde de spin $\alpha(\xi)$ ou $\beta(\xi)$ est appelée spin orbitale avec la notation $\chi(\mathbf{r}, \xi)$, pour un système ayant n électrons la fonction d'onde la plus simple sera sous la forme d'un produit de spin orbitale [5].

$$\psi_{produit} = \chi_1(1) \cdot \chi_2(2) \cdot \chi_3(3) \cdot \chi_4(4) \cdot \dots \quad (2.10)$$

Ici $\chi_i(i) = \chi(\mathbf{x}_i, y_i, z_i, \xi)$ est représenté le spin orbital de l'électron i.

La fonction d'onde représentée par l'équation (2.10) n'est pas complète, parce qu'elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons. L'équation (2.11) satisfait le principe de Pauli qui impose que si les coordonnées des électrons i et j sont interchangées dans la fonction d'onde ci-dessus, cette fonction d'onde doit changer de signe, pour prendre en compte cette indiscernabilité et assurer l'antisymétrie, les spins orbitaux pour un atome à couche fermée sont écrits sous la forme d'un déterminant de Slater:

$$\psi_{\text{determinant}} = \frac{1}{(n!)^{\frac{1}{2}}} \begin{bmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdot & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdot & \chi_n(2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \cdot & \chi_n(n) \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

Le facteur de normalisation pour la fonction est $\frac{1}{(n!)^{\frac{1}{2}}}$, n étant le nombre d'électrons, l'hypothèse d'antisymétrie de la fonction d'onde permet donc de faire apparaître un terme d'échange qui est d'origine quantique entre l'électron situé en r et celui situé en r_0 , on cherche les spins orbitaux monoélectroniques i , que l'on choisira ici orthonormées pour simplifier les expressions, qui minimisent l'énergie, on est donc amené à résoudre l'équation suivante:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2.m} \nabla_i^2 + V_N(r) + V_H(r) + V_x(r) \right] \psi_i(r) = E \psi_i(r) \quad (2.12)$$

Le potentiel d'échange V_x s'écrit comme suit:

$$V_x(r) = \int \frac{\sum \psi_i^*(r') \psi(r) \psi_j^*(r') \psi_j(r')}{|r - r'|} \quad (2.13)$$

2.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Dans approximations que celle énoncée plus haut, l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la fonction d'onde normalisée selon.

$$E(\psi) = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (2.14)$$

D'après le théorème de Hohenberg et Kohn [6], Kohn et Sham [7], un système à l'état fondamental, toutes ses propriétés observables sont entièrement déterminés par la donnée de sa densité électronique totale en tout point, l'énergie, en particulier, est donc une fonctionnelle de la densité :

$$E = F(\rho) \quad (2.15)$$

Le calcul de l'énergie à partir de la densité est a priori tentant, puisqu'on passe d'une fonction à $3n$ variables d'espace à une fonction à 3 variables.

Historiquement, l'idée de l'utilisation la densité électronique en tant que fonction

fondamentale dans la théorie quantique des atomes, molécules et solides a pour origine les travaux de Thomas [8] et Fermi [9] basés sur l'hypothèse du gaz d'électrons homogène selon laquelle la densité en un point r n'est pas influencée par la densité au point $r+dr$; Thomas et Fermi expriment l'énergie totale d'un système en fonction de $\rho(r)$ en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur, dans cette approche un point dans la précision est inférieur à celle de Hartree-Fock dans la mesure où le terme d'échange-corrélation n'était pas pris en considération. Dans ce cas Dirac [10] a apporté une amélioration de cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique, un peu plus tard, J.C.Slater [11] a proposé un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme, amélioré avec un potentiel local. Cette méthode, appelée Hartree-Fock-Slater, Kohn et Sham [7] ont apporté la conclusion finale Basant sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn [6] qui ont prouvé, en 1964, que les propriétés de l'état fondamental sont définies de façon, biunivoque par la densité électronique $\rho(r)$.

2.6.1 Théorème de Hohenberg et Kohn.

Le formalisme de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux approximations de Hohenberg et Kohn [6].

Première Théorème

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que si on considère un gaz d'électron, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante. Ainsi, toutes les quantités physiques concernant cet état [énergie totale de système] sont des fonctionnelles de ce potentiel, en raison de cette correspondance qui existant entre la densité $\rho(r)$ et le potentiel $V_{ext}(r)$, $\rho(r) \implies V_{ext}$, l'énergie totale du système à l'état fondamental est égale à une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$E = E(\rho(r)) \quad (2.16)$$

On peut schématiser le théorème de Hohenberg et Kohn sous la forme suivante:

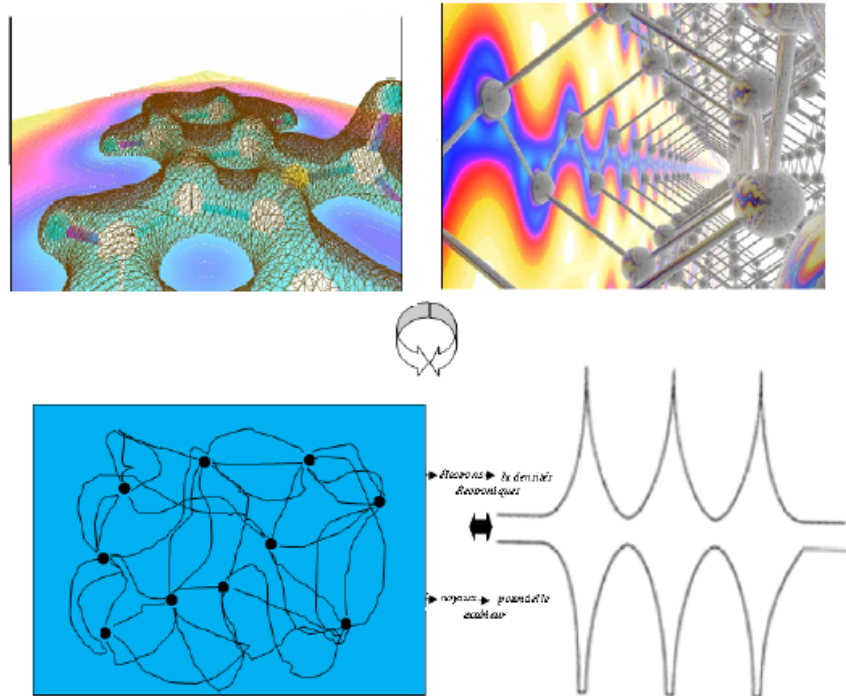


Figure (2.3) : Premier théorème de *Hohenberg et Kohn*.

Il apparaît clairement dans la figure (2.3) une relation étroite entre le potentiel extérieur dû aux noyaux et la densité électronique dû au nuage d'électrons [12].

Ce résultat constitue le premier théorème de Hohenberg et Kohn [5], ce théorème est à la base de la théorie fonctionnelle de la densité et explique l'appellation donnée à cette théorie, ce théorème de Hohenberg et Kohn peut être étendu aux système à polarisation de spin, l'énergie totale du système ainsi que toutes les autres propriétés de l'état fondamental sont des fonctionnelle à la fois de la densité de spin haut (\uparrow) et de la densité de spin bas (\downarrow):

$$E = E(\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)) \quad (2.17)$$

La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique a permis à Hohenberg et Kohn d'exprimer cette fonctionnelle $E[\rho(r)]$ selon cette expression:

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (2.18)$$

Dans la quelle $F_{HK}[\rho(r)]$ représente la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn et $V_{ext}(r)$ représente le potentiel externe agissant sur les particules.

Deuxième théorème

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [6] est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche Hartre-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde $\frac{\delta E(\psi)}{\delta \psi}$ mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique:

$$\left. \frac{\delta E(\rho(r))}{\delta \rho(r)} \right|_{\rho_0} = 0 \quad (2.19)$$

Où ρ_0 est la densité électronique exacte de d'état fondamental du système.

Si la fonctionnelle universelle (2.18) est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser ce principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné.

Malheureusement le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho(r)]$.

2.6.2 Équations de Kohn et Sham [KS]

Après une quarantaine d'années d'efforts, Kohn et Sham [7] ont introduit un développement supplémentaire basé sur deux approximations:

- Le système étudié est redéfini comme un système de fermions fictifs sans interaction et de même densité $\rho(\mathbf{r})$ que celle caractérisant le système réel, de façon à faire apparaître les termes d'interaction interélectronique comme des "Corrélation" aux autres termes.
- Des orbitales mono-particules sont introduites afin de traiter le terme d'énergie cinétique des électrons de façon plus précise qu'elle ne l'était dans le cadre de la théorie de Thomas - Fermi.

2.6.3 Première approximation

Dans cette première approximation la transformation faite comme suit :

Un système réel interactif \implies Un système fictif non interactif

L'énergie est décomposée comme suit en termes d'énergie cinétique des électrons, une composante d'interaction de coulomb mutuelle des électrons et a une énergie potentielle noyaux-électrons , tous fonctionnelles de ρ .

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (2.20)$$

Avec :

$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ est une fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, cette fonction est indépendante de $V_{ext}(\mathbf{r})$ donc elle est valable quelque soit le système étudié.

$V_{ext}(\mathbf{r})$ est le potentiel externe agissant sur ces particules.

Malheureusement, la fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ n'est pas connue .

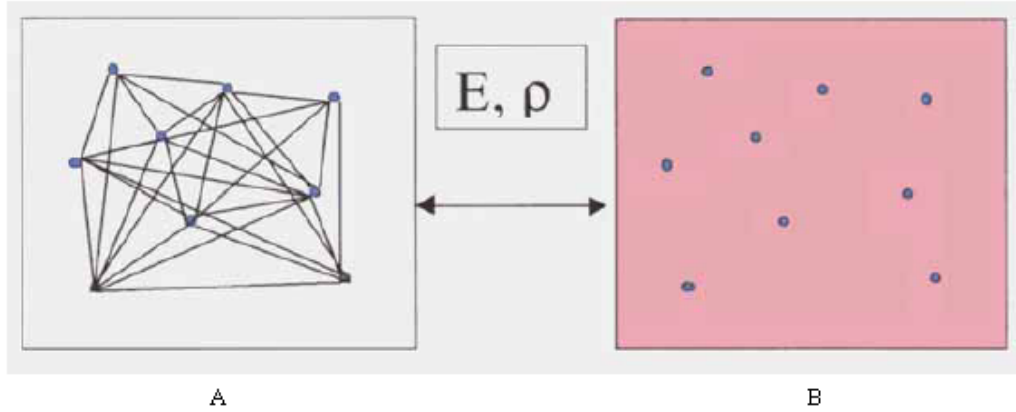


Figure (2.4) : (A) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle, (B) Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel [13]

Dans le cas de système fictif de particules de type fermions non interactives on peut appliquer le théorème de Hohenberg et Kohn, alors que la fonctionnelle pour le système non interactif peut s'exprimer comme suit:

$$F_{HK} = T[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (2.21)$$

Où

$$V_{ext}[\rho(r)] = \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (2.22)$$

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} \quad (2.23)$$

Ce terme est donc un fonctionnel correspondant à la composante de Hartree de l'énergie de répulsion électron - électron .

$E_{xc}[\rho(r)]$ est une fonctionnelle appelée « énergie d'échange et de corrélation » , elle rend compte des effets à plusieurs corps qui ne sont pas décrits dans les autres termes

par ce terme on fait la distinction entre un système fictif non interactif et le système réel interactif. Alors pour une densité uniforme $E_{xc}[\rho(r)]$ s'écrit :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc} \rho(r) dr \quad (2.24)$$

2.6.4 Deuxième approximation

Dans cette deuxième approximation la formulation de l'énergie cinétique est faite comme ceci.

Formulation de l'énergie cinétique \implies utilisant une approche orbitalaire

La formation exacte de l'énergie cinétique T pour le système à l'état fondamental est la suivante :

$$T = \sum_i^M n_i \left\langle \varphi_i \left| -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} \right| \varphi_i \right\rangle \quad (2.25)$$

Où les φ_i sont les spin-orbitales naturelles et n_i leur nombre d'occupation respectif. Le principe de pauli impose la condition: $0 \leq n_i \leq 1$.

L'équation de Schrödinger résoudre dans le cadre de cette approche K-S est ainsi de la forme :

$$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} + V_{eff}(r) \right]}_{H_{KS}} |\varphi_i(r)\rangle = E |\varphi_i(r)\rangle \quad (2.26)$$

Le potentiel effectif contient le potentiel externe V_{ext} , la contribution classique à l'énergie potentiel des particules sans interaction, et le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} .

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{xc}(r) \quad (2.27)$$

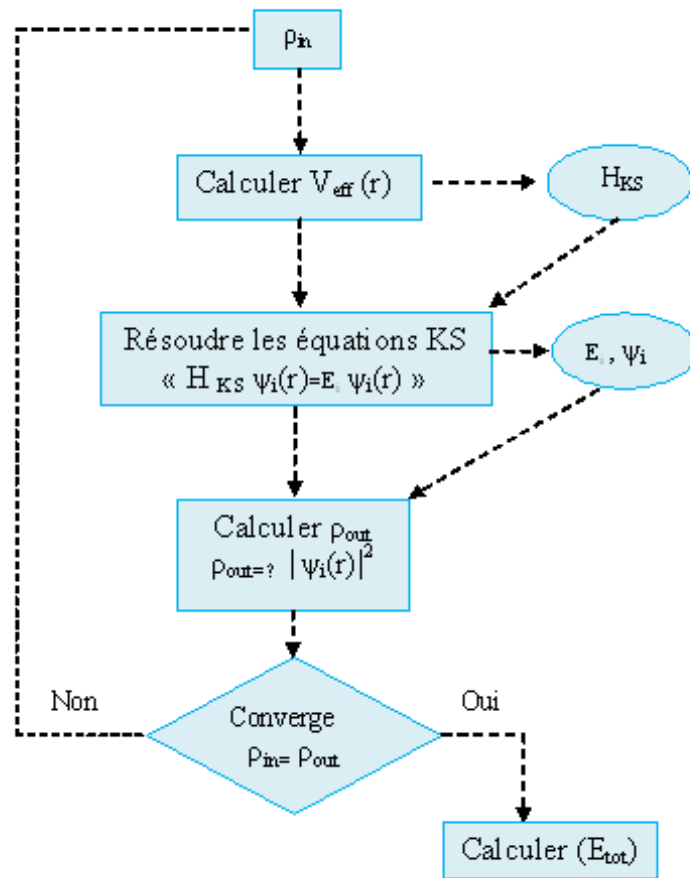
Où le potentiel d'échange et de corrélation est de la forme :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E [\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.28)$$

La résolution de ce système d'équations conduit à un ensemble de fonctions d'onde à partir desquelles, la densité $\rho(r)$ est calculée. La densité de charge $\rho(r)$ est telle que :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (2.29)$$

Les équations (2.27), (2.38) et (2.29) correspondent aux équations de Kohn et Sham et doivent être résolues de façon autocohérente, i.e. en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel est obtenu pour lequel l'équation (2.14) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée, à partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé, ce processus est répété de façon autocohérente (figure (2.5)) jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, i.e. jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).



