

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

Thèse de Doctorat

Présentée par

Mlle Nadjat METADJER

Spécialité: Physique

Option: Sciences des Matériaux

Intitulée

**Etude de la structure électronique et
magnétique du $Fe_{n+1}SiC_n$ ($n=1, 2, 3$) par une
méthode de premier-principes**

Soutenu le.....Juin.....2015

Devant le jury composé de :

Président :	<i>ABIDRI Boualem</i>	<i>Professeur, U. SBA</i>
Examineurs:	<i>RUTERANA Pierre</i>	<i>DR, CNRS, Caen (France)</i>
	<i>CHEN Jun</i>	<i>Professeur, U. de Caen</i>
	<i>(France)</i>	
	<i>FERHAT Mohammed</i>	<i>Professeur, USTO</i>
	<i>AMERI Mohammed</i>	<i>Professeur, U. SBA</i>
Encadreur :	<i>BOUHAFS Bachir</i>	<i>Professeur, U. SBA</i>

Année universitaire 2014-2015

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le Professeur Bachir Bouhafs de m'avoir donné l'occasion de réaliser le présent mémoire au sein de son laboratoire et de m'avoir guidé et conseillé tout au long des différentes étapes de ce projet. Sous sa supervision, j'ai beaucoup appris et ces conseils et suggestions ont contribué à enrichir mes travaux et à aiguiser mon sens critique. Outre ce fait, il m'a aussi permis de bénéficier de la bourse PROFAS B cette dernière m'a permis de découvrir d'autres axes de recherches.

Je souhaite également à remercier le Docteur Pierre Ruterana de m'avoir accueilli au sein de son équipe, pour sa disponibilité tout au long de la période de ma bourse et de m'avoir fait bénéficier de leur expériences et de leur savoirs lors de notre collaboration. Enfin, d'accepter de participer à mon jury de thèse.

Je remercie vivement Professeur Abidri, Professeur à l'université de Djillali Liabes (Sidi Bel Abbès) qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse et juger mon travail.

Je témoigne toute ma gratitude au Docteur Chin, Maître de conférence à l'Université de d'Atroi, Professeur Ferhat, Professeur à l'université de USTO et à Monsieur Ameri, Professeur à l'université de Sidi Bel Abbès pour avoir mobilisé leur temps et leurs compétences afin de juger ce travail.

Je teins vivement à remercier mon chère amie Fouzia, pour son aide précieuse et son soutien.

Enfin, un encore merci à mes amies Nabila, Zoulikha, Marwa, Dounia, Samara, Fafa et Houaria pour leurs soutiens et les très bons moments que nous avons passés ensemble.

Dédicace

A la mémoire de mon rayon de soleil mon papa.

A ma mère pour tout son sacrifice.

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

Qu'il soit pour vous le témoignage de mon infinie reconnaissance pour ces années de compréhension et d'efforts communs.

A mes sœurs Hayet et Nacera.

A mes frères Hamidou, Mourad et Mohammed Radouan.

A la mémoire de mon oncle Kouider.

ملخص :

يُعتبر موضوع بحث هذه الأطروحة استمراراً في مجال الأبحاث العصرية التي تهدف إلى تعميق مفهوم بعض الخصائص الفيزيائية لعناصر MAX التي تُعتبر حالياً كمرشحين جادين في مجال التطبيقات النووية، بناءً على هيكلها الإلكتروني.

في الواقع، لإعطاء مفهوم دقيق وواضح لبعض الخصائص كـ (الإلكترونية، المغناطيسية...) التي هي لحد الآن غير مفهومة ولا واضحة تستلزم بحثاً نظرياً واسع النطاق وذلك باستخدام الطريقة الحسابية الكمومية الخطية المتزايد الموجة السطحية FP-LAPW الذي يعمل على البرنامج WIEN 2k وكذلك بحثاً تطبيقياً معمقاً.

في هذا السياق، قمنا بدراسة مفصلة للخصائص الهيكلية، الإلكترونية والمغناطيسية للعناصر $Fe_{x+1}SiC_x$ ($X = 1, 2, 3$) وذلك باستخدام النظرية الدالة الوظيفية للكثافة من خلال اعتماد على صيغة التقريب الكثافة المحلية الترددية LSDA وأيضاً بإدخال المعامل Hubbard U لتقريب الكثافة المحلية الترددية LSDA+U حيث أن أساس الموجات مستعملة باستخدام البرنامج WIEN2k من أجل كل مغناطيسية مدروسة.

Résumé :

Notre travail de thèse s'inscrit dans la continuité des travaux actuels visant à mieux à comprendre certaines propriétés des phases MAX qui sont aujourd'hui considérées comme des candidates sérieuses pour des applications dans le nucléaire, en se basant sur leurs structures électroniques. En effet, une compréhension fine de certaines propriétés (structural, électroniques, magnétiques,...) encore mal comprise nécessite un large travail théorique (en utilisant la méthode FP-LAPW (code WIEN2k)) et expérimental. Dans ce contexte, nous avons étudié en détail les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la phase $Fe_{x+1}SiC_x$ ($X=1, 2, 3$) par la méthode DFT dans le cadre de fonctionnelles type LSDA et LSDA+U, où une base d'onde planes est utilisée (code WIEN2k) pour chaque configuration magnétique étudiée.

Abstract :

Our work of thesis will be a continuation of the current work to better understand some properties of these MAX phases who are now considered as serious candidates for applications in nuclear energy based on their electronic structure. Indeed, a detailed understanding of certain properties (structural, electronic, magnetic, ..) are still poorly understood requires a broad theoretical work (using the FP-LAPW method (WIEN2k code)) and experimental. In this context, we have studied in detail the structural, electronic and magnetic properties of the phase $Fe_{x+1}SiC_x$ ($X = 1, 2, 3$) by DFT within LSDA functional type and LSDA + U, where the plane wave basis is used (WIEN2k code) for each magnetic configuration studied.

Table des matières

Introduction générale	7
Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les phases MAX	11
I. Introduction.....	12
II. Historique et généralités	12
II. Structure des phases MAX.....	13
III-1. Élément chimique.....	13
III-2. Structure cristallographique des phases MAX.....	14
III.3. Structure électronique des phases MAX	15
IV. Propriétés physique des phases MAX	16
IV.1. Conductivité thermique	17
IV.2. Conduction électrique des phases MAX	19
IV.3. Propriétés élastiques des phases MAX.....	19
IV.4. Propriétés Mécanique :	20
IV.5. Résistance à l'oxydation	25
V. Bilan.....	27
Chapitre II : La Théorie de la fonctionnelle de densité	28
I. Introduction.....	29
II. Hamiltonien du système.....	29
II.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	30
II.2. Approximation de Hartree.....	31
II.3. Approximation Hatree-Fock.....	32
II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	33
III. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	45
Chapitre III : Méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented PlaneWaves).....	47
I. Introduction.....	48
II. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	48
III. Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)	51
IV. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	52
IV.1. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)	53
IV.2. Construction des fonctions radiales	53
IV.3. Les fonctions radiales non relativistes	54
IV.4. Les fonctions radiales relativistes	56

IV.5. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}	61
IV.6. Détermination des potentiels	63
IV.7. Potentiel d'échange et de corrélation	64
IV.8. Les équations variationnelles.....	67
IV.9. Amélioration de la méthode FP-LAPW.....	68
IV.10. Les fenêtres d'énergie multiple	68
IV.11. Le développement en orbitales locales	69
IV.11. Densité de charge de valence.....	70
V. Le code Wien2k:.....	72
Chapitre IV Résultats et Discussion	74
I.Introduction.....	75
II. Méthode de Calcul.....	75
III. Etude des phases $M_{X+1}AC_X$ (M=Ti, Fe, A=Si, Ge) non-magnétiques	77
III.1. Propriétés Structurales.....	77
III.2. Propriétés électronique des phases $M_{X+1}SiC_X$ (M=Ti, Fe).....	80
IV. Etude des phases $Fe_{X+1}SiC_X$ (X=1, 2, 3):.....	86
IV.1. La Stabilité Magnétique des phases $Fe_{X+1}SiC_X$:	87
IV.2. Propriétés Structurales :	96
IV.3. Propriétés électronique des phases $Fe_{X+1}SiC_X$:.....	99
IV.4. Propriétés magnétique:	114
Conclusion générale	116
Références bibliographiques	120

Introduction générale

Introduction générale

Depuis l'éternité, l'homme a cherché à améliorer ses conditions de vie en fabriquant, à partir de son environnement, des outils. A ce sujet, la science des matériaux a donc une longue histoire et si la pratique empirique a dominé celle-ci depuis longtemps, bien des progrès ont été réalisés depuis cela. Les expériences et l'interprétation théorique de ces dernières font que l'on comprend désormais mieux comment, à partir des 92 éléments du tableau périodique, il est possible de les combiner pour fabriquer des outils ayant des propriétés adaptées à leur objet. Jusqu'à maintenant, on est toujours à la recherche de matériaux ayant un panel de propriétés le plus étendu possible. Malheureusement, il s'avère bien souvent que les propriétés ne peuvent être idéales dans tous les domaines. A titre d'exemple, il est très difficile de d'avoir une forte résistance mécanique avec une faible densité et une mise en œuvre (usinage) aisée. Cependant, il existe une classe de matériaux, relativement récente, présentant une gamme de propriétés suffisamment large pour que l'on leur prête attention.

L'histoire a commencé en Autriche et exactement à Vienne dans les années 60, à cette période, Jeitschko, Nowotny et leurs collègues étudiaient la synthèse de carbures et nitrures [1-3]. Leurs travaux ont permis la découverte de plus d'une centaine de nouveaux matériaux. Ces matériaux, dont leurs composition chimique est M_2AX , où M représente un métal de transition, A est un élément du groupe A (principalement IIIA et IVA) et X est soit C et/ou N, les phases H- ou Hägg [4] font partie de cette découverte. Malheureusement, ces travaux furent totalement ignorés et ces phases ont été peu étudiées depuis leurs découvertes car elles n'attirèrent pas l'attention de la communauté scientifique.

Il fallait attendre les travaux de l'équipe de Professeur Barsoum [5] de l'Université de Drexel à Philadelphie (USA), qui ont amorcé l'étude intensive des phases MAX depuis 1996. Ces travaux ont dévoilé tout l'intérêt de ces phases qui représentent une combinaison exceptionnelle, des propriétés céramiques et métalliques. Les phases MAX sont bons conducteurs, leurs conductivité thermique se situent autour de $30W.m^{-1}.K^{-1}$; ils sont des bons conducteurs électriques : leurs conductivités électriques se situent dans la gamme entre $0.37.10^6$ et $14,3.10^6 \cdot m^{-1}$, les phases MAX représente une résistance chimique à l'oxydation jusqu'à 1400 °C. Aussi, ces phases MAX se distingues par leur très grande usinabilité, leurs module de Young qui est autour de 300 GPa pour les phases qui ont $X>1$ [5].

En effet, Ti_3SiC_2 est la phase la plus étudiée jusqu'à présent, c'est une phase commercialisé puisque sa synthèse sous forme massive est relativement aisée. C'est pour

cette raison qu'elle a fait l'objet de nombreuses études en vue d'en déterminer les propriétés physiques et mécaniques. Le Ti_3SiC_2 possède des propriétés intermédiaires entre celles des céramiques (dureté $\sim 4\text{GPa}$ [12], très haute température de décomposition [9-11]) et des métaux (conductivité électrique ou thermique et tolérant à l'endommagement [7, 8]). C'est en fait un matériau tenace, usinable et ayant une grande résistance à haute température.

Depuis les travaux de l'équipe de Barsoun, les phases MAX ont attiré un grand intérêt dans la communauté scientifique [13-15] à cause de leurs propriétés particulières, voire exotiques. A titre d'exemple, le Ti_3SiC_2 possède une conductivité électrique élevée : en réalité, il est plus conducteur que le titane pur. Cette phase (312) est maintenant dans une phase de production industrielle et commercialisée sous le nom de Maxthal par la société suédoise Kanthal. Les applications prévues pour cette phase sont multiples. Par exemple, son excellente résistance aux chocs thermiques nous autorise d'en faire des résistors de four. Les revêtements de surface pour contacts électriques constituent aussi une autre application envisagée. Cependant, Ti_3SiC_2 possède de très bonnes propriétés tribologiques et une faible résistance de contact [6]. Ainsi, les phases MAX sont des bons résistants aux hautes températures tout en conservant une certaine ductilité, cette propriété est évidemment intéressante pour des applications industrielles. De plus, ces phases possèdent la particularité de pouvoir former des solutions solides très étendues où les différents éléments chimiques M, A ou X restent confinés sur leurs sites. Par conséquent, elles possèdent donc une certaine flexibilité permettant d'envisager une adaptation de leurs propriétés à des besoins spécifiques.

L'intérêt apporté à ces phases est donc grand. Certaines d'entre elles sont actuellement en cours d'étude par la société de la zone 2, cette société a été créée par T. El-Raghy et M.W. Barsoun, en partenariat avec des entreprises américaines. Malgré tous ces efforts, un large travail reste à fournir pour expliquer et optimiser leurs propriétés.

Le nombre des phases MAX et leurs solutions solides découverts continue à se étendre, grâce à la combinaison de l'expérimentale [16-19] et de la théorie de la fonctionnelle de la densité théorique (DFT) approches [17-19]. Récemment, une nouvelle série des phases MAX a été découverte, ou cette dernière possède non seulement les propriétés inhabituelles des phases MAX, mais aussi des propriétés magnétiques dans des conditions ambiantes [20, 21]. Cette série représente les phases MAX magnétiques qui seraient d'excellents candidats pour des multiples d'applications, à titre d'exemple : le domaine nucléaire,...

La présente étude dans cette thèse s'intéresse à l'étude ab initio (FP-LAPW) des différentes propriétés des phases $\text{Fe}_{n+1}\text{SiC}_n$ ($n=1, 2, 3$). Notre travail de thèse s'inscrit dans la

continuité des travaux actuels visant :

- ✓ La recherche des phases MAX magnétiques. Notre choix a été dirigé vers le Fer (Fe) comme étant l'élément M de ces phases. Ce choix a été dicté par les propriétés ferromagnétiques bien connus que possède du Fer.
- ✓ A mieux comprendre certaines propriétés de ces matériaux en basant sur leurs structures électroniques. En effet, une compréhension fine de certaines propriétés (structural, électroniques, magnétiques,..) encore mal comprise nécessite un large travail théorique, puisque ces phases MAX sont aujourd'hui considérées comme des candidates sérieuses pour des applications dans le nucléaire.

Pour atteindre notre but, on a choisi d'utiliser la méthode ab-initio (FP-LAPW) code Wien2k, qui est une méthode parmi les méthodes ab-initio. Ces méthodes représentent un outil important dans la prédiction des nouveaux matériaux.

En résumé, ce présent mémoire s'articule autour de quatre chapitres.

Le premier est consacré à la présentation des phases MAX, c'est à dire une synthèse générale sur leurs structures et de leurs différentes propriétés physiques et mécaniques. Nous présenterons aussi quelques résultats fournis par une liste non exhaustive d'articles publiés sur le sujet, essentiellement par le groupe de M.W. Barsoum.

Le chapitre II décrit les fondements théoriques sur lesquels sont basés les calculs réalisés et met en évidence l'origine de certaines limitations de la DFT et de certaines erreurs numériques.

Le chapitre III décrit en détail la méthode FP-LAPW.

Enfin, le chapitre IV présente les différents résultats obtenus par la méthode FP-LAPW, code Wien2k, on utilisant les deux approches LSDA et LSDA+U. Nous discuterons ces résultats ainsi que l'influence du paramètre d'Hubbard dans les différentes propriétés étudiés.

Enfin, on conclure notre mémoire par une conclusion générale qui résumera l'ensemble des travaux réalisés dans cette mémoire on utilisant la méthode FP-LAPW.

Chapitre I :
Synthèse bibliographique sur
les phases MAX

I. Introduction

Ce chapitre vise à donner une synthèse générale sur la famille des phases MAX. Ces phases possèdent des propriétés intéressantes, qui sont intermédiaires entre les métaux et les céramiques, dont une description succincte est donnée dans la suite.

Cette famille suscite un intérêt croissant au sein de la communauté scientifique ce qui justifie l'intérêt qu'on leur porte à eux.

II. Historique et généralités

Au cours des années 60, Nowotny publia un article de revue [3] récapitulant les travaux de son groupe portant sur la synthèse de carbures et nitrures. Parmi ces phases, plus d'une trentaine font parties des phases dites de Hägg ou phases H. Ces phases H qui ont une symétrie hexagonale, possèdent une structure particulière. Ce sont des composés lamellaires formés d'unités M_2X (où M est un métal de transition et X est C et/ou N) séparées par un plan pur d'un élément du groupe A (principalement IIIA et IVA), c'est à dire que leur formule chimique est M_2AX . Ces travaux furent les premiers sur ce qui deviendrait les phases MAX.

En 1967, Nowotny et son groupe découvrirent les phases Ti_3SiC_2 et Ti_3AlC_2 , ces deux matériaux étant reliés structurellement aux phases H puisqu'ils sont formés d'une alternance de plan pur d'élément A et d'unités M_3X_2 . On réalisa après que les phases H découlaient d'une classe plus vaste de matériaux de formule chimique $M_{n+1}AX_n$ ($n = 1, 2, 3...$) d'où leur nom de phases MAX. Selon cette nomenclature, les phases de Hägg [5] sont donc des phases MAX 211 alors que Ti_3SiC_2 et Ti_3AlC_2 sont des phases MAX 312.

Malgré ces travaux, l'intérêt porté à ces phases à commencer qu'à partir de l'année 1996 et ceci grâce aux travaux réalisés par Barsoum et son équipe [5] de l'université de Drexel à Philadelphie (USA).

Il existe aujourd'hui plus d'une cinquantaine de phase MAX, certaines n'ayant été synthétisées que sous forme massive et d'autres sous forme de couches minces, la majorité étant de type 211. En effet, jusqu'à présent, les phases MAX les plus connues sont que trois phases de 312: Ti_3SiC_2 , Ti_3GeC_2 et Ti_3AlC_2 et deux phases de 413: Ti_4AlN_3 et Ti_4SiC_3 (cette dernière uniquement sous forme de couches minces [23]). Notons de plus, que récemment, une équipe suédoise a synthétisé sous forme de couches minces [24]

de nouvelles phases dérivées des phases MAX de type $Ti_5Si_2C_3$ et $Ti_7Si_2C_5$. Ces dernières phases ne satisfaisant pas à la formule générale des phases $M_{n+1}AX_n$, ils sont en fait constituées d'une alternance de Ti_3SiC_2 et de Ti_2SiC .

Le Ti_3SiC_2 , a fait l'objet de nombreuses études en vue de déterminer les propriétés physiques et mécaniques. Actuellement, ce composé est commercialisé puisque sa synthèse sous forme massive est relativement aisée.

II. Structure des phases MAX

III-1. Élément chimique

Les phases MAX tiennent leur nom de leur composition chimique : $M_{n+1}AX_n$, où M est un métal de transition, A un élément du groupe A, et X représente l'azote ou le carbone. L'indice n varie de 1 à 3. Les structures M_2AX , M_3AX_2 et M_4AX_3 correspondantes sont nommées respectivement 211, 312 et 413. La figure I.1 montre les différents éléments utilisés, et donne la liste des phases thermodynamiquement stables [3, 22]. Toutes les phases MAX n'ont pas été synthétisées à ce jour.

The figure shows a periodic table with elements highlighted in black to indicate their use in MAX phases. The legend defines the categories:

- M (early transition metal):** Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn.
- A (group A element):** B, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn.
- X (Carbon or Nitrogen):** C, N.

Fig. I.1 : Localisation dans le tableau périodique des éléments constitutifs des phases MAX.

III-2. Structure cristallographique des phases MAX

Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, les phases MAX sont des composés lamellaires hexagonaux et sont décrites par le groupe d'espace $P6_3/mmc$ ($D6h4$) avec deux formules unitaires par maille élémentaire. Dont la Figure I.2 présente les différentes cellules unitaires selon la valeur n .

Dans chaque cas des phases 211, 312 et 413, nous avons une alternance des 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_2AlN) 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.

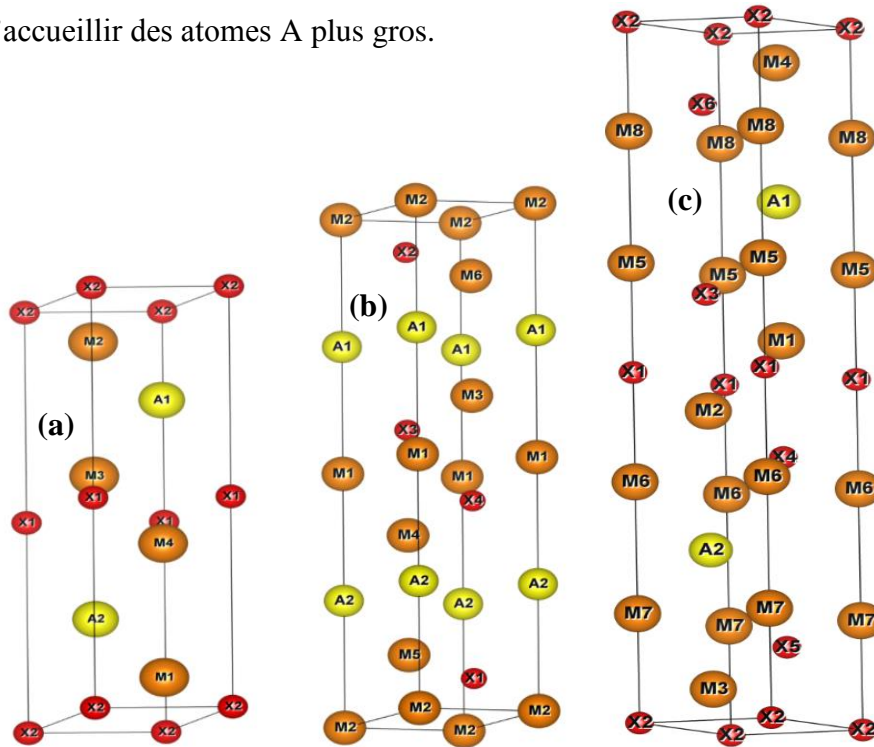


Fig. I.2 : Cellule unitaire des phases 211 (a), 312 (b), 413 (c) tracées par VESTA[128].

Cette structure cristalline originale fait que les phases MAX peuvent être qualifiées comme étant des matériaux nano lamellaires ce qui est clairement mis en évidence sur les images de microscopie électronique haute résolution (METHR) [23].

III.3. Structure électronique des phases MAX

Les travaux expérimentales [13, 16] et théoriques [17, 24] sur les phases MAX, ont dévoilé l'existence des points communs entre les liaisons dans les phases MAX avec celles existant dans les deux binaires TiC et TiN [25] pour lesquels coexistent les trois principaux types de liaison : métallique, covalente et ioniques. Dans ces deux binaires TiC et TiN, la densité d'état au niveau de Fermi n'est pas nulle. Le caractère ionique de la liaison résulte du transfert de charge partiel des orbitales d vers l'élément non métallique, c'est à dire le carbone, C ou l'azote, N [26].

A titre comparatif, les densités d'états des trois phases 211 : Ti_2AlN , Ti_2AlC et Nb_2AlC obtenues par le calcul ab-initio [24] sont représentés sur la figure I.3.

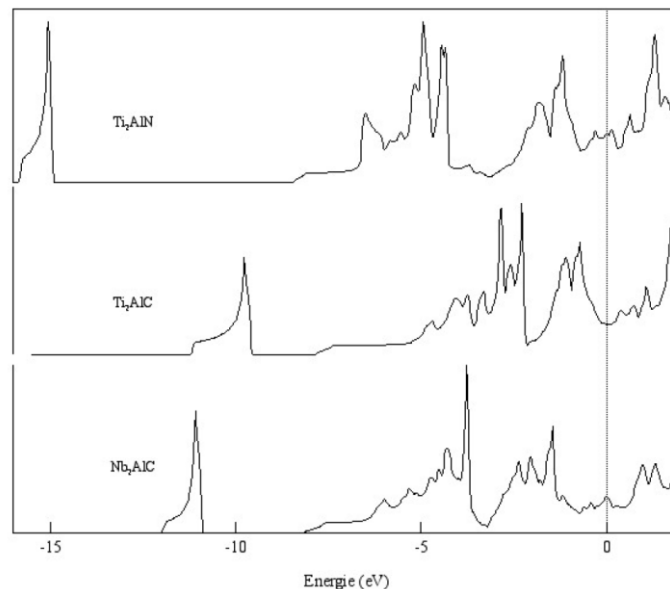


Fig.1.3 : Densités d'états totales (TDOS) de Ti_2AlN , Ti_2AlC et Nb_2AlC [24].

Il est clair que la densité d'état est non nulle au niveau de Fermi, ce qui affirme le caractère métallique dans les phases MAX. D'après les densités d'états partielles de Ti_2AlN [24] (voir la figure I.4), on note la présence de trois bandes : la bande de basse énergie est dues essentiellement aux états X s . la seconde bande qui est légèrement profonde correspond à une hybridation Ti- d N- p . Cependant, près du niveau de Fermi l'hybridation principale concerne les états Ti d et Al p .

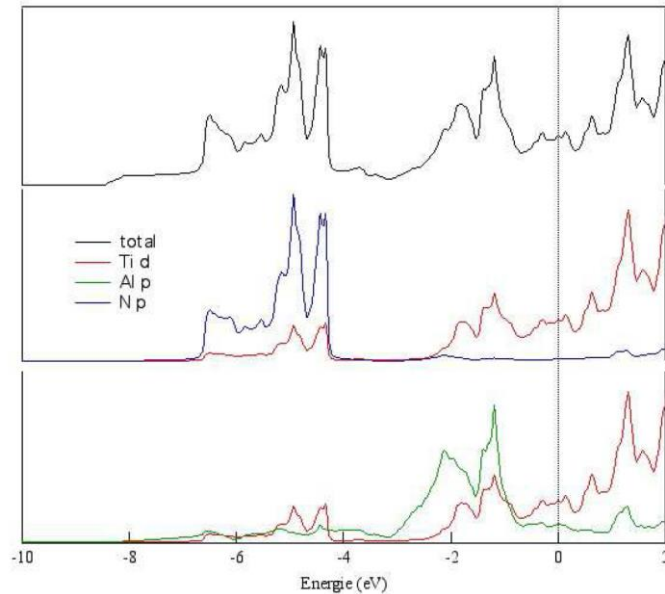


Fig.1.4 : Densités d'états totales (TDOS) et partielles de Ti_2AlN [24]

Les liaisons p - d entre Ti et C (M-X) sont fortes comme dans le cas de TiC. On observe le caractère ionique par l'existence de transferts de charges significatifs des éléments M vers les autres éléments A et X. Les modèles prédisent une anisotropie dans les valeurs de conductivité électrique, portée essentiellement par les plans M [27].

IV. Propriétés physique des phases MAX

La caractéristique des phases MAX est qu'elles combinent des propriétés caractéristiques des céramiques et certaines propriétés usuelles des métaux. Les propriétés d'une phase $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ présentent également souvent des similitudes avec la phase MX correspondante.

Thermiquement, élastiquement, chimiquement, et électriquement, les phases MAX partagent les mêmes privilèges que l'élément binaire MX correspondant. Elles sont élastiquement rigides, conductrices thermiques et électriques. Cependant, elles dévoilent un comportement mécanique très différent. Elles sont facilement usinables, résistantes aux chocs thermiques et tolérants à l'endommagement.

IV.1. Conductivité thermique

Comme la majorité des céramiques techniques, les phases MAX sont de très bons conducteurs thermiques comme le montre les travaux de Barsoun [13]. Ces travaux sont reportés dans le Tableau I.

Tableau I : conductivité thermique de quelques composés binaires et ternaires [13].

Composé	K_t (W/m*K)		300K		1300K	
	300K	1300K	K_e	K_{ph}	K_e	K_{ph}
Ti ₃ SiC ₂	34	33	33 (97%)	1 (3%)	32 (97%)	1 (3%)
Nb ₂ SnC	17.5	30.5	12.5 (72%)	5 (28%)	25 (82%)	5 (18%)
Ti ₄ AlN _{2.9}	12	20	2.8 (23%)	9.2 (77%)	10 (50%)	10 (50%)
Ti ₂ AlC	46	36	20 (43%)	26 (57%)		
TiC _x	33.5	39	12 (36%)	21.5 (64%)	24 (66%)	15 (38%)
TiC _{0.96}	14.4	33.4	7.35 (50%)	7.05 (50%)		
TiN _{0.99}	27.4	45.3	29.4			

La dépendance de la conductivité thermique en fonction de la température est représentée dans la figure (I.5) pour les Ti₃SiC₂ [28], Ti₄AlN₃ [29].

D'après la figure ci-dessous, il est clair que Ti₂AlC possède la conductivité thermique la plus élevée et la plus faible est celle de Ti₄AlN₃. Les conductivités thermiques de Ti₂AlC et Ti₃SiC₂ sont plus élevées que celle de l'élément de titane pur.

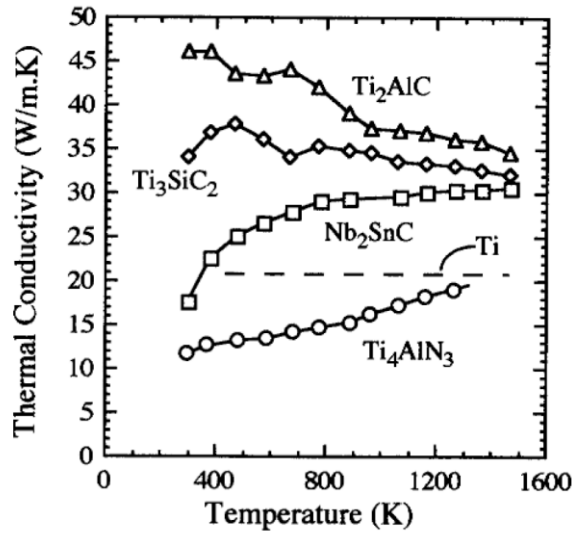


Fig. I.5 : La dépendance de la conductivité thermique en fonction de la température des ternaires.