Figure(2.5) : Cycle autocohérent de la théorie fonctionnelle (DFT).

2.7 Les effets d'échanges et de corrélation électronique

Les effets des interactions entre les électrons sont répertoriés selon deux catégories : l'échange et la corrélation.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde vis-à-vis de l'échange des coordonnées élémentaires, il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Ce terme est indépendante de la charge de l'électron et est pris en compte de façons exactes dans la théorie Hartree - Fock en conséquence de l'antisymétrie du déterminant de Slater.

Les effets de corrélation peuvent être subdivisés en deux catégories :

2.7.1 La corrélation dynamique et la corrélation non dynamique

La composante dynamique désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion interélectronique coulombienne en $\frac{1}{r-r'}$, elle correspond à l'effet de corrélation de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cette contribution est due à la charge de l'électron indépendante de la nature de spin, on peut ainsi considérer que cette contribution correspond à la différence entre l'énergie exacte du système et l'énergie déterminée au niveau de Hartree-Fock résulte de la prise en considération de cet effet de corrélation électronique en utilisant une combinaison linéaire de plusieurs configurations électroniques à travers diverses catégories de méthodes telles que la méthode de perturbation à plusieurs corps Moller-plesset (MP)[14], Interaction de Configuration [15].

2.7.2 La corrélation non -dynamique

La corrélation non-dynamique fait référence aux autres déficiences de la prise en considération des effets de corrélation électronique, il s'agit en particulier de la contribution de corrélation gauche- droite due à la localisation instantanée des électrons sur des fragments

différents, cette corrélation à une importance remarquable dans le cas de la dissociation moléculaire, cette effet de corrélation non dynamique est prise en considération dans les méthodes de type SCF Multi- Configuration, i.e. MCSCF (Multicon figurational Self Consistent Field)[16] .

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de self- interaction, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons, de par sa définition même, l'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique, en effet, même si la densité du système fictif considère est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie cinétique réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

2.8 Approximation de la densité locale (LDA, LSDA)

L'approche de la densité locale est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électron et constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation. Celle-ci est décrite comme :

$$E_{xc}^{LDA} \approx \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]\rho(r)dr \quad (2.30)$$

où $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électron, cette fonction peut être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})]$ et de corrélation $\varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})]$ [117].

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (2.31)$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par

Dirac:

$$-\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(r)^{\frac{3}{4}} d^3r \quad (2.32)$$

A partir de $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$, le potentiel d'échange–corrélacion s'écrit comme suit:

$$V_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \frac{\delta(\rho(r)\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)])}{\delta\rho(r)} \quad (2.33)$$

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (local spin density approximation), cette approche fut initialement proposée par John C.Slater (1900-1976)[11] et permet de résoudre certains problèmes liés à une approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants, en prenant en compte l'approximation LSDA, la fonctionnelle d'échange est exprimée comme suit:

$$-2^{\frac{1}{3}} \left(-\frac{3}{4} \right) \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho \uparrow (r)^{\frac{3}{4}} \rho \downarrow (r)^{\frac{3}{4}} d^3r \quad (2.34)$$

Où $\rho \uparrow$ et $\rho \downarrow$ expriment les spins up et down [18].

Pour l'énergie de corrélation, des valeurs précises sont disponibles via les calculs de Monte Carlo quantique établi par Ceperley [19] et par Ceperley et Alder [20] dont les résultats peuvent être interpolés afin d'obtenir une forme analytique, il existe donc de nombreuses paramétrisations pour l'énergie de corrélation telles que, par exemple, celles de Hedin-Lundqvist [21], Perdew-Zunger [22] ou Volko-Wilkes-Nusair [23], le système non homogène est divisé en certain ensemble de petites régions contenant a gaz (agissant l'un sur l'autre) homogène d'électron. Un tel gaz est complètement caractérisé par densité (l'expression de densité), dans chaque région, l'énergie d'échange-corrélacion par particule du gaz homogène

$$\varepsilon_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \varepsilon_x[\rho \uparrow, \rho \downarrow] + \varepsilon_c[\rho \uparrow, \rho \downarrow] \quad (2.35)$$

L'énergie d'échange-corrélation est la somme de la contribution de toutes les régions.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] \approx \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] \rho(r) dr \quad (36)$$

Où

$$\rho(r) = \rho \uparrow(r) + \rho \downarrow(r) \quad (2.37)$$

2.9 Approximation des gradients généralisée (GGA)

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme, cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale, les méthodes dites GGA (Generalized gradient approximation) parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première), de manière générale l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme suit:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] \approx \int \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] \rho(r) \nabla \rho(r) dr \quad (2.38)$$

La fonction d'énergie d'échange de la GGA est exprimée comme suit :

$$-\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{3/4} F(s(r)) d^3r \quad (2.39)$$

où $F(s)$ est le facteur de perfectionnement avec $s = \frac{\nabla \rho}{2\rho(3\pi^3\rho)^{1/3}}$.

Dans le cas de la LDA $F(s) = 1$ mais dans le cas de GGA, il est différent de 1, il a été porté plusieurs modifications jusqu'à on arrive à celle de Z. Wu et R.E. Cohen (WC)

[24], ils ont exprimé le facteur $F(s)$ sous cette forme:

$$F(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{x}{k}} \quad (3.40)$$

Où $k = 0.804$ et $x = \frac{10}{8}s^2 + (* - \frac{10}{8})s^2e^{-s^2} + \ln(1 + cs^4)$ et $\mu = 0.21951$, $c = 0.0079325$

Bibliographie

- [1] Théorie de la fonctionnelle de la densité: Comment aller au-delà. Andreas Savin, Toulouse, 14 mai 2007.
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [3] Thèse de Doctorat en Sciences de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg .
- [4] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [5] S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. London, A200, 542 (1950), S. F. Boys, Bernardi. F, Molec. Phys.19, (1970).
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [7] W.Kohn,L,J.Sham.Phys Rev.,B140, 1133, (1965).
- [8] L.H.Thomas,Proc. Camb. Phil. Soc.,23,542 (1930).
- [9] E.Fermi,Z.Phys.,48,73 (1928).
- [10] P.A.M.Dirac,Proc.Camb.Phil.Soc.,26,376 (1930).
- [11] J. C. Slater, Phys Rev. 81, 385 (1951).
- [12] Etude théorique de convergence et applications des approximations quantiques sur les systèmes à différentes configurations électroniques: thèse de magister, université de Tlemcen: Kanoun Nawel (2007).
- [13] Études des propriétés structurales ,électroniques et élastiques des alliages à base de cuivre Cu-Ag: thèse de magister, université de Tlemcen: Mallal Tayeb (2006) .
- [14] G.D.Purvis,R.J.Barlett,J.Chem.Phys.,76, 1910(1982).
- [15] I.Shavitt,in Modern Theorecal Chemistry ;Methods of Electronic Structure Theory,H.F.Schaefer,Ed., Plenum Press, new.york Vol. 3,p. 189(1977).
- [16] H,-J,Werner,Adv,Chem,Phys.,69,399(1987).
- [17] R.P. Feynman, N. Metropolis et E. Teller, « Equations of state of elements based on the Thomas-Fermi theory » , dans Phys. Rev., vol. 75, 1949, p. 1561-1573.
- [18] Richard L. Martin, op. cit., p 120.
- [19] D. Ceperley, « Ground state of the fermion one-component plasma: A Monte Carlo study in two and three dimensions » , dans Phys. Rev. B,

vol. 18, 1978, p. 3126-3138.

[20] D.M. Ceperley et B.J. Alder, « Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method » , dans Phys. Rev. Lett., vol. 45, 1980, p. 566-569.

[21] R.L. Martin, op. cit. p. 479.

[22] J. P. Perdew and A. Zunger, « Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems » , dans Phys. Rev. B, vol. 23, 1981, p. 5048-5079.

[23] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, « Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis » , dans Can. J. Phys, vol. 58, 1980, p. 1200-1211.

[24] Z. Wu and R. E. Cohen, Phys. Rev. B 73, 235116 (2006).

Chapitre III

Chapitre 3

La méthode des ondes plane augmentées linéarisés (LAPW)

3.1 Introduction

Les méthodes ab-initio sont utilisées en planétologie [1], qu'en chimie-physique [2], dans l'étude des plasmas [3] et dans la physique de l'état solide [4, 5, 6], elles sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés structurales et dynamiques des systèmes les plus complexes, l'évolution de sucée de ces méthodes sont apparu vers les années 1970, la figure (3.1) montre le nombre de publications de ces méthodes jusqu'au 2005.

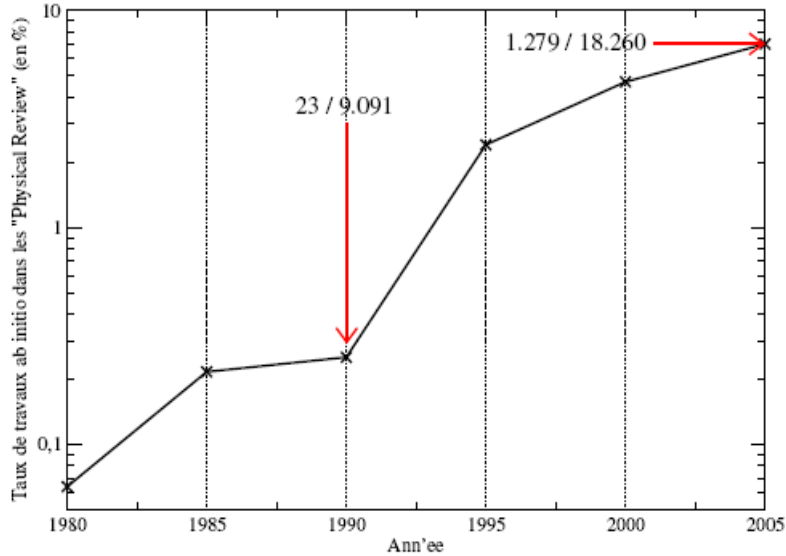


Figure (3.1) : Taux d'études ab-initio dans la revue "Physical Review".

Ces dernières années les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT):

- 1- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [7, 8] utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- 2- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [8, 9] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- 3- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [10] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [11, 12] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [13], ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul, ces méthodes originales de calcul

sont développées, en pratique dans le contexte de la (DFT) avec ses fameuses approximations la LDA et la GGA, qui montre sa puissance d'accorde avec l'expérience, surtout au domaine de la matière condensée, il est important de noter que le meilleur choix des fonctions de base à une bonne efficacité sur les méthodes basées sur la DFT, le code qu'est réalisé pour les solide cristallins de plus de vingt ans, appeler WIEN, maintenant une nouvelle version, WIEN2k est disponible. Dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité, une description des principaux choix d'implémentation pour les calculs des surfaces, molécules et solides était fournie, ces principaux sont résumé au figure (3.2).

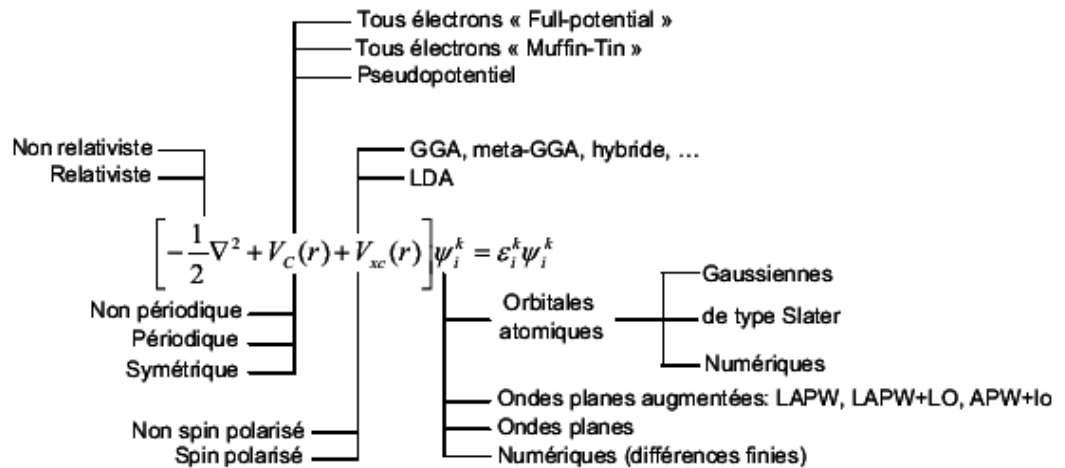


Figure (3.2) : Visualisation schématique des principaux choix d'implémentation dans la DFT.

Les choix d'implémentation consistent à définir Quatre principes généraux : Le traitement de l'énergie cinétique et de l'énergie d'échange- corrélation ainsi que la nature de la base et de potentiel.