Il est bien courant que la conductivité dans les composés binaires dépend très fortement de la concentration en défauts ponctuels, qui présentent des centres de diffusion très "efficaces" pour les phonons. Dans les phases MAX la contribution des phonons à la conductivité totale est plus faible. Ceci s'explique par l'interaction forte entre les vibrations des phonons du réseau et les défauts contenus dans ce dernier [30, 31]. Ces résultats peuvent être interprétés par le fait que les éléments du groupe **A** sont très peu liés à la structure MAX, ils sont favorables à la diffusion de phonons ou ils jouent le rôle de centres diffuseurs. Dans ce contexte on peut donc considérer que les atomes **A** sont des "clochettes" vibrant de façon plus importante que les autres atomes de la structure.

Les phases MAX ne fondent pas, mais se décomposent à haute température ont produisant le carbure ou le nitrure du métal de transition et l'élément du groupe **A** selon la réaction périmétrique suivante:



La température de décomposition varie de 850 °C pour le Cr₂GaN [32] à plus de 2300°C pour le Ti₃SiC₂ qui est particulièrement réfractaire [33].

Finalement, la raison pour laquelle ces phases conduisent bien la chaleur est essentiellement due à leur bonne conductivité électrique.

IV.2. Conduction électrique des phases MAX

Les phases MAX sont de bons conducteurs électriques comme les métaux, leurs conductivités électriques sont comprises entre $0.37.10^6$ et $14,3.10^6 \Omega^{-1}.m^{-1}$ ce qui correspond à des résistivités entre 0.07 et 2.7 $\mu\Omega.m$ à la température ambiante. Comme les métaux, leurs résistivités décroissent linéairement avec la diminution de la température [13].

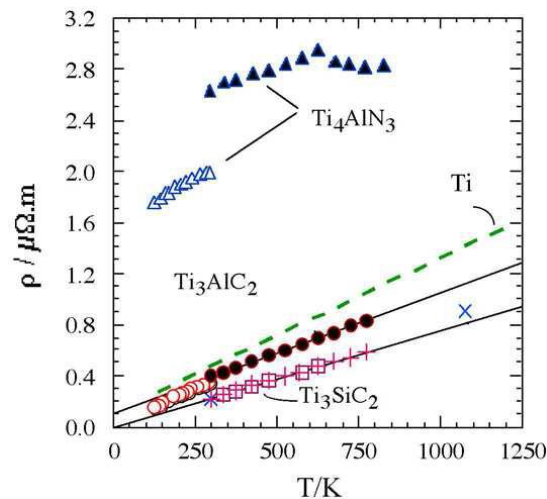


Fig. I.6 : Résistivité électrique de quelques phases MAX en fonction de la température [13].

L'analyse par XPS du Ti_3SiC_2 effectuée par Kisi et al. [34] a permis d'expliquer la nature des liaisons entre les différents éléments constituant la phase MAX, en comparant le spectre de Ti_3SiC_2 à celui de TiC . Ce travail a permis d'apporter des informations sur son comportement électrique.

Dans Ti_3SiC_2 , les distances entre $Ti-C$ sont plus faibles que dans le TiC . Ceci peut expliquer la meilleure conductivité électrique du Ti_3SiC_2 . Il paraît aussi qu'au vu des distances interatomiques en leur sein, les plans de silicium ne jouent aucun rôle dans la conduction électrique de Ti_3SiC_2 , laissant à prévoir une relative anisotropie des propriétés électriques à l'échelle d'un grain [34].

IV.3. Propriétés élastiques des phases MAX

Généralement, les phases MAX sont élastiquement plutôt rigides. Ceci est tout particulièrement vrai dans les cas des composés 312. A la température ambiante, les modules d'Young, prennent des valeurs supérieures à 300 GPa, les valeurs des modules de

cisaillement μ_{RT} sont à l'entour de 120 GPa ainsi ceux de rigidité B sont généralement proches de 200GPa et le coefficient de Poisson est de l'ordre de 0.2[13] pour tous ces matériaux.

Les phases MAX se comportent comme étant des céramiques usinables à température ambiante [13]. Cette caractéristique hors du commun constitue ce qui le rend très intéressantes pour les applications.

IV.4. Propriétés Mécanique :

Les propriétés mécaniques des phases MAX sont surprenantes. La plupart des études a été effectuée sur la phase Ti_3SiC_2 . Comme la majorité des matériaux, les propriétés mécaniques de Ti_3SiC_2 dépendent de la taille des grains.

IV.4.1. Comportement en traction et en compression

Les courbes de déformation-contrainte typiques du Ti_3SiC_2 déformés par compression à différentes températures et pour différentes tailles de grains sont présentées sur la figure.I.7 [35].

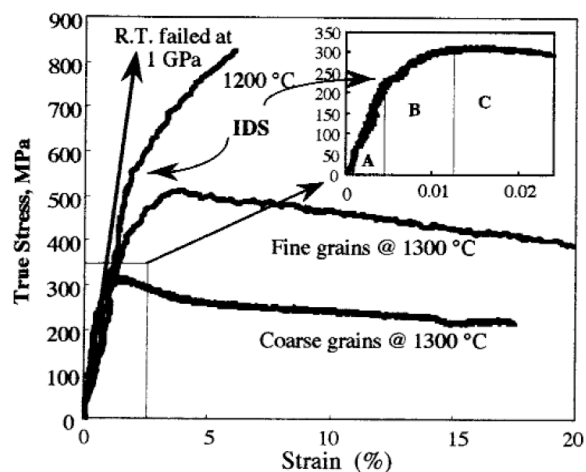


Fig. I.7 : Courbes déformation-contrainte de Ti_3SiC_2 à différentes température et pour différentes tailles de grains [35].

La contrainte à la rupture dépend de la taille de grains : pour les microstructures à petits grains elle a lieu à environ 1 GPa et pour celles à gros grains à environ 700 MPa. Les

courbes mettent en évidence l'existence d'une transition fragile-ductile pour ce matériau aux alentours de 1200 °C. L'encart montre un zoom de la zone encadrée sur la figure I.7 à 1300°C qui comporte trois régions : un domaine élastique (A), un domaine de déformation inélastique ou une étape transitoire de durcissement apparent (B), et un domaine d'adoucissement avant rupture (C). Pour des températures élevées, l'étendue du domaine d'adoucissement devient plus importante que celui du domaine de durcissement.

Ces allongements à la rupture ne dépendent pas seulement de la température mais aussi de la vitesse de déformation [35] (voir figure I.8). Ce genre de sensibilité à la vitesse de déformation, proche de 0.5, correspond davantage à un comportement de solides superplastiques qu'à des métaux ou céramiques classiques [37-39].

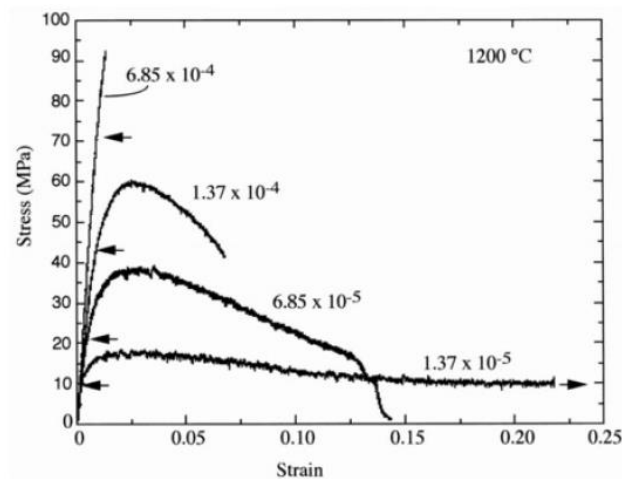


Fig.I.8 : Contrainte-déformation de Ti_3SiC_2 en fonction de la vitesse de déformation à 1200°C pour des petites tailles de grains [36].

Il est intéressant de noter que les phases MAX sont des polycristallins plastiquement très anisotropes où la déformation se fait majoritairement, par glissement dans les plans de base. Cette anisotropie explique parfaitement pourquoi la réponse de ces phases aux contraintes est si dépendante de la vitesse de déformation. Si la contrainte est appliquée rapidement, Ces matériaux deviennent fragiles mais si la vitesse de chargement devient faible, ils deviennent légèrement plastiques (figure I.8). Dans tous les cas les microfissures et la nature des liaisons jouent un rôle déterminant dans leur réponse fragile.

IV.4.2. Mécanisme de déformation et "kink band"

Dans le cas de Ti_3SiC_2 qui est un échantillon polycristallin testé à la température ambiante [36], l'influence de la vitesse de déformation est tellement importante qu'il est possible d'avoir un peu de plasticité (1-2%) avant rupture. Cette plasticité provient de la formation de bandes de déformation qui font typiquement un angle de 45° avec la direction de déformation.

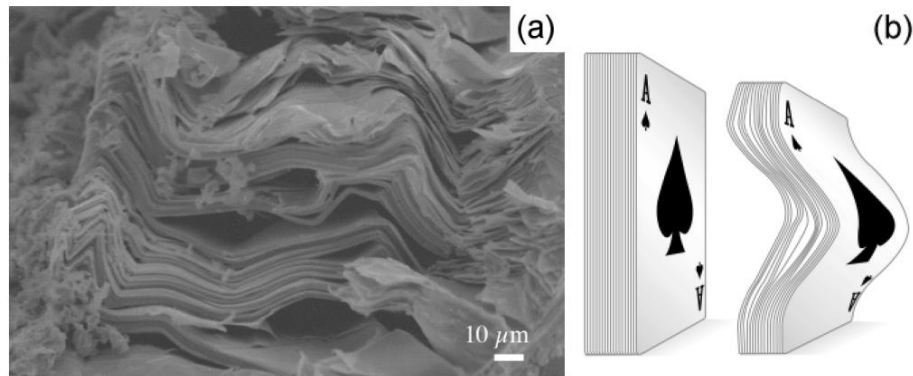


Fig. I.9 : Structure nano lamellaire du Ti_3SiC_2 . La face fracturée (a), extraite de [40], montre le mode de déformation des lamelles : (b) ce principe de déformation se rapproche de celui d'un jeu de cartes sollicité parallèlement aux plans des cartes [22].

Les uniques dislocations observées dans les phases MAX sont des dislocations localisées dans les plans de base (plans a-b) [13]. La structure lamellaire de ces phases leur attribue un mécanisme bien particulier de déformation qui leur permet de dissiper de l'énergie: c'est le mécanisme de formation de « kink band » c'est à dire la formation de bande de cisaillement ou de bandes de pliage. Ce phénomène apparaît essentiellement dans les matériaux qui ont une grande anisotropie de leur résistance en cisaillement, mais il est plutôt rare de l'observer dans le cas d'un poly cristal.

Orowan [41] fut le premier à observer la formation de bandes de pliage ou de cisaillement pour des cristaux hexagonaux de zinc sollicités parallèlement à leurs plans de bases [41]. Plus tard, Hess et Barrett [42] proposèrent un modèle pour expliquer la formation de ces bandes par un glissement régulier des dislocations. Les essentielles étapes de leur modèle sont représentées schématiquement sur la figure I.9.

La déformation élastique d'une longue colonne fine de longueur L sollicitée parallèlement à cette longueur figure I.10.a, induit l'apparition de deux points de cisaillement maximum, situés en $L/4$ et $3L/4$ si on suppose que la symétrie est parfaite (Fig. I.10.b). Au-delà d'une certaine valeur, ce cisaillement est suffisant pour créer des paires de dislocations (qui deviendront des sous-joints de flexion) de signes opposés se déplaçant dans des directions opposées Fig. I.10.c. Il résulte la séparation d'une région d'orientation cristallographique différente (la région fortement perturbée) du reste du cristal qui est non déformé par deux plans de kink, ou deux sous-joints de flexion notés BC et DE sur la figure I.10.d.

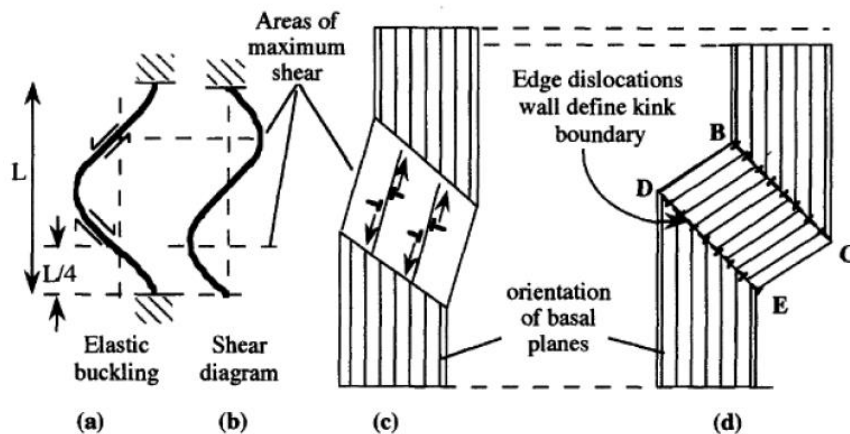


Fig. I.10 : représentation schématique du mécanisme de formation des sous-joints de flexion [13].

C'est Frank et Stroh [43] qui ont proposé une explication pour la formation des plans de pliage et des murs de dislocation. Dans lequel les paires de dislocations de signes opposés se créent à l'extrémité d'un pliage de forme elliptique lorsque la contrainte de cisaillement appliquée est supérieure à une valeur critique, noté T sur la figure I.11.a.

Il est important de noter que :

- ✓ Les sous-joints de flexion (les murs) ainsi créés ont tendance à s'attirer immédiatement, mais restent séparés sous l'action de la contrainte extérieure appliquée figure I.11.b. Ces murs s'allongent par création de plus en plus de dislocations et dès qu'ils atteignent une surface libre l'attraction entre eux disparaît, les murs devenant des plans parallèles et s'éloignant peu à peu les uns des autres.
- ✓ Des travaux de compression sur la phase Ti_3SiC_2 à température ambiante ont mis en évidence un comportement réversible, reproductible. En effet, au relâchement de la

contrainte, les deux murs de bande de pliage s'attirent et s'annulent ainsi permettant au grain de retrouver alors sa structure initiale.

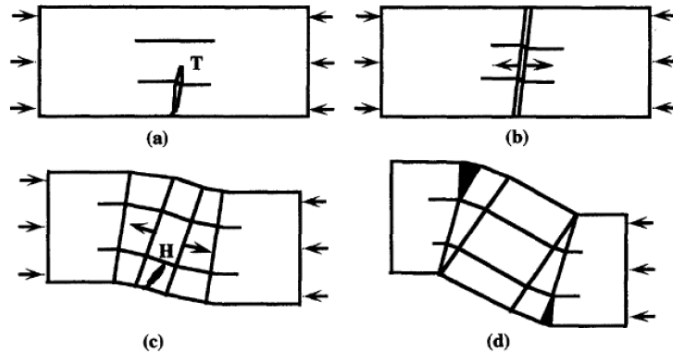


Fig. I.11 : Formation des bandes de pliage : modèle de Frank et Stroh (extraite de [13]).

IV.4.3. Dureté et tolérance à l'endommagement

La dureté des phases MAX est relativement faible et plutôt anisotrope par rapport à celle des phases MX. En effet, 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 [13]. Il faut noter aussi, l'importance de la remarquable résistance à l'endommagement des phases MAX.