1- L'énergie cinétique peut être traitée de façon non relativiste dans le cas des électrons légers. Une formulation relativiste de l'énergie cinétique améliore les calculs entrepris pour des systèmes comportant des éléments lourds.

2- Le choix du traitement de l'échange- corrélation est relativement indépendant des conditions aux limites, de la forme de potentiel, et de la base choisie.

3- Les bases de type « orbitale localisée » ou « orbitales atomiques » c'est-à-dire (numérique de Slater est de type Gaussienne) peuvent être utilisées à la fois pour des systèmes non périodique (molécules) et des systèmes périodiques. Les bases « d'ondes planes » sont également utilisées pour traiter les réseaux cristallins.

4- Le traitement du potentiel est très étroitement lié au choix de la base, a titre d'exemple, une base d'ondes planes pure n'a de signification que dans le cadre de l'utilisation d'un « pseudopotentiel » de même façon, une base « augmented plane wave » est typiquement utilisée dans un traitement « tous électrons » en appliquant les « conditions aux limites périodiques » .

3.2 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes

La description des réseaux cristallins est basée sur l'hypothèse que les atomes adoptent leurs positions d'équilibre et forment une structure qui se répète périodiquement dans les trois directions de l'espace et d'une façon infinie. Si l'on appelle le potentiel externe agissant sur les électrons d'un tel système, cette définition d'un réseau cristallin impose :

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad (3.1)$$

Où \vec{R} est un vecteur de translation de réseau direct correspondant à une combinaison linéaire entière des trois vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions, dans ce cas toutes les fonctions propre du système peut de ce faite être écrite comme le produit d'une fonction $U_g(\vec{r})$ qui possède la périodicité du réseau par un onde plane $e^{i\vec{g}\vec{r}}$ avec \vec{g} tout vecteur dans l'espace réciproque.

$$\phi(\vec{r}) = U_g(\vec{r})e^{i\vec{g}\vec{r}} \quad (3.2)$$

Etant donné qu'il existe un nombre infini de vecteurs dans l'espace réciproque, l'hamiltonien d'un tel système est constitué d'un nombre infini de vecteurs propres.

La propriété d'invariance par translation décrite d'une façon plus avantageuse dans le théorème de Bloch qui stipule que toute fonction d'onde monoélectronique d'un réseau cristallin $\phi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ peut être exprimée comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{g}\cdot\vec{r}}$ par une fonction de même périodicité que le potentiel périodique $U_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ et de ce fait :

$$\phi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} U_{\vec{k}}^n(\vec{r}) \quad (3.3)$$

Avec :

$$U_{\vec{k}}^n(\vec{r} + \vec{R}) = U_{\vec{k}}^n(\vec{r})$$

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

La base d'onde plane est complète et orthonormée et de ce fait toutes les fonctions continues normalisables peuvent être développées sur une base d'ondes planes.

La fonction périodique $U_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ peut par conséquent être décomposée sur une base discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde appartiennent au réseau réciproque.

$$U_{\vec{k}}^n = \Omega^{\frac{1}{2}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad (3.4)$$

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

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

$$\phi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \Omega^{\frac{1}{2}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \quad (3.5)$$

Le seul inconnu dans cette équation est le coefficient $c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}}$.

L'une des propriétés du théorème de Bloch est de transformer le problème consistant à résoudre un nombre infini d'équation mono-électronique en celui de la résolution d'un

nombre fini d'équation mono-électronique pour un nombre infini de points k dans un volume fini (zone de Brillouin), afin de réaliser une interpolation optimale des méthodes permettant de réaliser l'échantillonnage discret de l'espace des points k ont été développées (c'est-à-dire échantillonnage de type Monkhorst dans le code VASP [7]).

3.2.1 La méthode onde planes

Les bases d'ondes planes, associées à des conditions aux limites périodiques, sont relativement adaptées à l'étude des solides dans la mesure où elles satisfont par construction le théorème de Bloch, la décomposition en ondes planes des fonctions d'ondes consiste à exprimer ces fonctions d'onde à l'aide de séries de Fourier.

$$\phi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \Omega^{\frac{1}{2}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n, \vec{k}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} \quad \text{pour } n = 1, 2, \dots, N_e \quad (3.6)$$

Où \vec{K} , \vec{k} représentent respectivement un vecteur de réseau réciproque et un vecteur d'onde de l'espace réciproque appartenant à la première zone de Brillouin.

En théorie, la base d'ondes planes employée devrait être infinie. Toutefois, en pratique la base utilisée est finie.

Le nombre d'onde planes N_{pw} , peut en principe être obtenu à partir du nombre de vecteur \vec{k} et \vec{K} . Pratiquement, il est défini à partir d'une énergie de coupure (ou cutoff), E_{cut} , qui représente un critère d'arrêt correspondant à une minimisation de l'erreur commise au niveau de l'énergie cinétique (les ondes planes étant des fonctions propres de l'opérateur énergie cinétique) :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} \left| \vec{k} + \vec{K} \right| \leq E_{cut} \quad (3.7)$$

Qui impose l'expression suivante pour le nombre d'ondes planes .

$$N_{pw} = N_k \times \frac{1}{2} \Omega E_{cut}^{\frac{3}{2}} \quad (3.8)$$

Ce nombre N_k est le nombre de vecteur \vec{k} à laide desquels la zone de Brillouin est échantillonnée et Ω est le volume de la cellule de simulation, la base utilisée comportera ainsi d'autant plus d'ondes planes que l'énergie de coupure sera élevée.

Le calcul sera alors d'autant plus précis mais le temps de calcul sera également d'autant plus important, une façon alternative est utilisée pour limiter le nombre d'ondes planes, elle consiste à utiliser la valeur K_{max} en imposant la condition $K < K_{max}$ au jeu de vecteurs \vec{K} (c'est-à-dire sphère de rayon K_{max} centrée sur l'origine du réseau réciproque, tous les vecteurs du réciproque qui se situent dans cette sphère sont inclus dans la base).

3.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [14, 15, 16]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

3.3.1 La méthode APW

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [14], il introduisait en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham, dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- La première région décrit les sphères centrées sur les sites atomiques dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées.
- La seconde décrit la région interstitielle restante avec l'expansion de base d'ondes planes, voir la figure (3. 2).

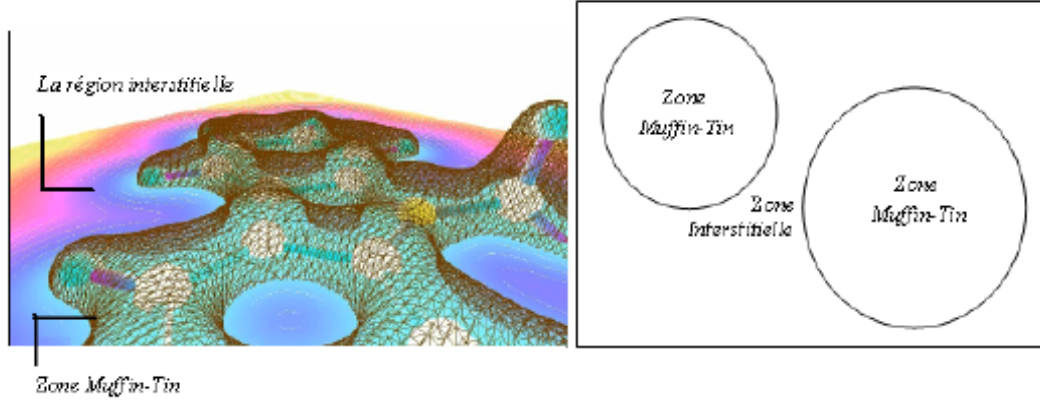


Figure (3.3) : Partition de l'espace selon la méthode APW.

Les deux régions sphériques et interstitielles sont définies par les fonctions d'ondes φ_I et φ_s :

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{K}} = \begin{cases} \varphi_I = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & \text{pour } r > R_\alpha \text{ (i.e } \vec{r} \in II) \\ \varphi_s = \sum_{l,m} A_{lm}^a U_l^a(r, E) Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \text{ (i.e } \vec{r} \in I) \end{cases} \quad (3.9)$$

Où R est le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, $C_{\vec{K}}$ et A_{lm} sont des coefficients d'expansion, \vec{k} est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ), \vec{K} vecteur de l'espace réciproque.

La fonction $U_l^a(r, E)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^a(r) - E_l \right\} r U_l^a(r, E) = 0 \quad (3.10)$$

Dans laquelle $V^a(r)$ représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère « Muffin-Tin » et E_l l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (3.10) sont orthogonales à tout état propre du cœur [13]. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme le montre l'équation de

Schrodinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (3.11)$$

où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 , le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (3.11) et en l'intégrant par parties, Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant, pour assurer la continuité de la fonction $\phi(\mathbf{r})$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients $C_{\vec{K}}$ des ondes planes existantes dans les régions interstitielles, ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm}^a = \frac{4i^2}{\Omega^{\frac{1}{2}}U_l(R_a)} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} J_l(|\vec{k} + \vec{K}|R_a) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{K}) \quad (3.12)$$

De ce fait, les coefficients A_{lm}^a sont complètement déterminés par les coefficients $C_{\vec{K}}$ et les mêmes paramètres E_l qui constituent les coefficients variationnels dans cette méthode APW, les fonctions individuelles, étiquetées par $C_{\vec{K}}$ deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs), ce sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie qui doit être égale à celle de la bande d'indice $C_{\vec{K}}$, ce qui implique les bandes d'énergies (pour un point \mathbf{k}) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie, la méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l^a(R_a)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (3.12), en effet, suivant la valeur de paramètre E_l la valeur de $U_l^a(R_a)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonction radiales par rapport aux fonctions des ondes planes, pour résoudre ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [17] et par Andersen [13], la modification est effectuée de la manière suivante : les fonctions d'onde à l'intérieur des

sphères sont écrite sous la forme d'une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leur dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$ ce qui donne la naissance de la méthode FP-LAPW.

3.3.2 Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base et leurs dérivées sont continues par adaptation à la fonction radiale et sa dérivée, avec la fixation du paramètre E_l , ce choix résous les problèmes rencontrés dans la méthode APW, car le problème était que les doivent être construits à l'énergie propre de l'état propre recherché, il serait utile de récupérer parmi les quantités connues, c'est exactement ce que la méthode d'onde plane linéarisé augmentée permet de faire. Les fonctions $U_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l(r).Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) + E_l \right) r\dot{U} = rU_l(r) \quad (3.13)$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & \text{pour } r \rangle R_\alpha \\ \left[A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & \text{pour } r \rangle R_\alpha \end{cases} \quad (3.14)$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ est de même nature que les coefficients A_{lm} .

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW, a l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E_l , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale, par conséquent, la fonction U_l peut être développée

en fonction de sa dérivée \dot{U} et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l))^2 \quad (3.15)$$

$O(E - E_l)^2$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT, mais, avec cette procédure, les calculs perdent leur précision par rapport à la méthode APW, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie, lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW, Takeda et Kubler [18] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs (N-1) dérivées sont utilisées.

3.3.3 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT, mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de cœur avec les états de valence, ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode LAPW exige un choix délicat de E_l , dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l , la solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales, cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible, finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres, les bandes d'énergie ont des orbitales différentes, pour un calcul précis de la structure électronique

E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l , le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [13], dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes, ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [19, 13] et les métaux de transition [20, 21], c'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur, pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

3.3.4 La méthode LAPW + LO

Le développement de la méthode LAPW consiste à utiliser deux fenêtres d'énergie et à résoudre séparément les équations séculaires associées, cependant, il existe un risque de rencontrer des problèmes d'orthogonalité entre les fonction propres des deux fenêtres., pour résoudre ce problème une nouvelle méthode a été proposée par Singh [22] , nommée la méthode des ondes planes augmentées en ajoutant les orbitales locales notées « LO» , le principe de cette méthode est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie, elle peut constituer une limitation importante pour le traitement des états de valence de faible énergie, autrement dite les états de semi-cœur. Singh a donné les « LO » sous forme d'une combinaison linéaire d'une fonction radial et leur dérivée par rapport l'énergie.

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & \text{pour } r > R_\alpha \\ \left[A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \end{cases} \quad (3.16)$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} . Une

orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents), ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction, cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

3.3.5 La méthode APW + lo

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base, cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW +LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW +LO acquièrent toutes deux une limitation importante. Sjosted, Nordstrom et Singh [23] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW + lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW + LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW, elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres, mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales, une base « APW + lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & \text{pour } r > R_{\alpha} \\ \sum_{l,m} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (3.17)$$

- Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW + LO définies par:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & \text{pour } r > R_{\alpha} \\ \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (3.18)$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW + lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l , en général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [24].

3.4 Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves (*FP - LAPW*)) [25] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge, ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles, ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{\vec{K}} V_{\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} & \text{pour } r > R_{\alpha} \\ \sum_{l,m} V_{lm} Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (3.19)$$

Les deux régions sphériques et interstitielles sont définies par les fonctions d'ondes φ_l

et φ_s :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & \text{pour } r \rangle R_{\alpha} \\ \sum_{l,m} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & \text{pour } r \rangle R_{\alpha} \end{cases} \quad (3.20)$$

3.5 La structure du calcul

De nos jours il y a plusieurs méthodes qui peuvent résoudre les équations de Kohn-Feinte de la Théorie (DFT) en solides. Ils diffèrent principalement dans leur vitesse informatique, exactitude et applicabilité générale. Un arrangement très précis de tout les électrons pour résoudre ces équations de KS est la méthode des ondes planes augmentée linéarisée de potentiel totale (FP-LAPW) une implémentation réussite de code WIEN qui leWIEN2K. La version originale (WIEN) était le premier code de LAPW qui a été édité et a ainsi rendu disponible pour d'autres utilisateurs et lui a été considérablement améliorée et prolongée en dernières années. C'est une méthode de tout les électrons (contrairement à la méthode pseudo potentielle) et donc très bien adapté aux quantités dérivées des fonctions d'ondes près du noyau, tel que les gradients de champ électrique ou les champs hyperfins . Il peut traiter tous les éléments (4f et éléments 5f y compris) avec presque le même effort et n'à aucun problème avec des métaux ou des systèmes magnétiques.