La tolérance à l'endommagement de Ti_3SiC_2 ([8, 35]) et de Ti_3AlC_2 [44]) en fonction de la charge appliquée est représentée sur la figure I.12. Le comportement attendu pour une céramique parfaite est représenté en pointillé sur la figure. Par contre, la zone hachurée sur la gauche des courbes représente la résistance à la flexion résultant des fissures naturelles dans le matériau.

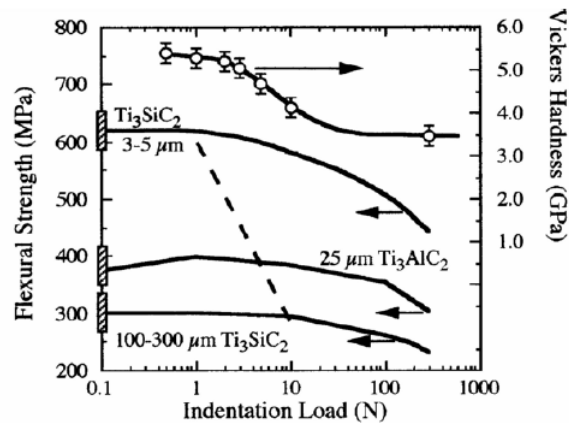


Fig. I.12 : Résistance à la charge appliquée pour des phases MAX (extraite de [8, 44]).

Il est clair, que pour Ti_3AlC_2 qui est un matériau relativement mou (sa dureté comprise entre 5 GPa pour les faibles charges et 3.5 GPa pour les fortes charges), la résistance à la flexion post-indentation ne dépend pas de la charge d'indentation. La diminution de la résistance à la flexion est du même ordre de grandeur que celui de la de la surface transverse.

En général, les indentations Vickers dans les solides les plus fragiles entraînent la formation de fissures abruptes qui naissent typiquement aux coins de l'empreinte d'indentation. Ces fissures augmentent largement l'effet de l'indentation car elles amoindrissement considérablement la résistance mécanique en fonction de sa taille ou de l'empreinte d'indentation. Dans le cas des phases MAX, il est très difficile, d'induire la formation de fissures dans les coins des empreintes d'indentation Vickers. La principale raison qui permet d'expliquer la tolérance à l'endommagement de ces phases est leur aptitude à retenir et à confiner l'étendue des défauts créés à une très petite région autour de l'empreinte d'indentation [8].

Les résultats obtenus par les travaux de Barsoun [13] suggèrent que Ti_3SiC_2 pourrait constituer un matériau de choix pour des applications de type contact pour lesquelles de fortes déformations et une absorption d'énergie élevée est souhaitée avant qu'il y ait rupture.

IV.5. Résistance à l'oxydation

Les phases MAX ont une bonne résistance à l'oxydation, tel que : Ti_3SiC_2 qui a une excellente résistance à l'oxydation jusqu'à 1000 °C, avec une énergie d'activation élevée ($370 \pm 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [45]). En fait, la réalisation de cycles thermiques entre la température ambiante et 1100°C n'affecte ni l'épaisseur ni la cohésion de la couche d'oxyde créée en

surface. Cette couche est essentiellement formée d'oxyde de titane rutile. La présence de faibles quantités d'impuretés de TiC_x s'avère avoir un effet néfaste sur la résistance à l'oxydation de ce matériau, mais malheureusement, on observe, à $1400^\circ C$, une augmentation de la vitesse d'oxydation [45].

Dans le cas de Ti_2AlC , Barsoum et al. [46] ainsi que Wang et Zhou [47] ont observé la formation d'une couche non protectrice d'oxyde et de TiO_2 . Cette dernière n'est pas protectrice contre l'oxydation au-delà de $1400^\circ C$ contrairement à Ti_3SiC_2 . Cependant des études plus récentes [48] ont montré que contrairement à Ti_3SiC_2 , Ti_2AlC forme une couche d'alumine, Al_2O_3 , adhérente et résistante jusqu'à des températures de $1400^\circ C$ faisant de ce composé un bon candidat pour son application à haute température à pression atmosphérique.

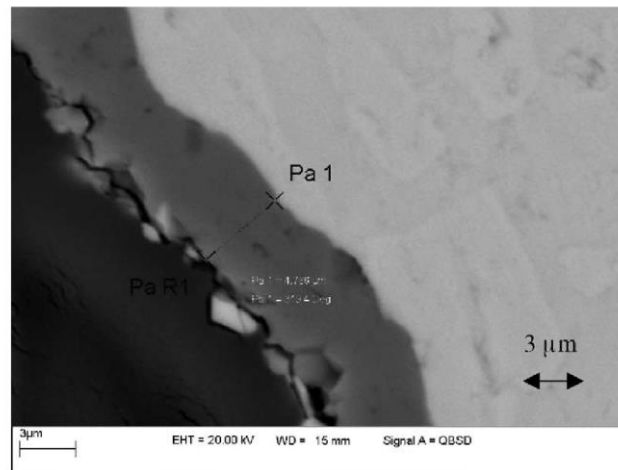


Fig. I.13 : Image de Ti_2AlC en microscopie électronique à balayage

La figure I.13 représente l'image de la couche d'oxyde formée suite à l'oxydation dans l'échantillon de Ti_2AlC . Cette couche présente une épaisseur d'environ $5 \mu m$. Elle est dense et adhérente au matériau. Pour vérifier la stabilité de cette couche, l'échantillon a été placé ensuite dans un four pendant 1000 h à $1200^\circ C$ et à l'air. On observe la formation d'une couche d'alumine à la surface de l'échantillon à la fin du test. D'autres tests étaient effectués : de 500 h à $1400^\circ C$ et à $1500^\circ C$. La couche d'alumine reste adhérente.

Ces résultats prometteurs de Ti_2AlC , permettent de prédire que ce matériau pourrait être utilisée pour des applications hautes températures par exemple pour faire des résistances de four.

V. Bilan

En résumé, à partir de l'ensemble des travaux consacrés aux phases MAX, il ressort que ces composés combinent les meilleures propriétés des métaux et des céramiques :

Des excellents conducteurs électroniques et thermiques

Tolérance à l'endommagement.

Usinables sans influencé leurs propriétés mécaniques.

Des bons résistants aux chocs thermiques.

Plastiques à des températures élevées.

Bonne résistance à l'oxydation.

Réfractaires

Conserve leurs propriétés mécaniques à des températures élevées.

Grande rigidité et faible densité.

Bonne résistance en fatigue.

Un tel panel de propriétés mérite donc qu'on leur porte attention. Récemment, de nouvelles séries des phases MAX ont été découvert qui non seulement possèdent des propriétés inhabituelles mais aussi des propriétés magnétiques à des conditions ambiantes, ou dans ce contexte on a envisagé étudié la phase $\text{Fe}_{n+1}\text{SiC}_n$ ($n=1, 2, 3,4$).

Le prochain chapitre sera consacré à la description de la théorie de la fonctionnelle de la densité communément appelée DFT. Pour les raisons mentionnées ci-dessus, nous insisterons particulièrement sur l'approximation LSDA.

Chapitre II :

La Théorie de la fonctionnelle de densité

I. Introduction

L'évolution des nouveaux ordinateurs et leurs performances ont contribué à la progression des techniques de modélisation des matériaux à l'échelle atomique et permis aux méthodes de la physique quantique de traiter les systèmes les plus complexes et a fourni des moyens puissants dans le domaine du traitement de l'information.

La mécanique quantique a permis aux chercheurs de mieux comprendre la matière qui nous entoure dans ses détails les plus fins et à ouvrir de vastes horizons pour tirer le meilleur profit dans le développement de la recherche scientifique.

Ce chapitre est consacré à la description de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous allons discuter quelques différentes approximations utilisées dans la résolution de l'équation de Schrödinger. A cause du comportement ferromagnétique du Fer, nous insisterons particulièrement sur l'approximation LSDA.

II. Hamiltonien du système

La compréhension des propriétés de la matière condensée se ramène principalement à l'étude d'un système composé d'un ensemble d'électrons et de noyaux en interaction. Selon la mécanique quantique, le comportement de ce système est gouverné par l'équation de Schrödinger à plusieurs corps qui tient compte de toutes les interactions présentes dans le système en question. Elle s'écrit dans ce cas:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad \text{II.1}$$

Où H représente l'Hamiltonien du système

$$H = T_e + V_{e-n} + V_{e-e} + T_n + E_{ij} \quad \text{II.2}$$

Tel que :

T_e L'énergie cinétique des électrons

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \quad \text{II.3}$$

V_{e-n} représente l'énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux

$$V_{e-n} = \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \quad \text{II.4}$$

V_{e-e} définit l'énergie d'interaction ou de répulsion entre les électrons (Hartree).

$$V_{e-e} = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad \text{II.5}$$

T_n est l'énergie cinétique des noyaux

$$T_n = -\frac{1}{2} \sum_I M_I \nabla_I^2 \quad \text{II.6}$$

E_{ij} est l'énergie d'interaction électrostatique entre les noyaux

$$E_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad \text{II.7}$$

L'équation de Schrödinger permet d'expliquer ou d'interpréter toutes les différentes interactions entre les atomes. Cependant, la résolution de cette équation devient rapidement très complexe, voire impossible avec les technologies actuelles, en regard de la taille du système étudié. Dans ce contexte, plusieurs méthodes furent élaborées afin de simplifier la résolution d'un problème à plusieurs corps dont l'Hamiltonien.

La première simplification est effectuée en adoptant l'approximation de Born-Oppenheimer [49].

II.1. Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer [49] ont accompli un très grand pas dans le chemin de la simplification du problème à plusieurs corps. Cette simplification consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux en deux problèmes distincts mais interdépendants.

En fait, vu le rapport des masses entre l'électron et le noyau, c'est-à-dire que la masse de noyau est nettement supérieure à celle de l'électron (le rapport des deux masses varie de 10^{-3} à 10^{-5}), la démarche de Born-Oppenheimer est justifiée.

Par conséquent, il est raisonnable de négliger T_n devant T_e de sorte que l'énergie des noyaux se réduit à l'énergie d'interaction électrostatique classique E_{II} . Dans ce contexte, les noyaux apparaissent comme des particules immobiles et l'énergie Coulombienne (E_{II}) devient une constante due à la répulsion entre noyaux. L'Hamiltonien se réduit donc à l'expression suivante :

$$H = T_e + V_{e-n} + V_{e-e} \quad \text{II.8}$$

A ce niveau, la résolution du problème à plusieurs corps se simplifie à la résolution du problème à plusieurs électrons (problème électronique) c'est à dire nous passons d'une équation de plusieurs corps : N électrons+M noyaux à une équation de N électrons, le problème donc est relativement simple, malgré cela, la résolution de ce problème à plusieurs électrons reste une tâche très délicate.

Le terme qui rend la résolution directe de ce problème très difficile est l'énergie d'interaction ou plus précisément l'énergie répulsion entre électrons V_{e-e} qui dépend des positions relatives de toutes les paires d'électrons et qui requiert la connaissance de la fonction d'onde à N corps. Cependant, il existe plusieurs méthodes pour résoudre ce genre de problème dont les premières sont celles de Hartree [50] et Hartree-Fock [51] qui sont basées sur l'hypothèse des électrons libres.

II.2. Approximation de Hartree

D'après l'équation (II.8), on constate qu'il est possible de découpler le mouvement des électrons si le troisième terme (interaction électron-électron) n'existait pas, car cette interaction coulombienne est d'autant plus difficile à traiter puisqu'elle est à longue portée (théoriquement infinie), car si l'on cherche à déplacer un électron, non seulement les électrons voisins, mais même les plus éloignés seront sensibles à la perturbation ainsi apportée.

L'approximation basée sur l'hypothèse d'électrons libres [50] permet de trouver un moyen pour passer d'un problème à plusieurs électrons en interaction, à un problème à un seul électron où l'interaction électron-électron est omise c'est-à-dire, on considère que les électrons sont indépendants. Elle suppose principalement qu'au sein d'un système d'électrons en interaction, il est possible de décrire un électron par sa propre fonction d'onde. Donc, cette

approximation consiste à chercher les fonctions propres de l'Hamiltonien H sous la forme approchée :

$$\psi_{\text{approché}} = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_N(r_N) \quad \text{II.9}$$

De là, il devient théoriquement possible de décrire tout le système d'électrons à partir du comportement d'un seul d'entre eux. Par contre, la détermination de la forme exacte de la fonction d'onde du système d'électrons est très difficile, la relation (II.9) ne peut être utilisée que de manière approchée.

Malheureusement, cette approximation ne fournit pas de bons résultats, car l'asymétrie des électrons pairs n'est pas représentée par la fonction d'onde décrite de cette manière, car les électrons sont considérés comme des fermions. Donc, cette approximation ne satisfait pas le principe de Pauli qui exige le changement de signe dans la fonction d'onde ψ . Ce défaut est corrigé par l'approximation d'Hartree-Fock [51].

II.3. Approximation Hatree-Fock

L'approximation d'Hartree-Fock [51] a été introduite pour soulever le problème d'asymétrie dans les fonctions d'ondes, ou cette approximation tient compte du spin des électrons.

Dans cette approximation, la fonction d'onde est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater construit sur un ensemble de spin-orbitales, ce qui approche de mieux d'onde multiélectronique du système étudié:

$$\psi(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(r_1) & u_2(r_1) & \dots & u_N(r_1) \\ u_1(r_2) & u_2(r_2) & \dots & u_N(r_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_1(r_N) & u_2(r_N) & \dots & u_N(r_N) \end{vmatrix} \quad \text{II.10}$$

Le facteur $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est un facteur de normalisation valable si les spin-orbitales $u_i(r_i)$ sont elles-mêmes normées.

L'énergie électronique moyenne est obtenue par minimisation de l'Hamiltonien électronique en appliquant le principe vibrationnel :

$$E(\psi) = \frac{\int \psi^* . H . \psi}{\int \psi^* . \psi} dt \quad \text{II.11}$$

Le fait important ressortant de ces équations (II.10) et (II.11) est que la procédure de minimisation de l'énergie est une procédure itérative (auto-cohérente) avec des contraintes d'orthonormalité pour les orbitales.

La méthode de Hartree-Fock [51] est une approximation du champ moyen à particules indépendantes. Elle donne de bons résultats numériques. Cependant, les calculs utilisant la méthode Hartree-Fock restent assez lourds numériquement et l'erreur entre l'énergie exacte et l'énergie fondamentale de Hartree Fock peut devenir très grande si l'on augmente la distance entre les noyaux. De là, il existe une méthode moderne et plus précise est la théorie de la fonctionnelle densité (DFT).

II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Résoudre l'équation de Schrödinger avec l'Hamiltonien H pour un système à plusieurs électrons est évidemment hors porté. On doit utiliser des méthodes approximatives.

En fait, au cours des premiers développements de la mécanique quantique, un modèle a été proposé par Thomas [52] et Fermi [53] pour le traiter le problème électronique à plusieurs corps, l'idée principale de ce modèle est d'utiliser la densité électronique comme grandeur fondamentale. Cependant, la précision obtenue par ce modèle était inférieure à celle de Hartree-Fock [51] à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Malgré ça, ce modèle est la forme primitive de la théorie moderne de la DFT utilisée actuellement. La naissance de la théorie de la fonctionnelle de la densité vint avec les recherches de Hohenberg et Kohn (1964) [54] et de Kohn et Sham (1965) [55] qui fondèrent les bases de cette théorie.