Le calcul SCF

LAPW0 : La génération de potentiel à partir de la densité

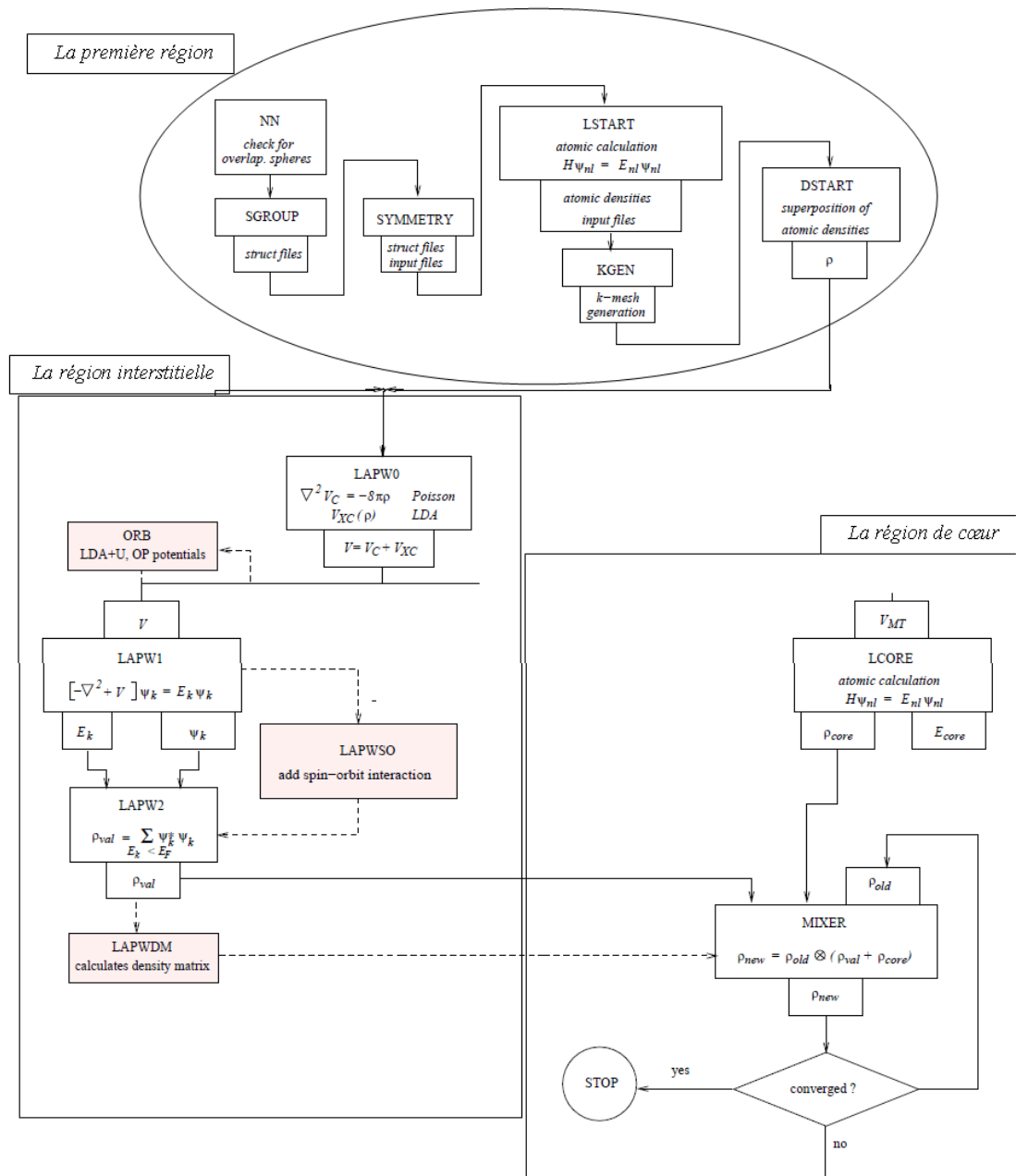
LAPW1 : Le calcul des états propres et des valeurs propres

LAPW2 : Le calcul des densités de valence des vecteurs propres

LCORE : Le calcul des états de cœur et les densités.

MIXER : Le mélange des densités d'entrée et de sortie

A la fin de ce paragraphe nous donnons d'une manière schématique toutes les étapes pour l'initialisation d'un calcul :



Figure(3.4) : différents programmes de WIEN2K [26].

Bibliographie

- [1] A. LAIO, S. BERNARD, G.L. CHIAROTTI, S. SCANDOLO et E. TOSATTI : Physics of iron at earth's core conditions. *Science*, 287:1027, 2000.
- [2] F.HUASHENG, B. JIANG et L. LEMIN: An efficient method for constructing nonorthogonal localizedmolecular orbitals. *Journal of Chemical Physics*, 120(20):9458, 2004..
- [3] J.G. CLEROUIN, E.L. POLLOCK et G. ZÉRAH: Thomas-fermi molecular dynamics. *Physical Review A*, 46(8):5130, 1992.
- [4] Y. LAUDERNET, J.G. CLEROUIN et S. MAZEVET: ab initio simulations of theelectrical and optical properties of shock compressed sio2.*Physical Review B*, 2004.
- [5] Zhiqiang WU, R.E. COHEN et D.J. SINGH: Comparing the weighted density approximation with the lda and gga for ground-state properties of ferroelectric perovskites. *Physical Review B*, 70:104112, 2004.
- [6] J.P. CROCOMBETTE, F. JOLLET, L. THIEN NGA et T. PETIT: Plane wave pseudopotential study of point defects in uranium dioxide. *Physical Review B*, 64:104107, 2001
- [7] F. Bloch, *Z. Phys.* 52, 555(1928).
- [8] J.C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [9] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940).
- [10] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [11] J. Korrynga, *Physica* 13, 392 (1947).
- [12] F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* 124, 1786 (1961).
- [13] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [14] J.C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, 35 (1964).
- [15] T.L. Loucks, « *The Augmented Plane Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [16] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).

- [17] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [18] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [19] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [20] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [21] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [22] Siostedt.Nordstrom et D.J.Singh,Solid State Commun., 114, 15 (2000).
- [23] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [24] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134 (2001).
- [25] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [26] An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Peter Blaha, Karlheing Schwarz, Georg Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz (2008).

Chapitre IV

Chapitre 4

Etude des phases MAX de type M_2PbC avec (M= Ti, Zr et Hf) :Résultats et discussions

4.1 Détails de calcul

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [1], cette méthode est la méthode la plus précise pour l'exécution des calculs de la structure électronique [2], elle est basée sur la théorie fonctionnelle de la densité pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation avec les deux fameuses approximations.

1. L'approximation de la densité locale (LDA) définie par Perdew et Wang [3].
2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) formulée par Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA - PBE(96)) [4] et par Wu-Cohen(GGA-WC(06)) [5].

L'approximation quantique utilisée dans notre étude est approximations du gradient généralisé formulée par Wu -Cohen(GGA-WC(06)) [5].

Nous avons divisé ce chapitre en trois parties: Les propriétés structurales, électroniques et élastiques des trois matériaux appartiennent à la famille des phases MAX de type M_2PbC (M = Ti, Zr, Hf).

Les configurations électroniques des ensembles du système étudié sont: Ti ((Ar) $4s^23d^2$), Zr ((Kr) $5s^24d^2$), Hf ((Xe) $6s^24f^{14}5d^2$), Pb ((Xe) $6s^24f^{14}5d^{10}6p^2$) et C ((He) $2s^22p^2$)

Dans nos calculs, nous avons traité les états Ti (Ar), Zr (Kr), Hf (Xe), Pb (Xe) et C (He) comme étant des états de cœur, et les états Ti ($4s^23d^2$), Zr ($5s^24d^2$), Hf ($6s^24f^{14}5d^2$), Pb ($6s^24f^{14}5d^{10}6p^2$) et C ($2s^22p^2$) comme étant des états de valence.

Nous avons choisis des rayons (R_{mt}) de telle sorte qu'il n'y aura aucun recouvrement des sphères Muffin-Tin, les valeurs utilisées sont 2.6, 1.9, 2.8 pour les atomes Ti, Zr, Hf respectivement, pour le plomb et le carbone sont fixés à 2.65 et 1.4, le nombre des points « k » utilisés dans l'intégration de la première zone de Brillouin est 100 pour les trois phases MAX et le $K_{max}.R_{mt}$ est pris égal à 7 (où R_{mt} représente le plus petit rayon Muffin-Tin et K_{max} le cutt-off des ondes planes), ce produit varie entre 5 et 9 dans la base APW et entre 6 et 12 dans la base LAPW [1], à l'intérieur des sphères, les fonctions d'ondes de la région de valence s'étendent à $l_{max} = 10$.

4.2 Propriétés structurales

Dans ce chapitre nous avons utilisé les calculs de la chimie quantique dans le but de déterminer l'état stable des systèmes étudiés, une fois cette tâche atteinte, nous pouvons calculer les propriétés structurales comme les paramètres de maille et le module de compression.

Ces propriétés ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan [6] :

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B'_0 (B'_0 - 1)} \right] \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (4.1)$$

Avec E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement: l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre.

Le module de compression est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation

(4.2)

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (4.2)$$

Les structures de l'état fondamental sont présentées dans la figure (4.1).

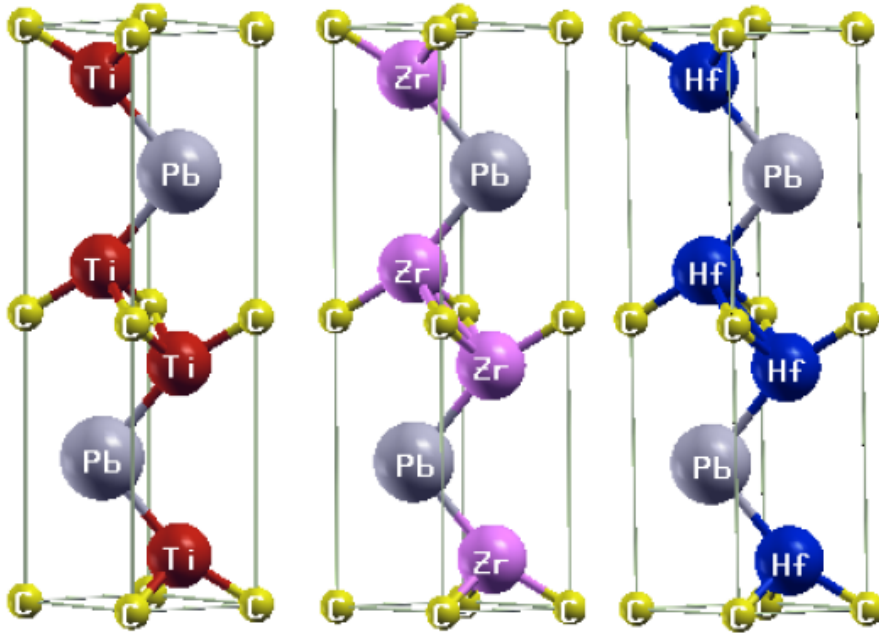


Figure (4.1) : La structure de l'état fondamental de : (a) Ti_2PbC , (b) Zr_2PbC , (c) Hf_2PbC .

La figure (4.2) présente l'énergie totale en fonction du volume, Nous avons tracé l'évolution de l'énergie totale en fonction du volume suivant l'équation (4.1), l'ensemble des points sont effectués par l'utilisation de l'approximation GGA(Wc) [5].

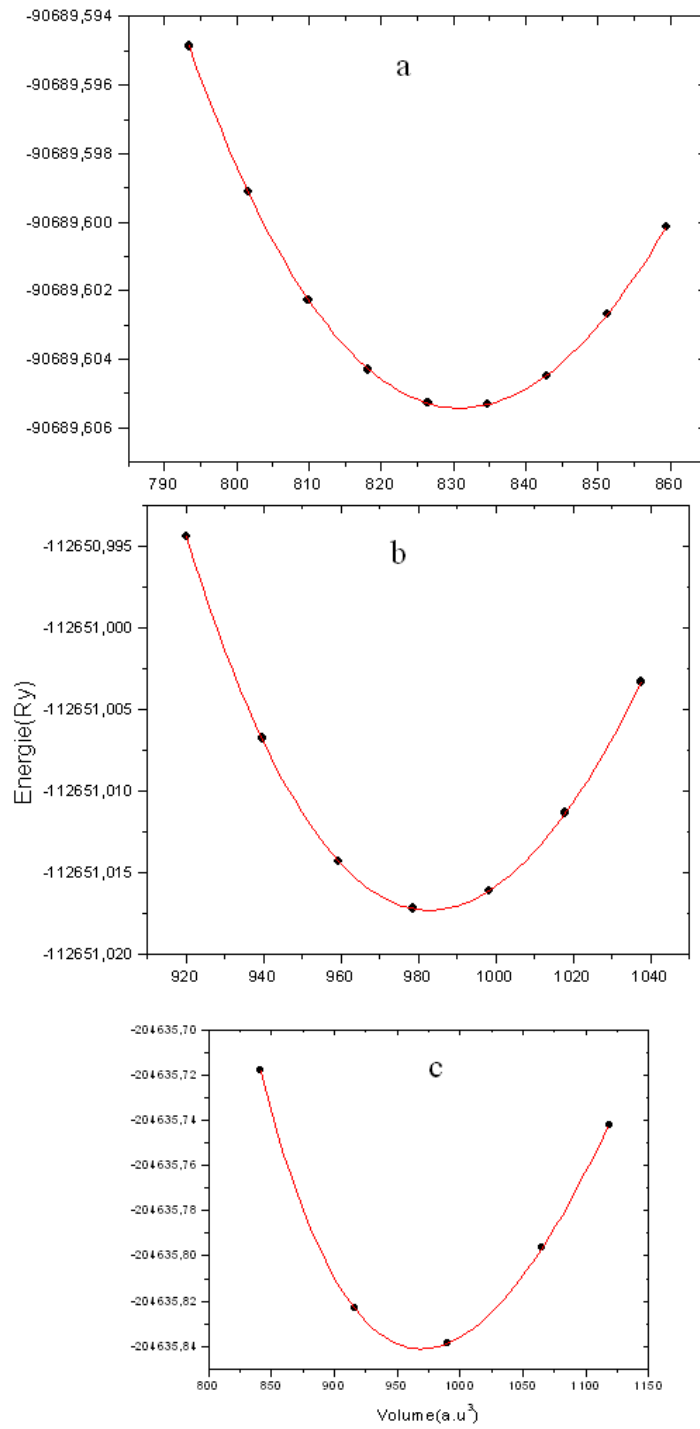


Figure (4.2) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de

Ti₂PbC, Zr₂PbC, Hf₂PbC.