II.4.1. Théorème de Hohenberg et Kohn

Historiquement, Hohenberg et Kohn, en démontrant qu'il existe une correspondance univoque entre le potentiel extérieur et la densité de charge $\rho[r]$ permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième.

II.4.1.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Le théorème décrit l'énergie totale E d'un système des électrons en interaction sous l'influence du potentiel externe comme étant une fonction unique qui dépend d'une fonctionnelle de la densité électronique à l'état fondamental non dégénéré (c'est-à-dire un seul état minimise l'énergie du système).

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad \text{II.12}$$

Cependant seule la densité électronique suffit à décrire le système.

Selon Hohenberg et Kohn, la fonctionnelle précédente s'écrit:

$$E[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\tau + F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] \quad \text{II.13}$$

Avec,

$$F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi_{el} | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi_{el} \rangle \quad \text{II.14}$$

\hat{T}_e et \hat{V}_{ee} représentent respectivement l'opérateur énergie cinétique des électrons et celui de l'interaction entre électrons. La fonctionnelle décrite dans l'équation (II.14) est appelée fonctionnelle de Hohenberg et Kohn, elle contient les effets d'échange et de corrélation. Cette fonctionnelle est dite: "universelle", car elle ne dépend pas du potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(\vec{r})$, elle est donc commune à tous les systèmes électroniques.

II.4.1.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont affirmés que pour un potentiel V_{ext} et un nombre N d'électrons donnés, une fonctionnelle universelle de la densité peut être définie pour l'énergie totale du système et que l'énergie de l'état fondamental est trouver par la minimisation de cette fonctionnelle. De plus, la densité $\rho(\mathbf{r})$ minimisant l'énergie totale correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$:

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho] \quad \text{II.15}$$

Les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn sont valables que dans le cas d'un système d'électrons dans un état fondamental non dégénéré. Par contre, les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent aucune indication sur la forme de la fonctionnelle de la densité électronique $E[\rho]$ ce qui implique que l'utilité de la DFT est dépendante de découverte d'autres approximations tel que le théorème de Kohn et Sham [55].

II.4.2. Théorème de Kohn et Sham

Les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn, prédisent l'existence de la fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ qui joue un rôle fondamental dans la détermination de l'énergie totale du système électronique, sans donner un moyen pratique permettant de déterminer sa forme explicite. Cependant, cette fonctionnelle demeure inconnue à l'heure actuelle de façon exacte. Il est par conséquent, de chercher d'autres approximations. Ce n'est qu'en 1965 que Kohn et Sham, en exploitant les propriétés du système de particules indépendantes ont pu d'une part, fournir une forme générale et explicite pour $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ et d'autre part, incorporer une procédure auto-cohérent pour décrire un système à plusieurs électrons interagissant et ceci en le remplaçant par un système plus simple, un système d'équations auto-cohérentes à un électron.

Cela permet de découpler tous les électrons au niveau de l'échange et de la corrélation. Dans ce théorème, la fonctionnelle d'Hohenberg et Kohn $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ inconnu est réécrite de la manière suivante :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})]=T_e[\rho(\vec{r})]+E_H[\rho(\vec{r})]+E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad \text{II.16}$$

D'après le théorème de Kohn et Sham, la fonctionnelle d'Hohenberg et Kohn $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ peut être représentée par la somme de trois fonctionnelles : la première désigne l'énergie cinétique d'un système sans interaction $T_e[\rho(\vec{r})]$, la deuxième est l'énergie électrostatique classique de Hartree $E_H[\rho(\vec{r})]$ et enfin la dernière représente la fonctionnelle dite d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

Ainsi l'énergie totale du système s'écrira :

$$E[\rho(\vec{r})]=\int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\tau+T_e[\rho(\vec{r})]+E_H[\rho(\vec{r})]+E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad \text{II.17}$$

Où l'expression standard pour l'énergie cinétique $T_e[\rho(\vec{r})]$ d'un système non-interagissant est défini par:

$$T_e[\rho(\vec{r})]=-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i^{KS}(\vec{r}) | \nabla^2 | \psi_i^{KS}(\vec{r}) \rangle = \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \int d^3r |\nabla \psi_i^{KS}(\vec{r})|^2 \quad \text{II.18}$$

L'énergie d'Hartree qui s'exprime:

$$E_H(\vec{r})=\frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r.d^3r' \quad \text{II.19}$$

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\psi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\psi_i(\vec{r})\rangle \quad \text{II.20}$$

Où $V_{eff}(\vec{r})$ est un potentiel local défini par:

$$V_{eff}^{KS}(\vec{r})=V_{xc}(\vec{r})+V_H(\vec{r})+V_{ext}(\vec{r}) \quad \text{II.21}$$

Avec le potentiel de Hartree qui s'exprime:

$$V_H(\vec{r})=\int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r.d^3r' \quad \text{II.22}$$

Et celui d'échange et corrélation par :

$$V_{xc}(\vec{r})=\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad \text{II.23}$$

Enfin, on peut réécrire l'énergie totale du système selon Kohn et Sham par:

$$E_{tot}=\sum_i \langle \psi_i | -\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r.d^3r' | \psi_i \rangle + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \sum_{i,J} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - R_I|} \quad \text{II.24}$$

Les équations de Kohn-Sham permettent d'obtenir la densité de charge et l'énergie d'un système dans l'état fondamental, seulement si l'énergie d'échange et corrélation est connue de manière précise $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, on doit donc recourir aux approximations.

II.4.3. Fonctionnelle de l'échange et corrélation :

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT), la description des propriétés physiques d'un système dans l'état fondamental passe par la résolution de l'équation de Kohn-Sham correspondante (II.17), qui ne peut se faire que si la fonctionnelle d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est déterminée. Comme nous venons de le voir précédemment, la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation concentre ce qui est le plus coûteux à

calculer de manière exacte car il contient les effets des interactions électron-électron au-delà du terme d'Hartree. La forme explicite exacte de cette fonctionnelle étant théoriquement non connue, elle doit être approximée.

L'énergie d'échange-corrélation est décomposée en deux termes :

- le terme d'échange E_X qui traduit le fait que les électrons sont des fermions indiscernables ;
- le terme de corrélation E_c qui est le reste de l'interaction coulombienne entre chaque électron après avoir enlevé le terme de Hartree et le terme d'échange.

$$E_{XC} = E_X + E_c \quad \text{II.25}$$

L'approximation la plus simple et la plus couramment utilisée de la fonctionnelle $E_{xc}[n(\vec{r})]$ est celle dite: " Approximation locale de la densité " (LDA) [56]. Nous les détaillons ci-dessous.

II.4.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

Dans le but de pouvoir calculer les propriétés physiques d'un matériau, les théorèmes de Hohenberg et Kohn ont été dérivés. Ensuite, le théorème de Kohn-Sham a rendu possible l'application de la théorie de la fonctionnelle densité. Cependant, pour pouvoir utiliser le formalisme de Kohn-Sham, il faut déterminer le terme d'échange-corrélation. Dans, ce but, plusieurs approches ont été utilisées pour mieux définir le potentiel d'échange-corrélation. Parmi eux, on trouve l'approximation de la densité locale (LDA, ou LSDA si on inclut la possibilité de polarisation en spin), propose d'estimer la densité d'énergie d'échange-corrélation par électron $E_{XC}([\rho], r)$ à chaque point par celle d'un gaz électronique homogène, uniforme ayant la même densité.

$$E_{XC}^{LDA} = \int d^3r \cdot \rho(\vec{r}) \cdot \epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\vec{r})) \quad \text{II.26}$$

Avec ε_{xc} désignant l'énergie d'échange et de corrélation par électron. comme le nom de ce terme l'indique, l'énergie d'échange-corrélation peut être séparée en deux termes, un pour l'échange et l'autre pour la corrélation et s'exprime par une simple superposition comme suit:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad \text{II.27}$$

Dans cette dernière, la contribution d'échange ε_x est représentée par la formule de Dirac-Fermi et définie comme suit:

$$\varepsilon_x(n) = -\frac{0.4582}{r_s} \quad \text{II.28}$$

Où r_s est le rayon de Wigner-Seitz:

$$r_s = (4 \pi n / 3)^{-1/3} \quad \text{II.29}$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres ε_c a été modélisée par Ceperly et Alder [57], et a été donnée par Perdew et Zunger [58] par :

$$\begin{aligned} \varepsilon_c(n) &= -\frac{0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334 r_s} & r_s \geq 1 \\ \varepsilon_c(n) &= -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.002 r_s \ln r_s & r_s < 1 \end{aligned} \quad \text{II.30}$$

On trouve d'autres para-métrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de Kohn et Sham [55], Hedin et Lundqvist [59] et Perdew et Wang [60].

Toutefois, bien que cette fonctionnelle donne des résultats assez satisfaisants dans l'évolution de la densité électronique et bien d'autres grandeurs physiques pour une grande gamme de matériaux, néanmoins, certaines lacunes de l'approximation de la densité locale (LDA) peuvent aussi être identifiées, d'une part, due à sa tendance à surestimer l'énergie de liaison des systèmes stables et d'autre part, sa sous-estimation du gap des systèmes cristallins. Puisque la LDA est une fonctionnelle où l'énergie d'échange-corrélation est approximée localement. Ce qui la rend exacte pour le traitement des systèmes à densité constante où

d'autres qui ont leurs densités varie lentement spatialement, à titre exemple les matériaux simples. Afin de soulever ce problème, il existe d'autres approximations telle que l'approximation du gradient généralisé (GGA) [61].

II.4.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans l'optique d'améliorer l'évaluation de la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, au-delà de ce que fait la LDA, plusieurs alternatives furent proposées pour tenir compte de l'inhomogénéité des densités électroniques des matériaux. En effet, plusieurs fonctionnelles ont ajouté des dépendances du gradient de la densité dans l'énergie d'échange-corrélation [78]. Parmi ces approximations, celles qui ont démontré le plus de gain par rapport à la LDA sont les fonctionnelles basées sur l'approximation du gradient généralisée (GGA) [62-64]. Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est généralement exprimée sous la forme :

$$\begin{aligned} E_{XC}^{GGA} &= \int d^3r. \rho(\vec{r}). \varepsilon_{XC}(\rho, |\vec{\nabla}\rho|) \\ &= \int d^3r. \rho(\vec{r}). \varepsilon_{XC}^{LDA}(\rho). F_{XC}(\rho, |\vec{\nabla}\rho|) \end{aligned} \quad \text{II.30}$$

Où F_{XC} est une fonction sans dimension qui peut être divisée en deux termes d'échange et de corrélation.

L'utilisation de l'approximation GGA [62-64] permet en général un raffinement des résultats relatifs des énergies de cohésion, et certaines propriétés physiques dans les matériaux.

L'approximation GGA obtienne de très bon résultats pour les systèmes particuliers comme Par exemple, les petites molécules, mais échouent dans le cas à reproduire le comportement des électrons délocalisés d'un gaz d'électron homogène (comme par exemple dans un métal).

II.4.3.3. Systèmes avec spin polarisés

Certaines études des propriétés électroniques de matériaux nécessite l'utilisation d'une fonctionnelle avec spins polarisés (SDFT). La transformation de la DFT vers la SDFT est assez simple [65].

Premièrement, on définit la densité $\rho(\mathbf{r})$ comme étant une somme des densités pour les deux orientations de spin up et down.

$$\rho(\vec{r}) = \rho \uparrow (\vec{r}) + \rho \downarrow (\vec{r}) \quad \text{II.31}$$

En définitive, le théorème de Hohenberg et Kohn pour la DFT dans le cas de la polarisation du spin stipule que pour l'état fondamental, la densité des spins up et down ($\rho \uparrow$ et $\rho \downarrow$) permet de décrire les propriétés du système. En minimisant l'énergie en fonction des composantes $\rho \uparrow$ et $\rho \downarrow$, on obtient l'énergie de l'état fondamental.

II.4.3.4. Fonctionnelle pour les matériaux à électrons fortement corrélés (LDA+U)

Théoriquement, les approximations pour décrire la fonctionnelle de la densité d'état devrait être capable de simuler tous les systèmes correctement. Par contre, les approximations LDA et GGA sont insuffisantes dans le traitement des oxydes de métaux de transition et de terres rares. En effet, LDA et GGA ne rend pas compte des effets de corrélation existant dans les couches localisés d (métaux de transition) et f (terres rares) partiellement remplies. Pour ces matériaux, l'énergie de corrélation est approximativement du même ordre de grandeur que l'énergie de Hartree ou l'énergie cinétique. Pour remédier à ce problème, une modification de la LDA ou GGA est nécessaire. Pour cela, on ajoute un autre terme (terme d'Hubbard) dans l'énergie d'échange et corrélation des électrons des couches d et f incomplètes. Cette correction permet de pallier le problème posé par la localisation des états fortement localisés sans pour autant alourdir le calcul. On appelle cette fonctionnelle LDA+U [66-68] (GGA+U).

L'application de la correction d'Hubbard dans différents systèmes à électrons fortement corrélés a donné naissance à deux approximations principales : la première qui est « autour du champs moyen » et la deuxième est l'approximation de la limite atomique.

II.4.3.4.1. Effet de la correction d'Hubbard

Tout d'abord et avant décrire exactement les fonctionnelles utilisées dans l'approximation LDA+U, il convient de décrire qualitativement l'effet de la correction appliqué sur la structure électronique. On considère la correction de type Hubbard la plus simple qui consiste à ajouter dans l'Hamiltonien du système un terme d'interaction coulombienne intra-site U .

Pour ne pas compter deux fois l'interaction coulombienne contenue dans le nouveau terme de Hubbard et dans la fonctionnelle LDA de base, un terme de double comptage (E_{DC}) est aussi adjoint à la fonctionnelle.

L'énergie totale d'un d d'énergie ε_d à n électrons est donnée par :

$$E = E_{LDA} - E_{DC} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U n_i n_j \quad \text{II.32}$$

Où $E_{DC} = \frac{1}{2} UN(N-1)$ la formule est supposée exacte de l'énergie de Coulomb du niveau d occupée par N électrons donnée par la LDA. L'énergie de l'orbital est alors :

$$\varepsilon_i = \frac{\partial E}{\partial n_i} = \varepsilon_{LDA} + U \left(\frac{1}{2} - n_i \right) \quad \text{II.33}$$

Les niveaux ε_i occupés ($n_i = 1$) sont situées à l'énergie $\varepsilon_{LDA} - \frac{U}{2}$ et ceux non-occupés en $\varepsilon_{LDA} + \frac{U}{2}$ avec un écart entre les niveaux d occupés et non-occupés égal à U .

II.4.3.4.2. Définition de la fonctionnelle LSDA+U

Dans l'approximation LSDA+U, la fonctionnelle de l'énergie totale dans l'approximation LSDA+U s'écrit comme la somme de trois termes :

$$E_{LDA+U} [\rho^\sigma(\vec{r}), n^\sigma] = E_{LSDA}(n^\sigma) + E_U [\rho^\sigma(\vec{r})] - E_{dc} [\rho^\sigma(\vec{r})] \quad \text{II.34}$$

E_{LSDA} représente la fonctionnelle de l'énergie totale LSDA, E_{dc} correspond à la partie de l'énergie de corrélation déjà prise en compte dans la LSDA que l'on doit retrancher pour ne pas compter 2 fois la corrélation (double counting term) et E_U la correction de l'énergie de corrélation de type coulombienne. Cette énergie E_U est obtenue en résolvant l'Hamiltonien d'interaction coulombienne. L'Hamiltonien d'interaction à deux corps est donné par :

$$H_2 = \int d^3r \int d^3r' \sum_{\alpha\beta\gamma\lambda} \frac{1}{2} V(\vec{r} - \vec{r}') \psi_{\alpha}^+(\vec{r}) \psi_{\beta}^+(\vec{r}') \psi_{\gamma}(\vec{r}') \psi_{\lambda}(\vec{r}) \quad \text{II.35}$$

Le potentiel LDA+U, en substituant \bar{m} par simplement par m

$$V_{KS}^{LDA+U} = V_{KS}^{LDA} + \frac{\delta E_{Hubbard}}{\delta n_{lm}} - \frac{\delta E_{DC}}{\delta n_{lm}} \quad \text{II.36}$$

Les paramètres d'interaction coulombienne intra-site (répulsion) U ([69, 70] et l'échange de Hund J^H s'expriment comme :

$$U = \frac{1}{(2l+1)^2} \sum_{ij} U_{ij} = F^0 \quad \text{II.37}$$

$$\begin{aligned} U - J^H &= \frac{1}{2l(2l+1)} \sum_{i \neq j} (U_{ij} - J_{ij}) \\ &= F^0 - \frac{1}{14} (F^2 + F^4) \end{aligned} \quad \text{II.38}$$

Avec F est l'intégrale de Slater [71].

Les paramètres d'interaction coulombienne intra-site U et l'échange de Hund J^H dans le cas des électrons de la couche $3d$ deviennent :

$$U = F^0 \quad \text{II.39}$$

$$J^H = \frac{F^2 + F^4}{14} \quad \text{II.40}$$

Les paramètres de Slater F^2 et F^4 sont liés par la relation [72] suivante:

$$\frac{F^2}{F^4} = 0.625 \quad \text{II.41}$$

Les fonctionnelles de l'approximation "autour du champ moyen" AFM [67] et celui de la limite atomique AL [73] sont de la forme :

$$E_{LSDA+U}^{AFM} = E_{LSDA} + E_U - E_{DC}^{AFM} \quad \text{II.42}$$

$$E_{LSDA+U}^{AL} = E_{LSDA} + E_U - E_{DC}^{AL} \quad \text{II.43}$$

Le terme coulombienne E_U s'écrit comme :

$$E_U = \frac{1}{2} \sum_{Rijkl}^{\sigma\sigma'} n_{ij}^{R\sigma} n_{kl}^{R\sigma'} (V_{ijkl} - V_{iklj} \delta_{\sigma\sigma'}) \quad \text{II.44}$$

Avec la matrice occupation $n_{ij}^{R\sigma}$:

$$n_{ij}^{R\sigma} = \sum_{kv}^{\text{occ}} \langle Ri | kv\sigma \rangle \langle kv\sigma | Rj \rangle \quad \text{II.45}$$

Cette matrice d'occupation est définie pour les orbitales locales $|Ri\rangle$ à la position atomique \mathbf{R} .

Les deux fonctionnelles E_{LSDA+U}^{AFM} et E_{LSDA+U}^{AL} ne diffèrent que par le terme correctif E_{DC} qui est obtenu à partir des paramètres U et J^H .

$$E_{DC}^{AFM} = [U N(N-1)/2 - J^H N(N-2)/4] \quad \text{II.46}$$

$$E_{DC}^{AL} = [U N(N-1)/2 - J^H N_{\uparrow}(N_{\uparrow}-1)/2 - J^H N_{\downarrow}(N_{\downarrow}-1)/2] \quad \text{II.47}$$

Où N est le nombre total d'électrons sur la couche d et $N_{\uparrow/\downarrow}$ le nombre d'électrons de spin \uparrow/\downarrow dans l'état fondamental.

III. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite premièrement, le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de *Kohn-Sham* (KS) écrites sous la forme :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad \text{II.48}$$

Où les $\phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham consiste à la détermination des coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de Kohn-Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les Calculs.

Cette résolution se fait d'une manière itérative et ceci en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure II.1.

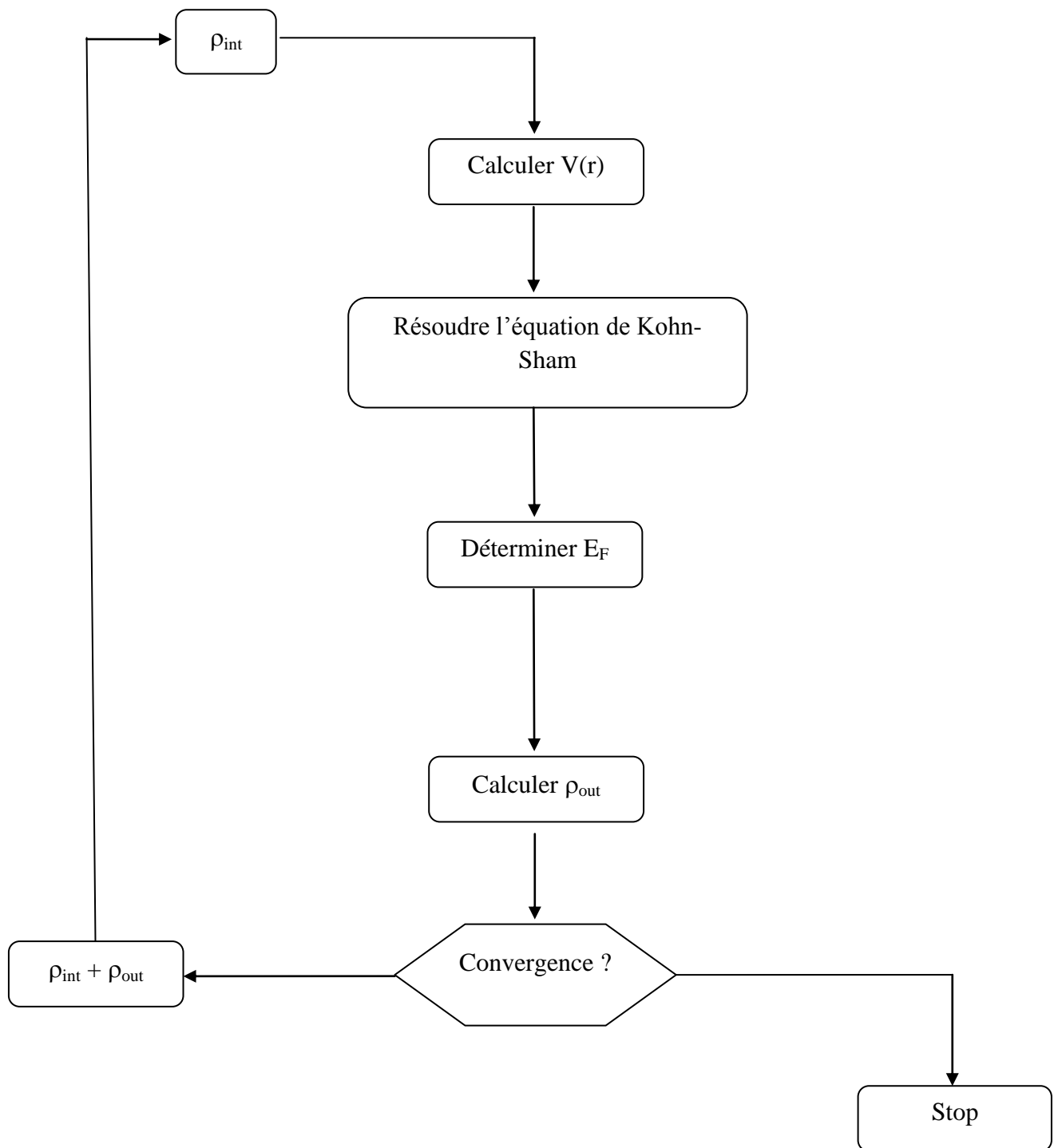


Fig. II.1 : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Chapitre III :

Méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented PlaneWaves)

I. Introduction

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer les propriétés physiques des matériaux, qui peuvent être classées en trois principales catégories :

- ✓ Méthodes empiriques où les calculs nécessitent des résultats expérimentaux pour les utilisés comme des paramètres ajustables dans leurs formules. Parmi ces méthodes, on cite la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO) [74, 75].
- ✓ Méthode semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux en plus des données fondamentales. Citons par exemple, la méthode de liaison forte semi-empirique (STBM) [76].
- ✓ Méthodes ab-initio dans lesquelles seulement les données fondamentales (atomiques) sont nécessaires. On peut citer par exemple, la méthode des ondes planes augmentée (APW) [77].

II. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Le but de la méthode des ondes planes augmentées APW [77] est de combler les lacunes laissées par le formalisme “norme conservée”, dans deux axes: le premier axe, au niveau de la rapidité (faire baisser l'énergie de coupure dans les cas pathologiques) et le deuxième axe dépend de la précision (prendre en compte tous les électrons explicitement).

Le formalisme de APW a été développé par Peter E. Blöchl au milieu des années quatre-vingt dix 1990 [78].

Dans cette méthode, Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions (figure. III.1): région de cœur et région interstitielle, La région de cœur est près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (donc le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon r_0 et le potentiel possède une symétrie sphérique. Par contre, dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\Phi_K^k(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \exp i(k+K)r & \text{Si } r \in \text{région interstitielle.} \\ \sum_{l,m} (A_{lm} u_l^\alpha(r, E_l^\alpha) y_{l,m}(r)) & \text{Si } r \in \text{sphère de l'atome } \alpha \end{cases} \quad \text{III.1}$$

Ω : Volume de la maille unitaire.

$y_{l,m}$: Les harmoniques sphériques.

C_G : Coefficients de développement.

$u(r)$: La solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale s'écrit sous la forme suivant :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0 \quad \text{III.2}$$

Où E_l : paramètre d'énergie.

$v(r)$: Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

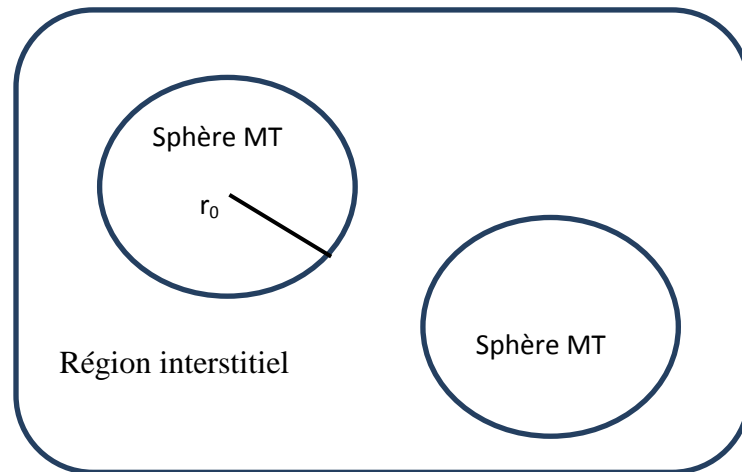


Fig. III.1: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Les fonctions radiales définies par l'équation III.2, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [78]. Comme le montre l'équation suivante:

$$(E_1 - E_2) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad \text{III.3}$$

u_1, u_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 respectivement.

Slater a justifié son choix particulier pour la description des fonctions d'ondes, par le fait que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant, et que les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que E_l , est égale à la valeur propre E .

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, néanmoins, elle est de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [78].

Pour assurer la continuité de la fonction d'onde $\psi(r)$ à la surface de la sphère dans la région du cœur (muffin-tin), les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, nous trouvons après quelques calculs algébriques, que:

$$A_{l,m} = \frac{4 \pi i^l}{\sqrt{\Omega U_l(r_l)}} \sum C_G J_l(k + G|r_l) Y_{l,m}(k + G) \quad \text{III.4}$$

J_l : La fonction de Bessel.

L'origine est prise au centre de la sphère muffin-tin et r_l est son rayon, donc, les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes. Les paramètres d'énergie E_l sont des coefficients vibrationnels dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales.

Pour l'énergie E_l , Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l est égale à la bande d'énergie indiquée par G . ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction $U_l(r)$ qui apparaît dans l'équation (III.4) est dépendante de E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [79], ainsi que celui de Koelling et Abrman [80]. La modification consiste à représenter la fonction

d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $u_l(r)$ et de leurs dérivés $\dot{u}_l(r)$ par rapport à l'énergie.

III. Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)

En 1975, Andersen [79] a proposé la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW), dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continuées et ceci par l'adaptation à la fonction radiale et sa dérivée, ou le paramètre E_l est fixé.

En effet si on a calculé le u_l^α pour une certaine énergie E_i alors on peut faire un développement de Taylor :

$$u_l(\varepsilon_k^n, r) = u_l(E_i, r) + (\varepsilon_k^n - E_i) \frac{\partial u_l(r, E)}{\partial E} + o\left[(\varepsilon_k^n - E_i)^2\right] \quad \text{III.5}$$

Substituer les deux premiers termes du développement de u_l décrit par l'équation (III.5) et les remplacer dans l'équation (III.1) de la méthode APW pour l'énergie E_0 fixe :

$$\Phi_K^k(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \exp i(k + K)r & \text{Si } r \in \text{région intersticielle} \\ \sum_{l,m} [A_{lm} u_l(r, E_i) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_i)] y_{l,m}(r) & \text{Si } r \in \text{sphère de l'atome } \alpha \end{cases} \quad \text{III.6}$$

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés de telle sorte à satisfaire aux conditions de continuité entre la zone sphérique et interstitielle.

La définition finale de LAPW est la suivante :

La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées $A_{lm} u_l(r, E_i)$ et $B_{lm} \dot{u}_l(r, E_i)$ aux états du cœur est satisfaite uniquement si ces états du cœur ont le même paramètre d'énergie, donc la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) est très liée au choix de E_i . Ainsi, la synthèse des fonctions de base LAPW consiste à :

1. La détermination des fonctions radiales et leurs dérivées,
2. La détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont les conditions aux limites.

La méthode LAPW est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW.

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

Dans le calcul DFT en FP-LAPW tous les électrons aussi bien de cœur que de valence sont relaxés. Comme dans la méthode APW, l'espace est découpé en sphères atomiques dans lesquelles les électrons sont représentés par des orbitales atomiques et une région interstitielle dans laquelle les électrons sont représentés par des ondes planes. Les fonctions d'onde décrites dans l'équation (III.6) deviennent les fonctions de base de la méthode FP-LAPW. Cette méthode sur laquelle est basé le code WIEN2k [81], a été décrite dans de nombreux articles [79, 80, 82, 83].