Les résultats concernant la stabilité de ces matériaux (Les paramètres de maille, le module de compression B et l'énergie de Fermi) sont regroupés dans le tableau (4 .1) avec les données expérimentales pour les différents systèmes étudiés.

Propriétés	Ti_2PbC		Zr_2PbC		Hf_2PbC	
	nos calculs-expérimentals		nos calculs-expérimentals		nos calculs-expérimentals	
a_0	3.2056	3.20 ^[7]	3.3847	3.38 ^[7]	3.4478	3.55 ^[7]
c_0	13.8141	13.81 ^[7]	14.8777	14.66 ^[7]	14.9300	14.46 ^[7]
B_0	168.3818		149.07		163.9248	
z_M	0.0800		0.0824		0.0823	
$\frac{c}{a}$	4.3093	4.3156	4.3957	4.3378	4.3493	4.0732
E_F	0.68		0.84		0.67	

Tableau (4.1) : Les paramètres d'optimisation obtenus par l'approximation GGA-Wc [5].

L'analyse des résultats obtenus dans le tableau (4.1) montre que l'approximation, GGA-Wc donne des paramètres de maille en bon accord avec l'expérience. D'autre part, l'approximation GGA - Wc surestime les paramètres de maille et sous-estime le module de compression. En effet, les valeurs des paramètres de maille obtenues a, c de Ti_2PbC et Zr_2PbC avec la GGA-Wc sont décalées de 0.09%, 0.09 et 2.90%, 3.25% respectivement par rapport aux valeurs expérimentales.

Pour le Hf_2PbC la GGA- Wc sous-estime les paramètres de maille et surestime le module de compression, nous pensons que cette perturbation prévient de l'état 4f, nous avons essayé de résoudre ce problème et appliquer la méthode LAPW + lo mais nous avons remarqué que l'introduction de cette méthode dans le calcul ne conduit pas à une amélioration significative de la valeur du paramètre de maille et le module de compression.

Les valeurs du module de compression des trois composés étudiées sont comparables

a ceux des phases MAX [8, 9, 10, 11], elles sont indiquées que le Ti_2PbC est plus dure que le Zr_2PbC et le Hf_2PbC .

4.3 Le paramètre interne z_M

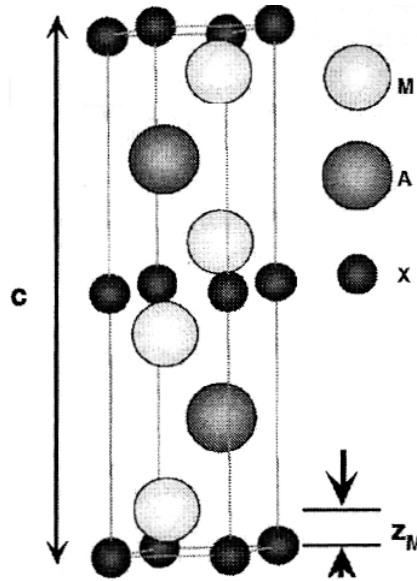


Figure (4.3) : Le paramètre interne z_M [12].

Les phases MAX ont une structure hexagonale décrite par trois paramètres a , c et le paramètre interne z_M .

Le paramètre interne libre noté Z_M , il définit la distance entre l'élément M ($M=\text{Ti}$, Zr , Hf) et le plan des atomes X ($X=\text{C}$) (voir la figure (4.3)), sa formule donne comme suit $z_M = \frac{Z_M}{c}$, dans le cas idéal z_M égal 0.083.

Ce paramètre influence sur la distorsion octaédrique des atomes de carbone avec la respect de la symétrie cubique, cependant, la forme réelle des cavités est un résultat de la relaxation de z_M et du rapport de c/a .

Pour déterminer la géométrie d'équilibre de cette structure, il faut optimiser les paramètres indépendants suivants : Le volume de la maille V , le rapport c/a et enfin le

paramètre interne z_M .

Nous avons optimisé en premier lieu les paramètres $a_{optimale}$ et le rapport $c/a_{optimale}$ (voir la figure(4.1)). En suite, en utilisant ces valeurs pour ajuster l'évolution de l'énergie en fonction de c/a (voir la figure (4.3)) suivant un polynôme de deuxième degré. A partir de ces courbes, en déterminant les paramètres d'équilibre $c_{optimale}$ et z_M .

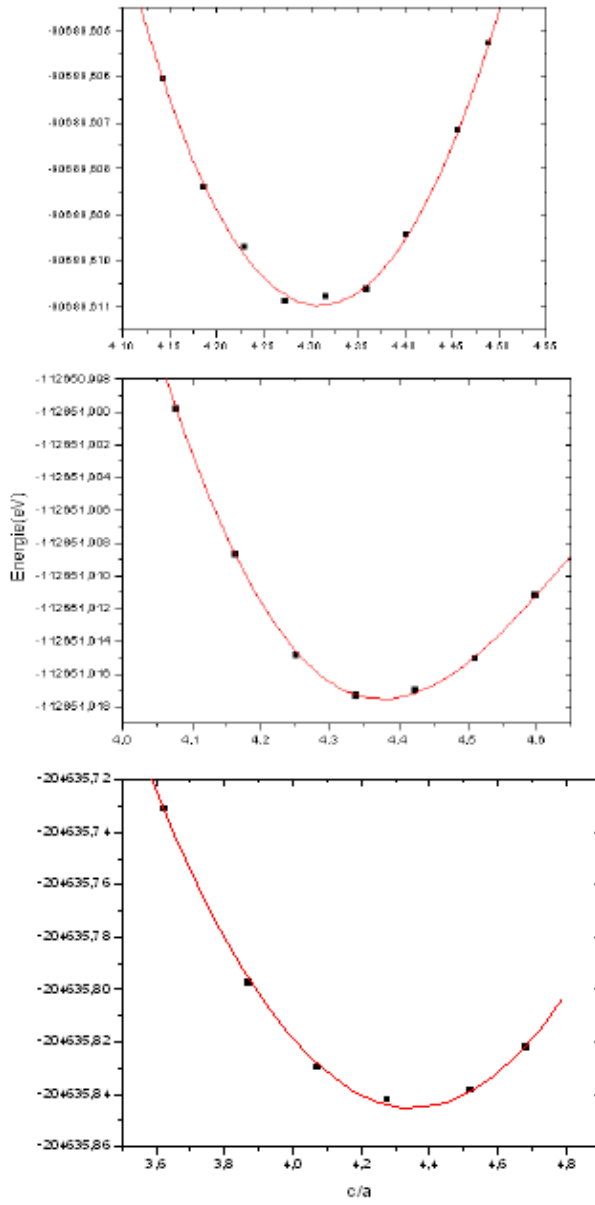


Figure (4.4) : La variation de l'énergie totale en fonction du c/a de Ti_2PbC , Zr_2PbC , Hf_2PbC .

4.4 Les propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous informe sur la conductivité électronique et thermique, elles permettent aussi d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau, ces propriétés comprennent les structures de bande, les densités d'états et les densités de charge.

4.4.1 Structure de bande

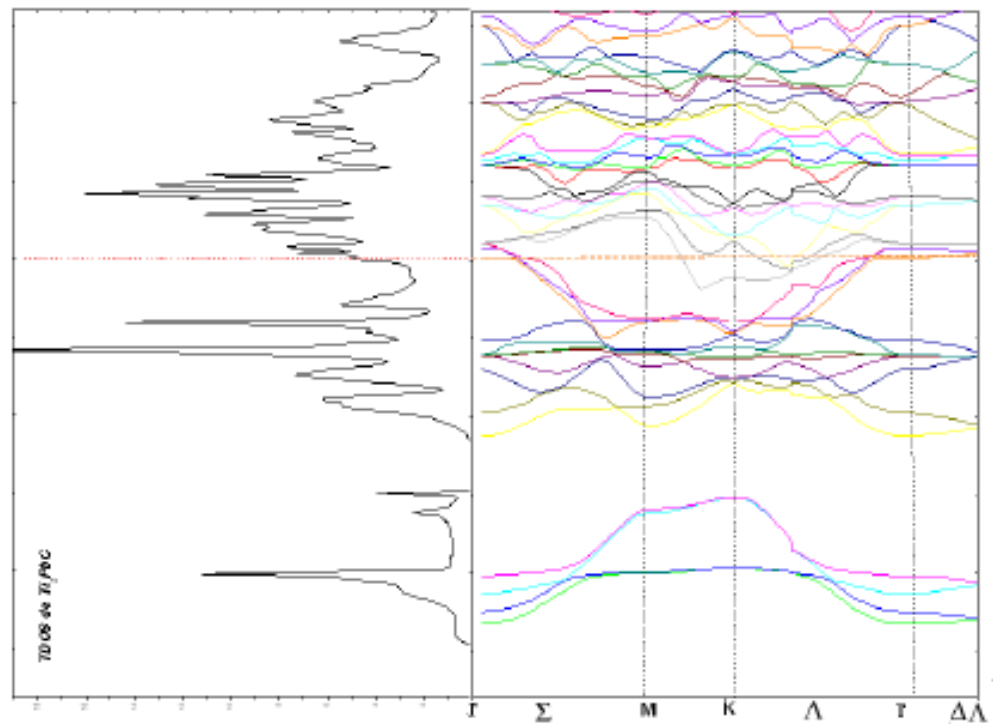
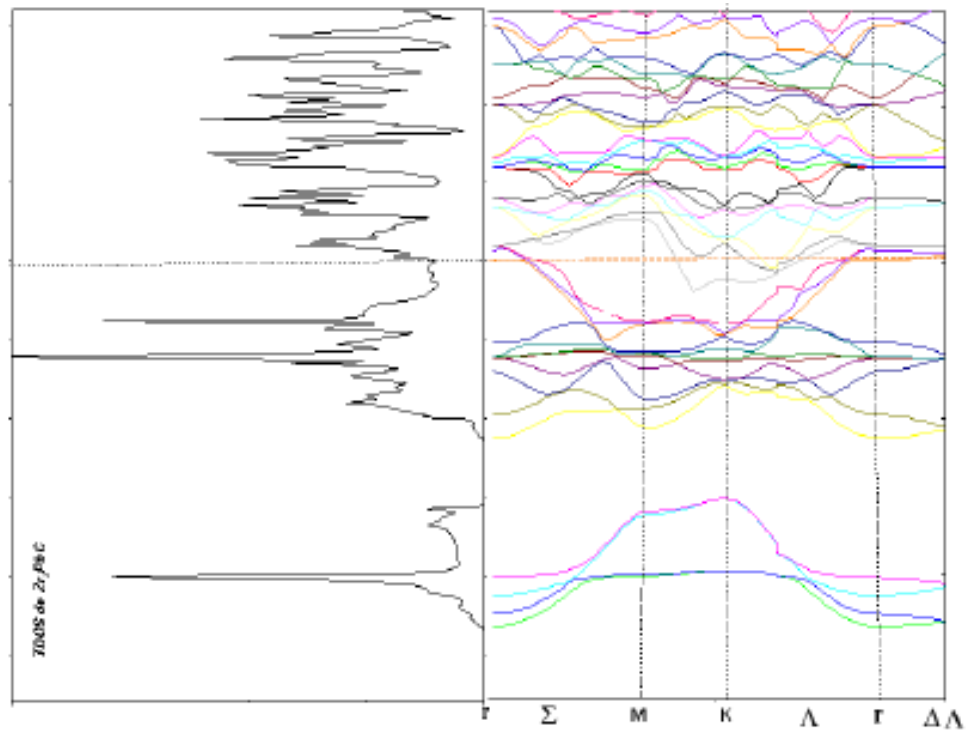


Figure (4.5) : La structure de bande du Ti_2PbC



Figure(4.6) : La structure de bande du Zr_2PbC .

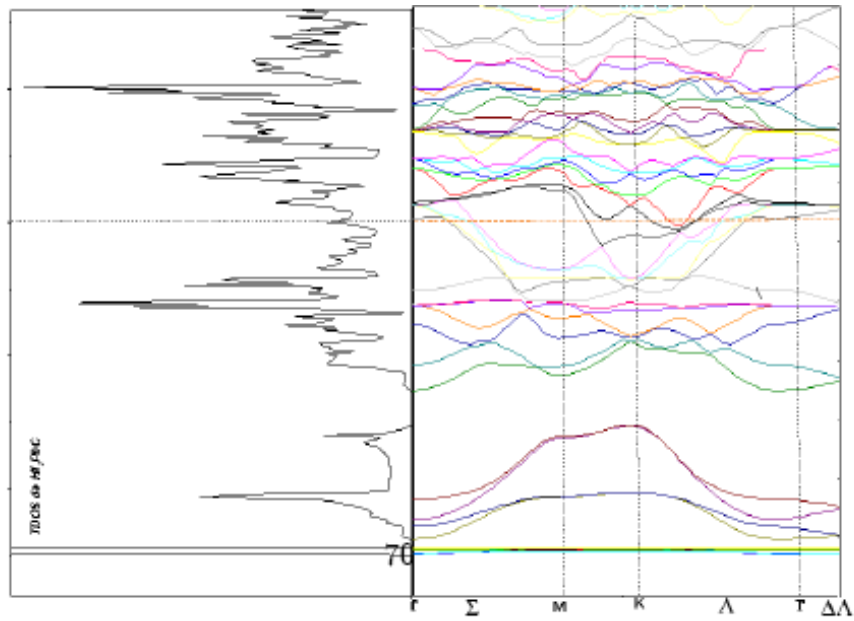


Figure (4.7) : La structure de bande du Hf_2PbC

Les figures (4.5), (4.6), (4.7) présentent les structures de bandes des systèmes étudiés, calculées à partir des valeurs optimales, en utilisant l'approximation GGA-Wc.

En remarquant bien le chevauchement des bandes de valences et de conduction au niveau de Fermi et l'absence d'une bande interdite ce qui indique clairement le caractère métallique.

Les trois matériaux sont caractérisés par l'existence des pseudogaps, nous croyons que la présence de ces pseudogaps contribuait à la stabilité de ces phases.

4.4.2 La densité d'états

Les densités d'états (DOS) totales (DOST) et partielles (DOSP) projetées, entre -20 et 10 eV calculés par la GGA-Wc sont illustrées respectivement dans les figures (4.8), (4.9), (4.10) et (4.11), le niveau de Fermi est pris comme l'origine des énergies.

L'analyse des figures de la densité totale et partielle du Ti_2PbC , Zr_2PbC , Hf_2PbC indique une densité non nulle au niveau de Fermi et l'absence de la bande interdite E_g ce qui nous permet de déduire que ces matériaux ont une nature métallique, ainsi, les valeurs large de l'énergie de Fermi (E_F) (voir le tableau) confirme ce résultat. D'autre part, le carbone et le plomb ne contribuent pas dans la DOST au niveau de Fermi ce qui signifie qu'ils ne contribuent pas dans les propriétés de conduction, ainsi, nous avons noté que les électrons de l'état d du métal M (M=Ti, Zr, Hf) sont contribués d'une manière majoritaire dans les DOST ceci due au pic plus instance proche de niveau de Fermi, ce qui montre que le caractère métallique de ces composés provient de l'état d du métal de transition.

Enfin, nous pouvons tirer comme résultats que le Hf_2PbC est plus conducteur que le Ti_2PbC et ceci plus conducteur que le Zr_2PbC .

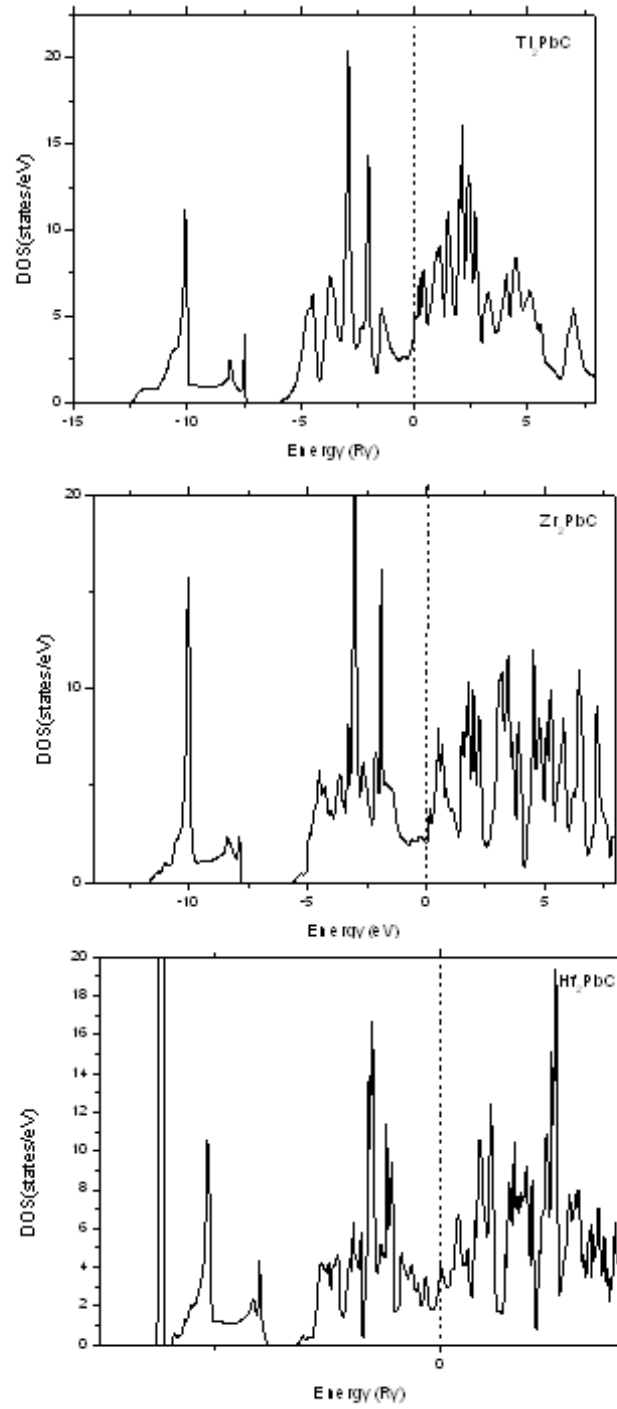


Figure (4.8) : Les densités totales de Ti_2PbC , Zr_2PbC et Hf_2PbC

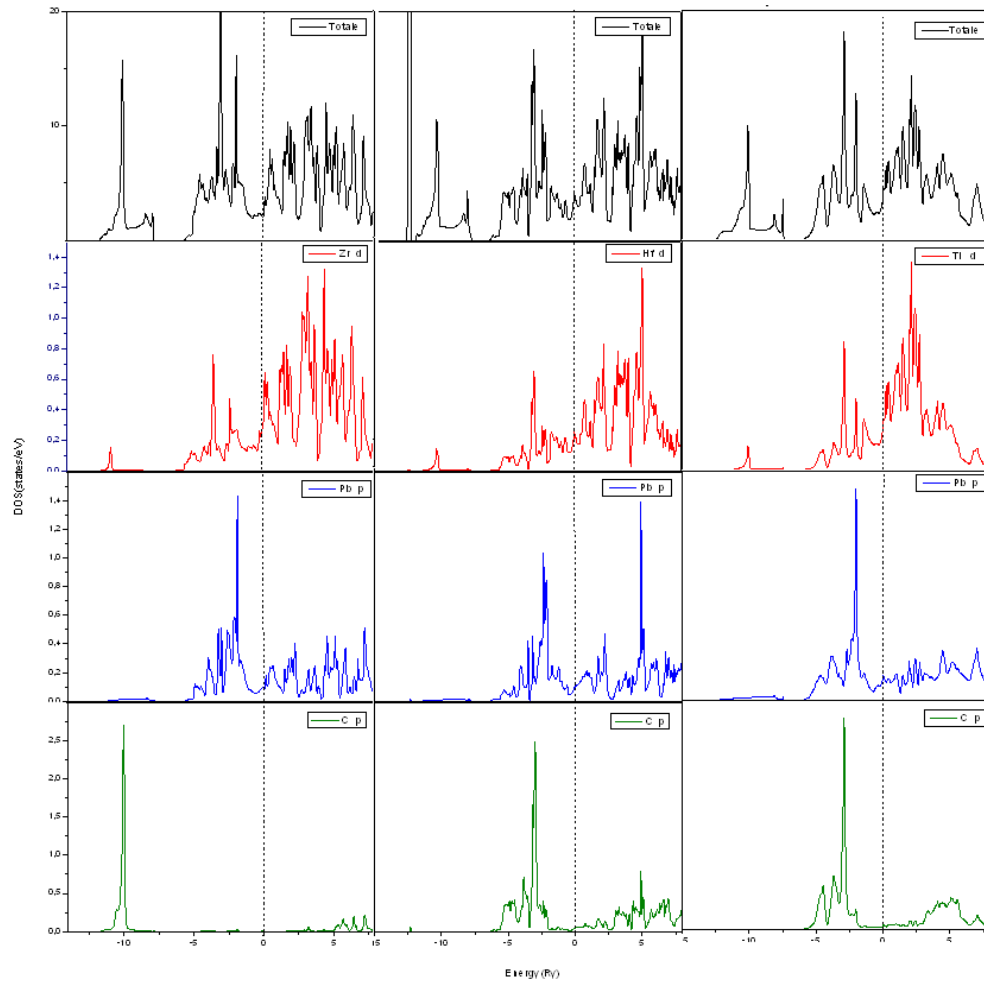


Figure (4.9) : Les densités totales et partielles de Ti_2PbC , Zr_2PbC et Hf_2PbC

4.4.3 La densité de charge

Le calcul de la densité de charge électronique qui est présenté généralement dans un plan ou selon une direction, nous informe sur le transfert de charge et par conséquent sur la nature des liaisons. Ainsi, pour visualiser la nature du caractère des liaisons du Zr_2PbC , Ti_2PbC , Hf_2PbC , nous avons calculé la densité de charge sous forme des contour situé dans le plan basal ($11\bar{2}0$).

Pour mieux comprendre il est important d'appeler l'électronégativité de l'atome, l'électronégativité d'un atome est un concept qui recouvre deux propriétés:

Son aptitude à attirer vers lui les électrons des liaisons établies avec d'autre atome et son aptitude à les garder. En fait parler d'électronégativité d'un atome isolé n'a pas de sens puisque cette propriété ne se manifeste que lorsque des liaisons sont établies, cependant pour un élément donné, le comportement est sensiblement constant et on peut donner une valeur numérique moyenne représentative du caractère électronégativité de cet atome.

L'analyse de la figure (4.12) de la densité de charge nous permis de déduire que l'interaction entre l'atome M (M=Ti, Zr, Hf) et le carbone est de nature covalente et très dure, ainsi, la nature plus électronégative de l'atome C (électronégativité de C = 2.55)[13] comparée à l'atome M (M est Ti, Zr et Hf) (électronégativité de Ti, Zr et Hf est 1.54, 1.33, 1.3 respectivement) [13] confirme la présence d'une liaison ionique entre M et C, tandis qu'une nature plus électronégative de Pb (électronégativité de Pb = 1.87) [13] confirme la présence de la liaison ionique entre Pb et M.

La liaison chimique du ces composés est métallique-covalent -ionique:

La liaison covalente est due aux interactions locales de l'hybridation M (M = Ti, Zr; Hf) (3d) et C (2p) d'autre part la liaison ionique est relative aux interactions locales de l'hybridation M (M = Ti, Zr; Hf) (3d) et Pb (5p).

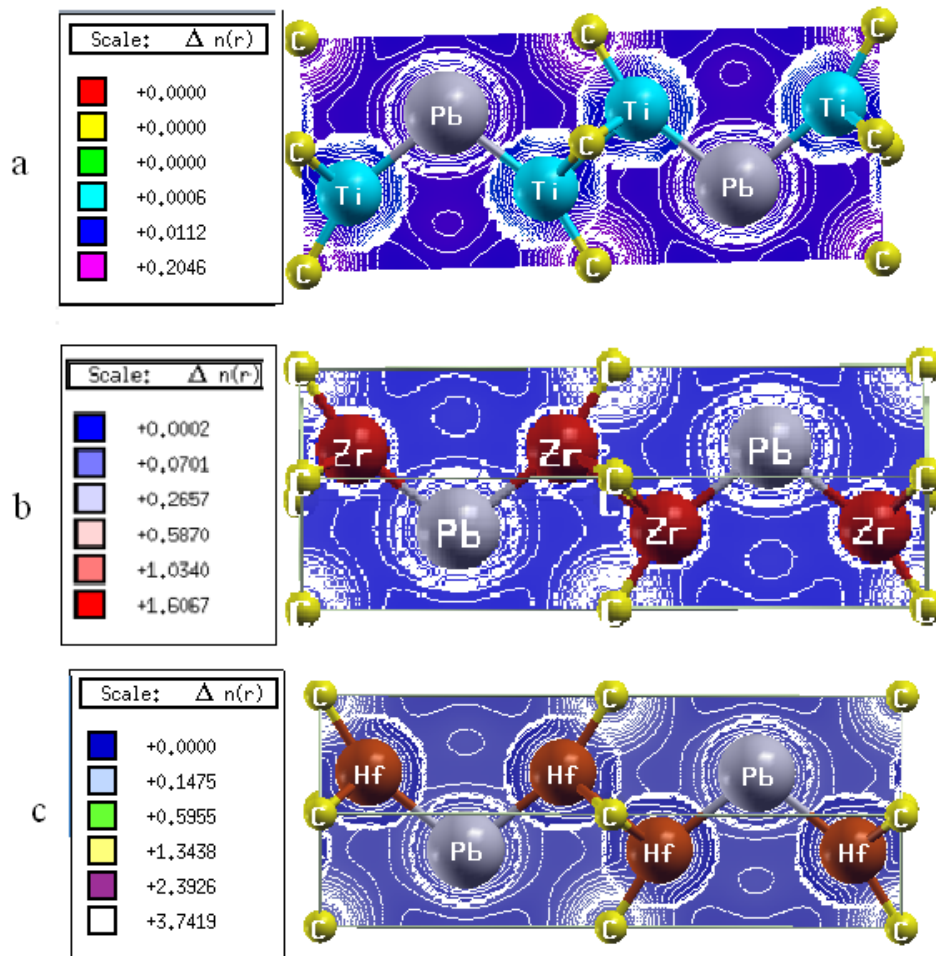


Figure (4.10) : Les densités de charge des trois phases MAX : a)Ti₂PbC, b)Zr₂PbC, c)Hf₂PbC.

4.5 Propriétés élastiques

Les constantes élastiques sont des grandeurs macroscopiques reliant dans les solides homogènes, les contraintes aux déformations [14], le calcul des constantes élastiques permettent d'examiner la stabilité mécanique de l'état fondamental proposée par la méthode FP-LAPW.