La méthode FP-LAPW ne sera assez précise que si on effectue le développement décrit dans l'équation (III.6) avec un nombre suffisant de vecteurs du réseau réciproque. Une fois les fonctions de Bloch $\psi_K(r)$ et leurs énergies propres $E(k)$ calculées, la densité d'états locale $\rho(r, E)$ est obtenue en effectuant une intégration sur la première zone de Brillouin de volume V_{ZB} du cristal ainsi qu'une sommation sur les différentes bandes d'énergie :

$$\rho(r, E) = \frac{1}{V_{ZB}} \sum_v \int_{1ZB} \delta(E - E_v(K)) |\psi_K(r, E_v(K))|^2 d^3K \quad \text{III.7}$$

La densité électronique $\rho(r)$ est obtenue en intégrant $\rho(r, E)$ jusqu'au niveau de Fermi E_F . L'équation de Poisson permet d'obtenir le potentiel d'Hartree. L'équation (III.3) montre qu'il est nécessaire - pour effectuer l'intégration sur la première zone de Brillouin de calculer les $\psi_K(r)$ et $E(k)$ pour un nombre de vecteur de Bloch de la première zone de Brillouin suffisamment grand. Dans l'ouvrage de P. Blaha on trouve un organigramme des programmes utilisés par le code WIEN2k [81].

IV.1. 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 l'intérieur de la sphère muffin-tin. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l . Par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, cependant dans la méthode FP-LAPW, le non orthogonalité de quelques états de cœur exige un choix délicat de E_l . Par conséquent, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans ce genre de 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 .

IV.2. Construction des fonctions radiales

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Ces fonctions sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères muffin-tin (MT) à condition que ces fonctions de base et leurs dérivées soient continuées à la surface de la sphère muffin-tin (MT). Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales $u_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{u}_l(r)$.
- Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

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

IV.3. Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales $u_l(r)$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation E_l (voir l'équation (III.2)).

Où $v(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère muffin-tin (MT) pour $l = 0$. La condition aux limites $ru_l(0) = 0$ ayant été appliquée.

La dérivée par rapport à l'énergie E_l est :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) - E_l \right\} r \dot{u}_l(r) = r u_l(r) \quad \text{III.8}$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère muffin-tin (MT).

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 u_l^2(r) dr = 1 \quad \text{III.9}$$

u est une solution homogène de l'équation inhomogène (III.8) de la forme :

$$h_l \dot{u}_l - E \dot{u}_l = u_l \quad \text{III.10}$$

En utilisant la condition de normalisation (III.9), il apparaît immédiatement que la fonction u_l et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 u_l(r) \dot{u}_l(r) dr = 0 \quad \text{III.11}$$

La fonction \dot{u}_l est normalisée,

$$N_1 = \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{u}_l^2(r) dr \quad \text{III.12}$$

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

$$R_\alpha^2 [u_l'(R_\alpha) \dot{u}_l(R_\alpha) - u_l(R_\alpha) \dot{u}_l'(R_\alpha)] = 1 \quad \text{III.13}$$

Avec

$$\begin{cases} u_l'(E, r) = \frac{\partial u_l(E, r)}{\partial r} \\ \dot{u}_l(E, r) = \frac{\partial u_l(E, r)}{\partial E} \end{cases}$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions $u_l(r)$ et $\dot{u}_l(r)$. Avec cette normalisation on peut développer u_l sous la forme :

$$u_l(E + \delta) = u_l(E) + \delta \dot{u}_l(E) + \dots \quad \text{III.14}$$

Avec ce choix, $\|\dot{u}_l(r)\|$ qui est la norme de $\dot{u}_l(r)$, indique l'ordre de grandeur de l'énergie E_l . En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen [79] quand :

$$\|\dot{u}_l\| |E_l - E| \leq 1 \quad \text{III.15}$$

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

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

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées dans la suite. La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle a été appliquée, que par Goedecker [84].

IV.4. Les fonctions radiales relativistes

Les corrections relativistes sont introduites uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FPLAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère muffin-tin (MT) et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace des k points [85].

La modification relativiste consiste à remplacer (III.8) et (III.9) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koelling et Harmon [85] (voir aussi Rosicky [86], Wood et Boring [87], Takeda [88], Macdonald [89]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

L'Hamiltonien de Dirac est donné par :

$$H_D = C_{op} + (\beta - 1)mc^2 + v(r) \quad \text{III.16}$$

Avec

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix} \\ \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \end{array} \right. \quad \text{III.17}$$

Si ψ sont les vecteurs propres de H_D , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions ϕ et χ :

$$\psi = \begin{Bmatrix} \phi \\ \chi \end{Bmatrix} \quad \text{III.18}$$

ϕ est appelé la grande composante de la fonction d'onde.

χ est appelé la petite composante de la fonction d'onde.

L'équation de Schrödinger conduit à :

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

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

A partir de ces deux équations, il vient

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

En utilisant l'approximation

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

Avec :

$$\begin{aligned} p v &= V p - i \hbar \nabla V \\ (\sigma \nabla V)(\sigma p) &= (\sigma \nabla p) + i \sigma [\nabla, p] \end{aligned}$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par ϕ :

$$\left[\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2m c^2} \right) \frac{p^2}{2m} - V \right] \phi - \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} (\nabla V \nabla \phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} (\sigma [\nabla V, p] \phi) = \varepsilon \phi \quad \text{III.23}$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation (II.13) devient :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3 c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\vec{L} \cdot \vec{S}) \right] \phi = \varepsilon \phi \quad \text{II.24}$$

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

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère muffin-tin (MT) devient :

$$\psi = \begin{Bmatrix} g_k \chi_{k\mu} \\ -i f_k \sigma_r \chi_{k\mu} \end{Bmatrix} \quad \text{II.25}$$

Les fonctions f_k et g_k vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left(\frac{k-1}{r}\right)f_k \quad \text{II.26}$$

$$\frac{dg_k}{dr} \equiv g'_k = -\left(\frac{k-1}{r}\right)g_k + 2M c f_k \quad \text{III.27}$$

Où

$$M \equiv m + \frac{1}{2c^2}(E - V) \quad \text{III.28}$$

Avec, k , est le numéro quantique relativiste donné par l et j ,

$\chi_{k\mu}$, l'opérateur de spin,

M et c , sont respectivement la masse et la vitesse de la lumière.

Le traitement des deux équations couplées (III.26) et (III.27) donne :

$$\left(\frac{-1}{2M}\right) \left[g''_k + \frac{2}{r} g'_k - \frac{l(l+1)}{r^2} g_k \right] - \frac{V' g'_k}{4M^4 c^2} + V g_k - + \frac{((k+1)/r) g'_k}{4M^4 c^2} = E g_k \quad \text{III.29}$$

Le dernier terme représente le couplage spin-orbite et dépend de la valeur de k ($k=l$ ou $k=-(l+1)$) est négligeable dans un premier temps et sera pris en compte par la suite.

Ainsi, Koelling et Harmon [85] (voir aussi Rosicky [86], Wood et Boring [87], Takeda [88], Macdonald [89]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations avec un potentiel sphérique et une nouvelle fonction :

$$\phi_k \equiv \frac{1}{2Mc} g'_k \quad \text{III.30}$$

qui donne, compte tenu de l'équation (III.27)

$$f_k = \phi_k + \frac{1}{2Mcr} (k+1) g_k \quad \text{III.31}$$

A partir de l'équation (III.29), en négligeant le dernier terme et en remplaçant g'_k par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\phi'_l \equiv -\frac{2}{r} \phi_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mcr^2} + \frac{1}{c} (V-E) \right] g_l \quad \text{III.32}$$

Dans laquelle on a remplacé l'indice k par l . Les équations (III.30) et (III.31) forment un système d'équations couplées. On peut le résoudre de la même façon que l'équation radiale standard de Dirac. L'équation (III.25) devient :

$$\psi_{k\mu} \equiv \begin{bmatrix} \tilde{\phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l \chi_{k\mu} \\ -i \left(-\phi_l + \frac{(k+1)}{2Mcr} g_l \right) \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad \text{III.33}$$

L'équation (III.33) écrite avec les nombres quantiques lm devient :

$$\psi_{lms} \equiv \begin{bmatrix} \tilde{\phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma.L \right) y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad \text{III.34}$$

où χ_s est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (III.31) et (III.32) Louks [90] définit les fonctions suivantes :

$$p_l = r g_l \text{ et } p'_l = 2M Q_l + \frac{1}{r} p_l \quad \text{III.35}$$

$$Q_l = rc\phi_l \text{ et } \dot{Q}'_l = -\frac{1}{r} \dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] p_l \quad \text{III.36}$$

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

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{p} = c \frac{\left[l(l+1) + 1 - \left(\frac{2Z}{c} \right)^2 \right]^{1/2} - 1}{\frac{2Z}{c}} \quad \text{III.37}$$

Le terme de spin-orbite $\left(\frac{V'}{4M^4 c^2} \right) (k+1)p$ est alors ajouté à l'équation (III.36). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{p}'_l = 2(\dot{M} Q_l + M \dot{Q}_l) + \frac{1}{r} p'_l \\ \dot{Q}'_l = -\frac{1}{r} \dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{p}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2 r^2} + 1 \right] p_l \end{array} \right\} \quad \text{III.38}$$

On détermine les composantes g_l et f_l à partir des solutions de p_l et Q_l . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et de l'élément de matrice. Ainsi, la quantité u^2 est remplacée dans l'équation (III.9) par $g_l^2 + f_l^2$. Cependant, à la surface de la sphère, la composante f_l disparaît et il ne reste plus que la composante g_l et sa dérivée.

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

$$\langle lms | H | l' m' s' \rangle = \varepsilon_{lms} \langle lms | l' m' s' \rangle + \delta_{u'} \int d^3 r \frac{g_l^2}{(2Mc)^2} \left(\frac{1}{r} V' \right) (\chi_s^+ y_{lm}^* \sigma \cdot L y_{l'm'} \chi_{s'}) \quad \text{III.39}$$

Où la matrice de recouvrement est :

$$\langle lms | l' m' s' \rangle = \delta_{u'} \left(4\pi \delta_{mm'} \delta_{ss'} N_l - S_l \int d^2 r \chi_s^+ y_{lm}^* \sigma \cdot L y_{l'm'} \chi_{s'} \right) \quad \text{III.40}$$

Où :

$$N_l = \int dr r^2 \left\{ g_l^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[g_l'^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} g_l^2 \right] \right\} \quad \text{III.41}$$

Et

$$S_l = \int dr r^2 \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \left(2g_l g_l' + \frac{1}{r^2} g_l^2 \right) \quad \text{III.42}$$

En résumé, le deuxième terme dans les équations (III.39) et (III.41) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à symétrie sphérique indépendant du spin. Si le potentiel dépendant du spin, on aurait dû utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin haut et spin-bas).

IV.5. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de muffin-tin (MT).

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

$$\phi(k_n) = \Omega^{-1/2} \exp ik_n \cdot r \quad \text{III.43}$$

Où $k_n \equiv k + k_n$

et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères muffin-tin (MT).

$$\phi(k_n) = \sum [A_{lm} u_l(E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(E_l)] y_{lm}(r) \quad \text{III.44}$$

Ω : Volume de la maille unitaire.

k est le vecteur d'onde et k_n est le vecteur du réseau réciproque.

La méthode FP-LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre E_l suivant la valeur du moment angulaire ce qui est à l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie E_l est constante.

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

$$\phi(k_n) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum_{lm} \ddot{u}^l j_l(k_n R_\alpha) y_{lm}^*(k_n) y_{lm}(R_\alpha) \quad \text{II.45}$$

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

$$\left\{ \begin{array}{l} A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \\ a_1(k_n) = \frac{\dot{u}_1 \left(\frac{d}{dr} \right) j_1(k_n R_\alpha) - \left(\frac{d\dot{u}_1}{dr} \right) j_1(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(\frac{du_1}{dr} \right) \dot{u}_1 - u_1 \frac{d\dot{u}_1}{dr} \right]} \\ B_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \\ b_1(k_n) = \frac{\left(\frac{du_1}{dr} \right) j_1(k_n R_\alpha) - u_1 \left(\frac{d}{dr} \right) j_1(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(\frac{du_1}{dr} \right) \dot{u}_1 - u_1 \left(\frac{d\dot{u}_1}{dr} \right) \right]} \end{array} \right. \quad \text{III.46}$$

Si, en utilise l'équation (III.13) dans l'équation (III.46), on obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \\ a_1(k_n) = [\dot{u}_1 j'_1(n) - u'_1 j_1(n)] \\ B_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \\ b_1(k_n) = [u'_1 j_1(n) - u_1 j'_1(n)] \end{array} \right. \quad \text{III.47}$$

où $j_l(k_n R_\alpha)$ est remplacé par $i_l(n)$.

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

IV.6. Détermination des potentiels

IV.6.1. La résolution de l'équation de Poisson

Le potentiel utilisé dans les équations de Khon-Sham comprend le terme d'échange et de corrélation, et le terme coulombien $V_C(r)$. Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree ($V_H(r)$) et du potentiel nucléaire.

$V_C(r)$ est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire) :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad \text{III.48}$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque.

La méthode de résolution dite de la « *pseudo-charge* » proposé par Hamann [91] et Weinert [92] est basée sur deux observations :

- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle, par contre, la variation est beaucoup plus rapidement dans les sphères.
- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multipôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

Dans la région interstitielle, la densité de charge est développée en série de Fourier :

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) \exp iG.r \quad \text{III.49}$$

Les ondes planes $\exp iG.r$ sont calculées à partir de la fonction de Bessel j_l :

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad \text{III.50}$$

Et

$$\exp iG.r = 4\pi \exp iG.r_\alpha \sum_{lm} i^l (|G||r-r_\alpha|) y_{lm}^*(G) y_{lm}(r-r_\alpha) \quad \text{III.51}$$

Avec r est la coordonnée radiale, r_α la position de la sphère α et R_α est son rayon.

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad \text{III.52}$$

Le potentiel interstitiel VPW a été trouvé directement par intégration de (III.51).

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r) \quad \text{III.53}$$

Où

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} y_{lm}(r) \quad \text{III.54}$$

Alors,

$$V_{PW} = \sum_{lm} C_{vm} V_{lm}^{PW}(r) \quad \text{III.55}$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère muffin-tin (MT) par l'utilisation de la fonction de Green :

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left[\frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' dr'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' dr'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' dr'^{l+2} \rho_v(r') \right] \quad \text{III.56}$$

Où les $\rho_v(r)$ sont les parties radiales de la densité de charge.

IV.7. Potentiel d'échange et de corrélation

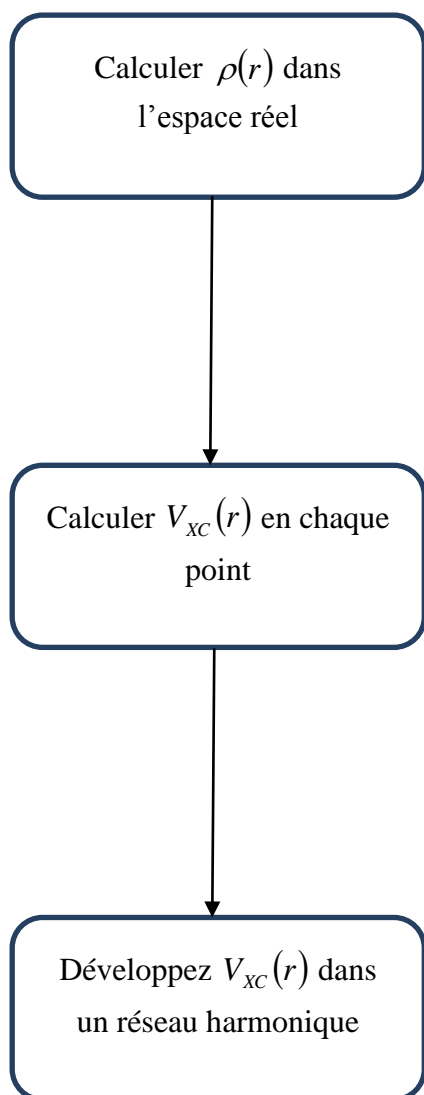
Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Donc, il doit être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la figure (III.2). La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [93, 94].