Les constantes élastiques C_{ij} permettent l'accès à des informations plus importantes que celle obtenues à partir des calculs de l'énergie totale concernant l'état fondamental d'un système donné.

Dans le cas du petites déformations, l'énergie est s'écrit comme suit:

$$dE = \sigma_{ij}d\delta_{ij} \quad (4.4)$$

Nous rappelons que v_{ij} sont les éléments du tenseur de contrainte et δ_{ij} les éléments du tenseur de déformation.

Les composantes C_{ijkl} du tenseur raideur donnent par la relation suivante:

$$C_{ijkl} = \frac{\partial^2 E}{\partial \delta_{ij} \partial \delta_{kl}} \quad (4.5)$$

Avec

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \delta_{kl} \quad (4.6)$$

Selon Wallace [15], l'énergie interne d'un solide sous contrainte infinitésimale est:

$$E(V, 0) = E(V_0, 0) + V_0 \sum_{ij}^3 (\sigma_{ij})_0 \delta_{ij} + \frac{V_0}{2} \sum C_{ijkl} \delta_{ij} \delta_{kl} + \dots \quad (4.7)$$

où V_0 , $(\sigma_{ij})_0$ et $E(V_0, 0)$ sont le volume, le contrainte et l'énergie du cristal non déformé.

En raison des symétries des tenseurs de déformation et de contrainte, ces tenseurs de rang 2 (3×3) peuvent être réduits en tenseurs de rang 1 (6×1) (c'est-à-dire des vecteurs-colonne), de même, le tenseur de raideur de rang 4 ($3 \times 3 \times 3$) peut être en un tenseur de

rang $2(6 \times 6)$, l'expression (4.6) se simplifie alors à: [16]

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1131} & C_{1112} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2231} & C_{2212} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3323} & C_{3331} & C_{3312} \\ C_{2311} & C_{2322} & C_{2333} & C_{2323} & C_{2331} & C_{2312} \\ C_{3111} & C_{3122} & C_{3133} & C_{3123} & C_{3131} & C_{3112} \\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1223} & C_{1231} & C_{1212} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \delta_{11} \\ \delta_{22} \\ \delta_{33} \\ 2\delta_{23} \\ 2\delta_{31} \\ 2\delta_{12} \end{bmatrix} \quad (4.8)$$

Enfin, comme il est d'usage dans la littérature, nous utilisons la notation de Voigt qui convertit les 2-uplets i, j en un 1-uplet k : $11 = 1$, $22 = 2$, $33 = 3$, $23 = 4$, $31 = 5$ et $12 = 6$. L'équation (4.5) devient: [12]

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \delta_1 \\ \delta_2 \\ \delta_3 \\ 2\delta_4 \\ 2\delta_5 \\ 2\delta_6 \end{bmatrix} \quad (4.9)$$

Suivant la symétrie du cristal, certaines constantes élastiques sont nulles. Pour un cristal hexagonal le tenseurs de raideur correspondant à chaque groupe ponctuel de symétrie s'écrit comme suit.

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix} \quad (4.10)$$

L'expression de l'énergie interne (l'équation (4.5)) se résume à :

$$E(V) = M_0 + M_1\delta_i + M_2\delta_i^2 + \dots \quad (4.11)$$

Où $M_0 = E(V_0, 0)$, $M_1 = V_0 \sigma_j$ et $M_2 = (V_0 C_{ij}/2)$.

Le coefficient de second ordre du polynôme de l'énergie permet de donner la constante élastique C_{ii} :

Où

$$C_{ii} = 2M_2/V_0 \text{ pour } i = 1 \text{ jusqu'à } 3.$$

et

$$C_{ii} = M_2/2V_0 \text{ pour } i = 4 \text{ jusqu'à } 6.$$

Équation (4.11) implique que les coefficients M_0, M_1 et M_3 sont nuls. En réalité, ces coefficients n'atteignent pas zéro dans les calculs, mais approché au cas des petites déformations. Par conséquent, les petites contraintes élastiques i , $i = 1-6$, peuvent être appliquées sur la maille primitive.

Les cristaux hexagonaux sont caractérisés par six constantes élastiques suivantes: C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66} , les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} peuvent être déterminées à partir du changement de l'énergie totale en fonction de la contrainte et le C_{66} en déduisant à partir de C_{11} , C_{12} .

Le tableau (4.1) décrit Les matrices de déformation et les relations élastiques de rigidités pour un hexagonal.

La matrice de distorsion	La structure de distorsion après la déformation	Le groupe d'espace après la déformation	Les relations entre les constantes élastiques
$\begin{bmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1+\delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	Hexagonal	191(P63/mmc)	$c_{11}+c_{12}=\frac{M_2}{V_0}$
$\begin{bmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1-\delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	Monoclinique	11(P2/m)	$c_{11}-c_{12}=\frac{M_2}{V_0}$
$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1+\delta \end{bmatrix}$	Hexagonal	191(P63/mmc)	$c_{33}=\frac{2M_2}{V_0}$
$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1-\delta & 0 \\ 0 & 0 & 1+\delta \end{bmatrix}$	Monoclinique	11(P2/m)	$c_{44}=\frac{M_2}{2V_0}$
$\begin{bmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1+\delta & 0 \\ 0 & 0 & 1+\delta \end{bmatrix}$	Hexagonal	191(P63/mmc)	$2c_{11}+2c_{12}+4c_{13}+c_{33}=\frac{2M_2}{V_0}$

Tableau (4.2) : Les matrices de déformation et les relations élastiques de rigidités pour hexagonal [17].

les trois déformations impliquent que $C_{11} + C_{12}$, C_{33} et $2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}$ ne changent pas le groupe de symétrie d'un hexagonal mais sont accompagnées d'un changement de volume, pour $C_{11} - C_{12}$ et C_{44} les paramètres de maille a, b et c prend des valeurs différentes après la déformation, la maille élémentaire devient monoclinique, les cinq constantes élastiques de Ti_2PbC , Zr_2PbC , Hf_2PbC sont déterminées par exiger les déformations suivantes -2%, -1%, -0.1% et 2% sur le Ti_2PbC , -3%, 2%, -1%, 0.1%, 2% et 3% sur Zr_2PbC et -6%, -4%, -2%, 0%, 2%, 4% et 6% sur Hf_2PbC ces déformations ont été appliqués sur la maille primitive de chaque matériau, l'énergie de l'état fondamental de la maille primitive de ces trois composés ont été déterminées pour toutes ces contraintes de déformation. Les figures (4.7), (4.8) et (4.9) représentent le changement de l'énergie totale en fonction de la contrainte pour les cinq contraintes de déformation, les calculs sont effectués par l'utilisation de la méthode FP-LAPW et l'approximation GGA-Wc, les constantes élastiques sont déterminées par l'utilisation des équations de tableau (4.1), parmi les cinq constantes élastiques C_{44} prend le plus de temps en raison de la maille primitive Monoclinique (voir tableau (4.2)).

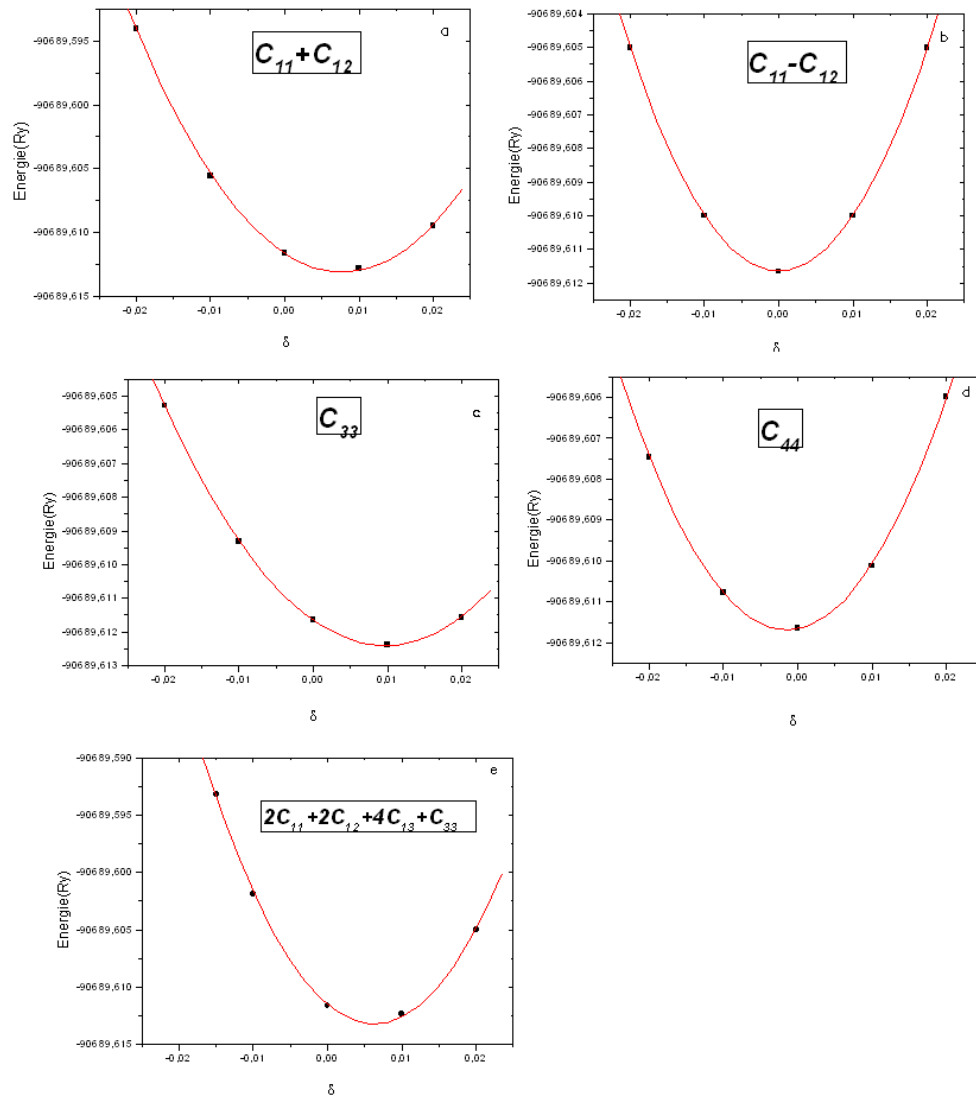


Figure (4.11) : .Le changement de l'énergie totale en fonction de la contrainte pour les cinq déformations de Ti_2PbC

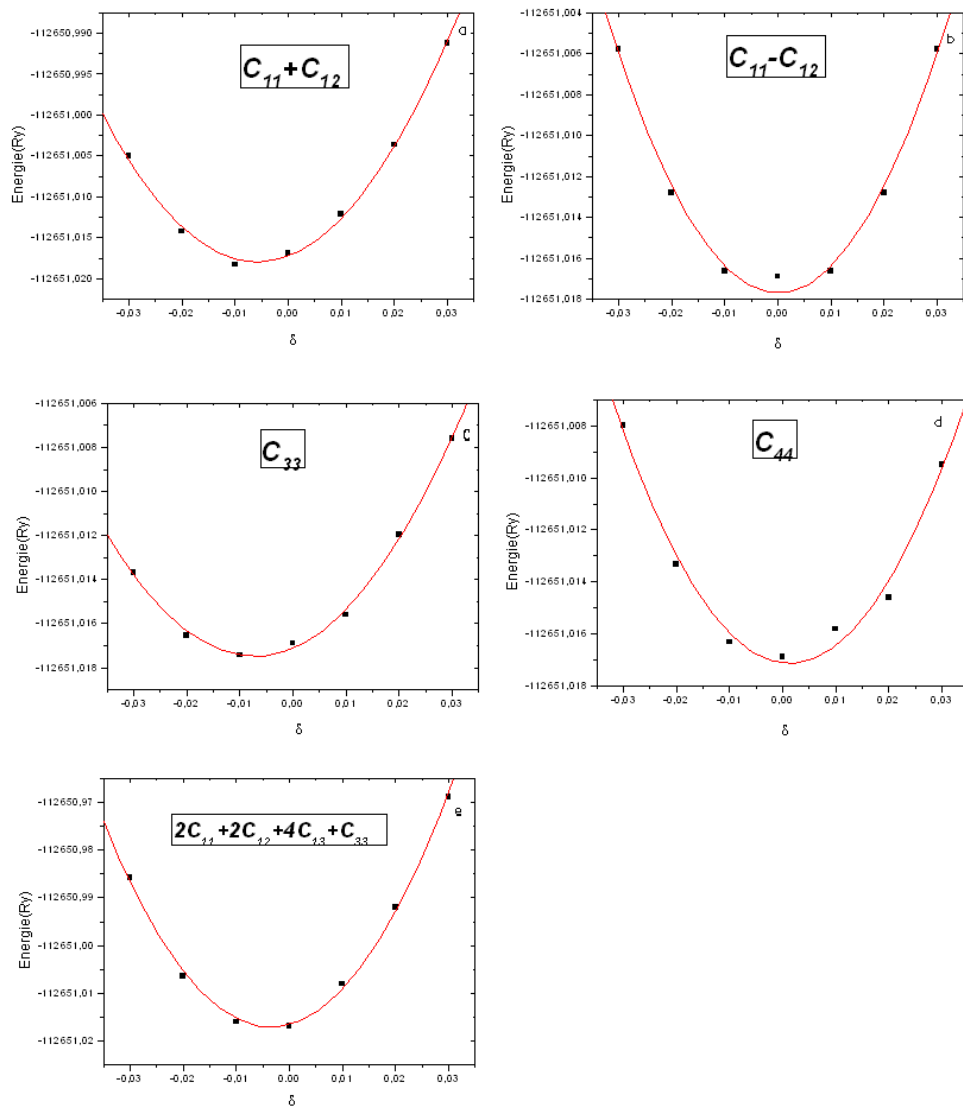


Figure (4.12) : Le changement de l'énergie totale en fonction de la contrainte pour les cinq déformations de Zr_2PbC

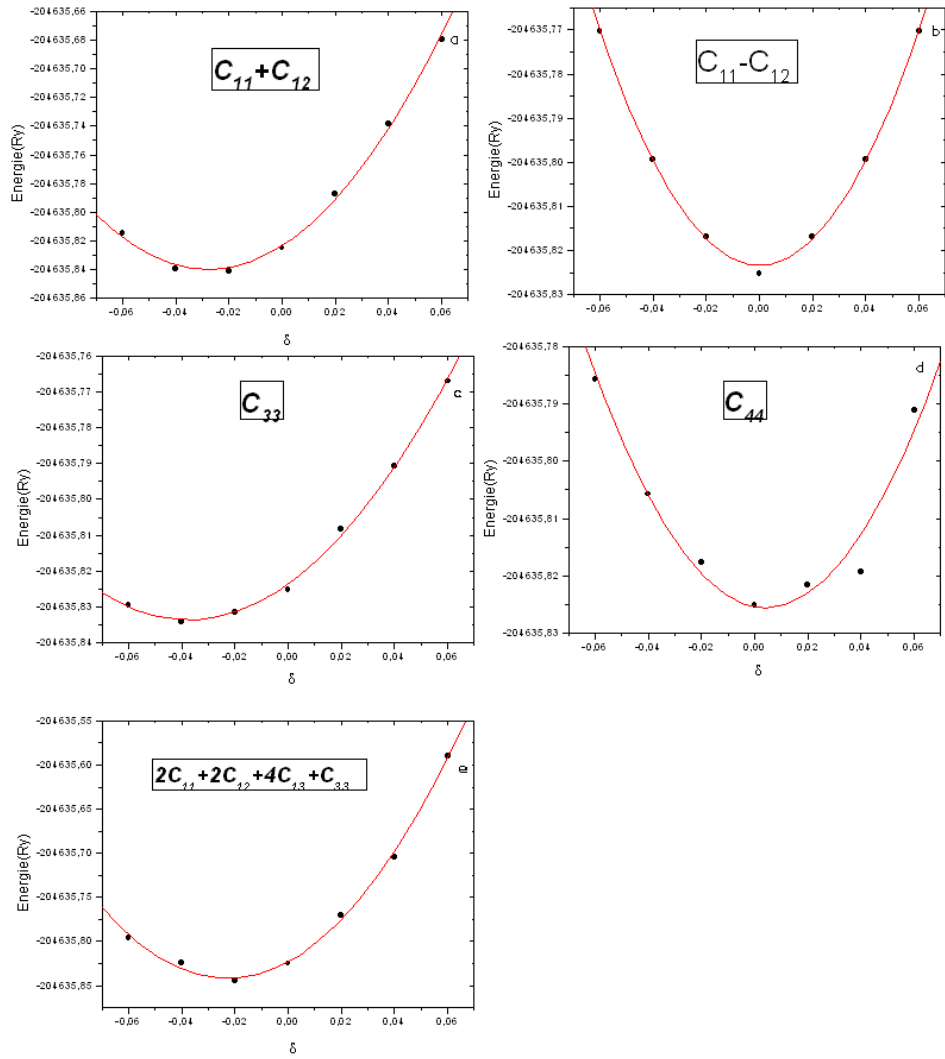


Figure (4.13) : Le changement de l'énergie totale en fonction de la contrainte pour les cinq déformations de Hf_2PbC

La Méthode <i>LAPW</i>	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{13} (GPa)	C_{33} (GPa)	C_{44} (GPa)	C_{66} (GPa)	B/ C_{44}
Zr ₂ PbC	255.6577	60.8087	114.6474	214.5553	68.1022	97.4245	2.1889
Ti ₂ PbC	366.1594	72.5780	100.226	285.9863	109.2267	146.7907	1.5415
Hf ₂ PbC	268.158	44.3212	64.9136	213.4297	75.0689	111.9184	2.1836

Tableau (4.3) : Les valeurs des constantes élastiques des trois phases MAX.

L'évaluation des constantes élastiques a été faite à partir de formules de déformations proposées par Wallace [11], ces formules sont présentées dans le tableau (4.2).

Nous constatons aussi que les constants élastiques des différentes phases vérifient la relation (4.12) [18], ce qui nous confirme que les phases sont stables mécaniquement.

$$\begin{aligned}
C_{66} &= \frac{C_{11}-C_{12}}{2} > 0 \\
C_{11} + C_{12} - \frac{2C_{13}^2}{C_{33}} &> 0 \\
C_{44} &> 0
\end{aligned}
\tag{4.12}$$

Les modules C_{ij} ont un poids lourd dans l'étude des matériaux surtout le module C_{44} , a partir de ce module on peut déterminer plusieurs propriétés telles que la fragilité, ductilité. . . etc.

Les valeurs des modules C_{ij} sont présentés dans le tableau (4.2), elles sont comparables à ceux des phases MAX[19].

Le module de C_{44} montre que le Ti₂PbC plus dure que Zr₂PbC et Hf₂PbC, ce résultat est assimilable à celle trouvée dans la partie d'optimisation.

Les valeurs du B/ C_{44} indiquent que le Zr₂PbC plus ductile que le Ti₂PbC et Hf₂PbC. (Les cristaux malléables sont caractérisés par des grandes valeurs du B/ C_{44} , alors que des solides fragiles sont caractérisés par des petites valeurs du B/ C_{44})[18].

Pour déduire les propriétés polycristallines du matériau considéré, il faut moyenner les modules élastiques pour déduire les modules de compression B et de cisaillement G qui sont directement reliés à la vitesse de propagation d'ondes. On utilise différentes hypothèses

- l'hypothèse de Voigt [20]: On suppose la continuité des déformations, c'est à dire que les grains s'emboitent parfaitement mais que des discontinuités de contraintes peuvent apparaître aux interfaces.

- l'hypothèse de Reuss [21]: On suppose la continuité des contraintes, c'est à dire que les contraintes sont uniformes à travers l'agrégat mais que les grains ne s'emboitent pas parfaitement.

Selon Voigt et Reuss les modules de compression et des cisaillement s'écrit sous la forme d'équation (4.13).

$$\begin{aligned}
 B_V &= \frac{1}{9}[2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] & (4.13) \\
 B_R &= \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{(C_{11} + C_{12}) + 2C_{33} - 4C_{13}} \\
 G_V &= \frac{1}{30}[C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 12C_{66}] \\
 G_R &= \frac{5}{2} \frac{((C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2)^2 C_{44} C_{66}}{3B_V C_{44} C_{66} + ((C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2)^2 (C_{44} + C_{66})}
 \end{aligned}$$

- L'hypothèse de Hill [22]: on utilise une simple moyenne arithmétique des quantités calculées dans le cas Reuss et Voigt pour exprimer le module de compression B et de cisaillement G .

$$\begin{aligned}
 G &= \frac{1}{2}(G_R + G_V) & (4.14) \\
 B &= \frac{1}{2}(B_R + B_V)
 \end{aligned}$$

Le module de Young E et coefficient de poisson ν pour une structure hexagonale sont liés au module de compression B et de cisaillement G . par la relation (4.15) .

$$\begin{aligned} E &= \frac{9BG}{3B + G} \\ \nu &= \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \end{aligned} \quad (4.15)$$

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau (4.4).

La Méthode <i>LAPW</i>	G (GPa)	B (GPa)	E (GPa)	ν
Ti ₂ PbC	156.5659	173.3155	360.9951	0.4
Zr ₂ PbC	100.2066	148.9663	248.4212	0.23
Hf ₂ PbC	112.3278	121.7348	257.7162	0.14

Tableau (4.3) : Le module de cisaillement,,le module de Young,le rapport de Poisson

On constate, d'après les résultats mentionnés dans le tableau (4.3) que les valeurs du module de Young E , de compression B , de cisaillement G et le coefficient de poisson ν des trois composés étudiés sont comparables a ceux des phases MAX [19], elles sont indiqués que le Ti₂PbC est plus dure que Zr₂PbC et Hf₂PbC.

Bibliographie

- [1] An Augmented PlaneWave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystals Properties. Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz.(2008).
- [2] thèse doctorat : étude des propriétés structurales et thermodynamique des composés à base de carbone et de cuivre et de leurs alliages.
- [3] J.P.Perder and Wang, Phys.Rev.B45, 13244 (1992)
- [4] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [5] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390 (1944).
- [6] Métallurgie du minerai au matériau Jean,Philibert,Alain Vignes Yves Bréchet Pierre Combrade .
- [7] Elaboration et caractérisation structurale de films minces et revêtements de Ti₂AlN. Vincent DOLIQUE. (2007).
- [8] Z.Sun, R Ahuja, S Li, J M Schneider, Appl. Phys Lett.83 (2003) 899.
- [9] Z.Sun, D.Music, R Ahuja, S Li, J M Schneider, Appl. Phys Rev B 70 (2004).
- [10] J Wang, Y Zhou, Phy Rev B 69 (2004) 214111.
- [11] Z.Sun, D.Music, R Ahuja, S Li, J M Schneider, Appl. Phys Rev B 71 (2005).
- [12] X-ray absorption spectroscopy, EELS, and full-potential augmented plane wave study of the electronic structure of Ti₂AlC, Ti₂AlN, Nb₂AlC, and (Ti_{0.5}Nb_{0.5})₂AlC.
- [13] Fundamentals of ceramics. M. W. Barsoum.
- [14] Etude par la Méthode Tight Binding d'Énergie Totale des Propriétés Structurales, Élastiques et Électroniques du Cuivre(Cu), de l'Argent (Ag) et de l'Or (Au).
- [15] D.C. WALLACE : Thermoelastic theory of stressed crystals. In H. EHRENREICH, F. SEITZ et D. TURNBULL, éditeurs : Solid State physics, volume 25, pages 301–404. Academic Press, 1970.
- [16] Calcul de constantes élastiques de matériaux solides par simulations. Monte Carlo (2009).
- [17] Détermination of elastic constants of titanium diboride (TiB₂) from first

principales using FLAPW implementation of the density functional theory.

K. B. Panda, K. S. Ravi Chandran.

[18] First-principles study on electronic structure and elastic properties of Ti_2SC .

Y.L.Du, Z.M.Sun, H.Hshimoto, W.B.Tian.

[19] Prediction study of structural and elastic properties under pressure exoect of M_2SnC (M=Ti, Zr, Nb, Hf).A.Bouhemadou.

[20] W. Voigt, Lehrbush der Kristallphysik, Taubner, Leipzig, 1928.

[21] A. Ress, Z. Angew, Math. Mech. 8 (1929) 55.

[22] R.Hill, Proc. Phy. Soc. London A 65 (1952) 349.

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre travail est consacré à l'étude des phases MAX de type M_2PbC ($M = Ti, Zr, Hf$). Nous avons utilisé des méthodes des premiers principes basées sur la Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT) à travers la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code de calcul Wien2k, en utilisant l'approximation du gradient généralisé formulée par Wu - Cohen (GGA-WC(06)) [5] pour l'échange et corrélation,

En premier lieu, nous avons déterminé les propriétés structurales de Ti_2PbC , Zr_2PbC , Hf_2PbC , nous avons déduit que Ti_2PbC plus dure que Zr_2PbC et Hf_2PbC . Nous avons constaté que GGA-WC surestime les paramètres de maille et sous-estime le module de compression.

nous avons étudié les propriétés électroniques en déterminant les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charge, les résultats ont montré que le Hf_2PbC est le plus conducteur, nous avons conclu que le produit chimique des liaisons des composés est *métallique – covalent – ionique*.

Pour vérifier la stabilité mécanique de l'état fondamental, on a calculé les constantes élastiques. A cet effet on a tracé les évolutions des énergies totales en fonction des contraintes, puis on a ajusté ces courbes suivant un polynôme de deuxième degré ainsi nous avons calculés le module de Young et le module de cisaillements.

La méthode FP -LAPW a montré sa puissance de calcul, pour l'étude des nouveaux matériaux en particulier les phases MAX de type M_2PbC ($M = Ti, Zr; Hf$). car c'est une méthode « tout électron » qui ne fait aucune forme d'approximation pour le potentiel et la densité de charge.

Les résultats obtenus nous encouragent d'étendre nos travaux sur ce type de matériaux et d'étudier les propriétés optiques de ces composés

Résumé

Ce travail est consacré à l'étude d'une nouvelle génération des céramiques possédant les phases MAX avec (M un métal, A un élément de la colonne IIIA ou VIA et X est le C ou N).

La première partie de ce travail représente une étude bibliographique générale sur les phases MAX et nous avons décrit les méthodes de calcul utilisées dans notre travail.

Dans un second temps, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et les propriétés élastiques du Ti_2PbC , Zr_2PbC et Hf_2PbC .

Mots clés : MAX, M_2PbC , Ti_2PbC , Zr_2PbC et Hf_2PbC .

Abstract

This work is devoted to the study of the new generation of ceramics having the MAX phases with (M the metal, A the element of the colonne IIIA or VIA and X is the C or N).

In the first part we represented the general bibliographical study on the MAX phases and described the methods of calculation used in our work.

Then, we studied the structural properties, electronic properties and the elastic properties of the Ti_2PbC , Zr_2PbC and Hf_2PbC .

Key-words : MAX, M_2PbC , Ti_2PbC , Zr_2PbC and Hf_2PbC

المخلص

يدخل هذا العمل المقدم في إطار دراسة نوع جديد من الخزف المسمي

les phase MAX

في المرحلة الأولى قمنا بإعطاء فكرة عامة عن هذا النوع من المواد و كذلك تطرقنا إلى الطرق المستعملة في دراستنا.

في المرحلة الثانية قمنا بدراسة الخواص البنوية و درجة ليونة المواد التالية

Hf_2PbC و Zr_2PbC , Ti_2PbC

المفاتيح الكلمات: Hf_2PbC و Zr_2PbC , Ti_2PbC , MAX