Mattheiss [95] a utilisé la formule de Wigner[96] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.896\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})^2} \right] \quad \text{III.57}$$

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

A l'intérieur des sphères



Dans la région interstitielle

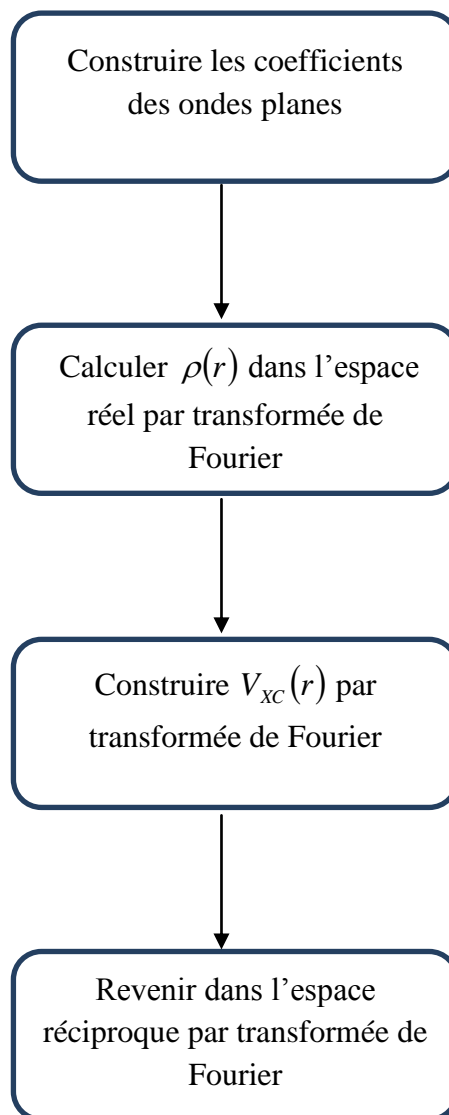


Fig.III.2 : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

IV.8. Les équations variationnelles

La méthode variationnelle [97] utilise la solution la plus générale des orbitales de Kohn Sham:

$$\psi = \sum_G C_G \phi_G(k_G) \quad \text{III.58}$$

Ces fonctions de base satisfont à la fois les conditions aux limites des cellules et les conditions de liaison à la surface des sphères de muffin-tin (MT). L'équation :

$$H_{GG'} = E S_{GG'} \quad \text{III.59}$$

Maintenant, revient à résoudre un simple déterminant séculaire dont les éléments de matrice, $S_{GG'}$ et $H_{GG'}$ (recouvrement et Hamiltonien) sont :

$$S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r e^{i(G'-G)r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S(G, G') \quad \text{III.60}$$

$$H_{GG'} = \langle \phi_G | H | \phi_{G'} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r \Theta(r) e^{-i(G+k)r} [T + V_{PW}] e^{i(G'+k)r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \quad \text{III.61}$$

Dans l'expression de $S_{GG'}$ le premier terme représente les régions interstitielles et la région à l'intérieur des sphères sont pris en compte par le second de symétrie sphérique.

Dans l'expression de $H_{GG'}$, les régions interstitielles sont prises en compte par le premier terme où T est l'opérateur énergie cinétique et $\Theta(r)$ est une fonction échelon dont la transformée de Fourier est égale à zéro à l'intérieur des sphères et à un dans les zones interstitielles. Le second terme est la somme de l'Hamiltonien H et d'un potentiel non sphérique V_{NS} .

Les fonctions de base dans la méthode FP-LAPW se transforment à des ondes planes. Il est donc facile d'exploiter la symétrie d'inversion en choisissant l'origine de la maille

primitive confondue avec le centre d'inversion. Avec ce choix, H et S deviennent des matrices symétriques réelles.

IV.9. Amélioration de la méthode FP-LAPW

Le but de la méthode FP-LAPW dans le traitement des matériaux est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [79]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_l au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours faisable et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : Par exemple, les matériaux avec des orbitales $4f$ [98, 99] et les éléments des métaux de transition [100-102]. Le problème fondamental est l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales.

IV.10. Les fenêtres d'énergie multiple

La technique la plus utilisée pour traiter le problème des états semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [95-99]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la figure (III.3).

Dans le traitement par le procédé de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs indépendants par la méthode LAPW, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur l'orthogonalité des fonctions u_l et \dot{u}_l à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Néanmoins, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

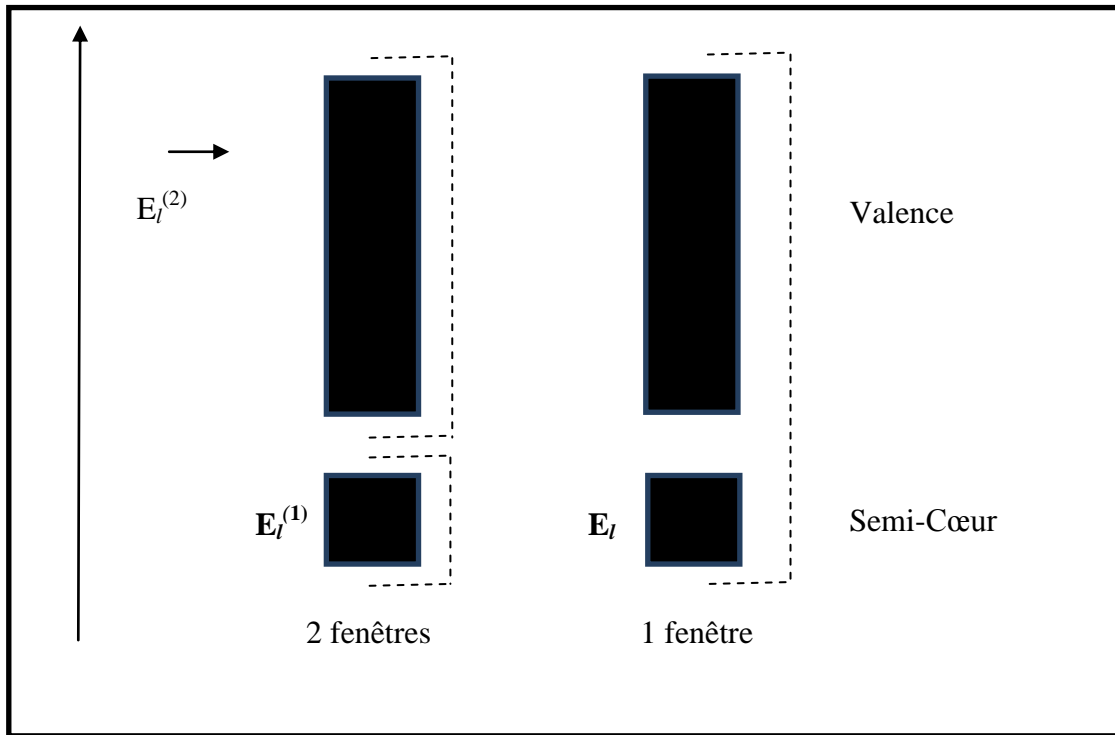


Fig. III.3: Exemple des fenêtres avec un état semi-cœur.

IV.11. Le développement en orbitales locales

Le développement de la méthode LAPW consiste à faire une modification des orbitales locales de sa base afin éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur.

Plusieurs suggestions ont été faites par Takeda [88], Smrcka [103], Petru [104] et Schanghnessy [105]. Récemment Singh [106] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\phi_{lm} = [A_{lm}u_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{u}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}(r, E_{2,l})]y_{lm}(r) \quad \text{III.62}$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} précédemment définis (voir l'équation III.46). Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

IV.12. Densité de charge de valence

Dans un cristal la fonction d'onde d'un électron de valence n'est pas une entité observable, mais

elle permet d'obtenir la valeur de grandeurs physiques observables. La densité de charge électronique d'un matériau est calculée en fonction de la fonction d'onde qui est obtenue à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger. La probabilité de trouver l'électron dans un volume donné est représentée par le carré de module de sa fonction d'onde.

$$\sum_{nk} |\psi_{n,k}(r)|^2 d\Omega \quad \text{III.63}$$

Ce concept de probabilité de présence de l'électron a été envisagé pour la première fois dans l'étude de la molécule d'hydrogène : La distribution de charge des électrons dépend en grande partie de l'état considéré. Par conséquent, l'orbitale liante dans les molécules présente toujours une densité de charge électronique maximale au centre de la liaison entre les deux atomes. Par contre, l'orbitale antiliante se caractérise par un maximum de la densité de charge entre les noyaux.

La densité de charge totale est obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées:

$$\rho(r) = 2e \sum_{n,k} |\psi_{n,k}(r)|^2 \quad \text{III.64}$$

Où $\psi_{n,k}$ est la fonction d'onde de l'électron de valence, n l'indice de la bande et k représente le vecteur d'onde.

La densité de charge de valence est calculée dans différents plans et directions cristallographiques par la méthode LAPW présente deux composantes [107]:

La première composante est la densité de charge interstitielle, développée en ondes planes, donnée par :

$$\rho(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{GG'} \phi_{G',k,j}^* \phi_{G,k,j} e^{i(G-G')r} \quad \text{III.65}$$

Où le vecteur r est limité aux régions interstitielles, les $\phi_{G,k,j}$ représentent les coefficients du vecteur propre de la j^{ime} bande et W(k, j) étant le poids associé au point k.

La deuxième est celle de la densité de charge située dans la sphère, qui est donnée par:

$$\begin{aligned} \rho(r) = \sum_v \rho_v(r) K_v(r) = \sum_{k,j} W(k, j) \sum_{Glm} \sum_{G'l'm'} [a_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') u_l(r) u_{l'}(r) \\ + b_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') \dot{u}_l(r) u_{l'}(r) + a_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') u_l(r) \dot{u}_{l'}(r) \\ + b_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') \dot{u}_l(r) \dot{u}_{l'}(r)] y_{lm}^*(r) y_{l'm'}(r) \end{aligned} \quad \text{III.66}$$

Avec

$$\begin{aligned} A_{lm} &= \sum_G C_G a_{lm}(G) \\ B_{lm} &= \sum_G C_G b_{lm}(G) \end{aligned} \quad \text{III.67}$$

La sommation sur k doit être faite dans toute la zone de Brillouin.

La densité de charge dans les sphères est déterminée dans les mailles radiales à l'aide des coefficients harmoniques du réseau. Les densités de charge à l'intérieur des sphères sont formées à partir des vecteurs propres des bandes de la première zone de Brillouin.

V. Le code Wien2k:

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [85]. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont:

NN : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la figure. III.4.

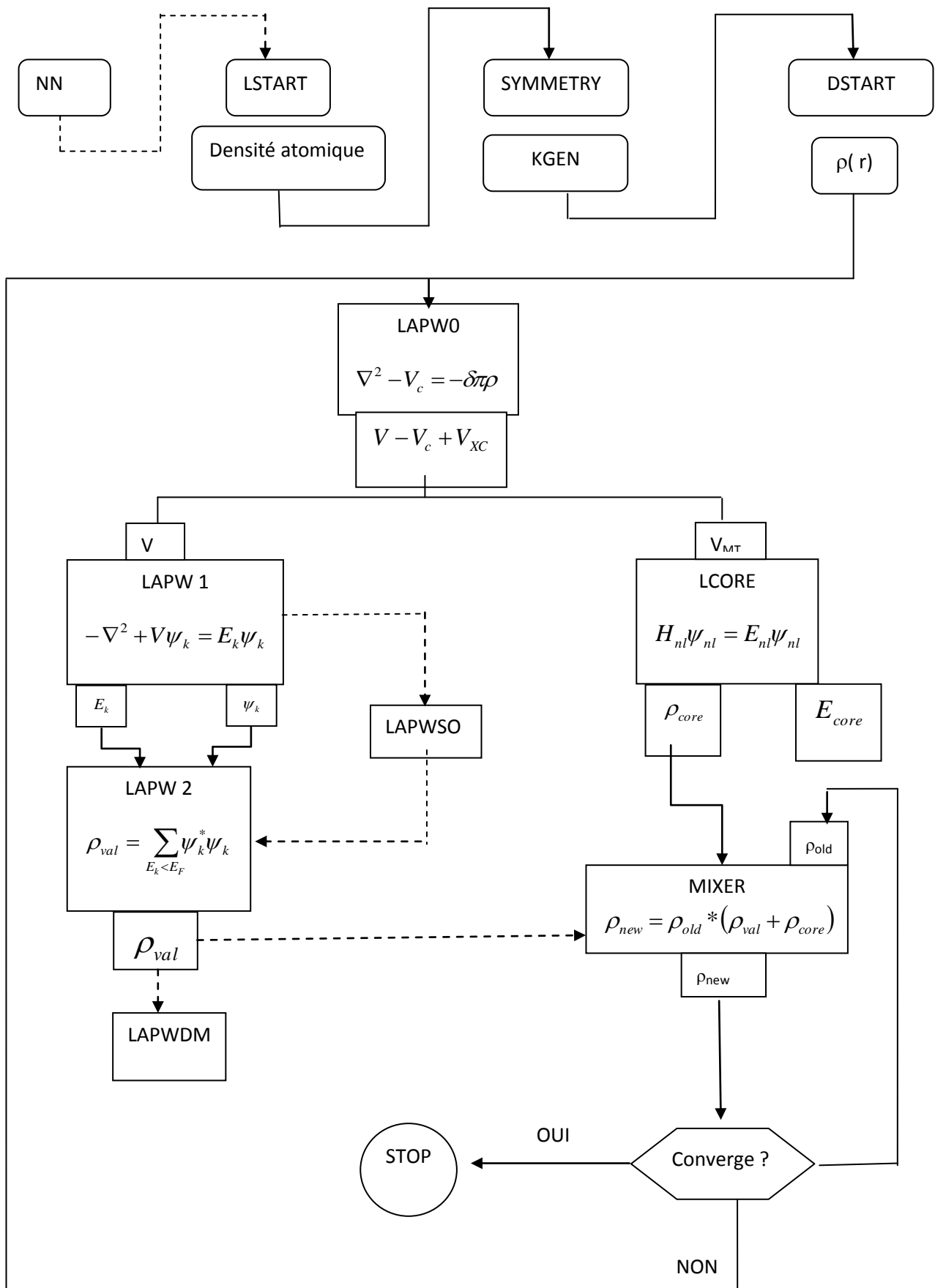


Fig. III.4: L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN 2k)

Chapitre IV

Résultats et Discussion

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons quelques propriétés essentielles du $\text{Fe}_{n+1}\text{SiC}_n$ ($n=1, 2, 3$) pouvant être obtenues à partir de calculs d'état fondamental. Nous présenterons ainsi les résultats des optimisations géométriques, les structures de bandes électroniques ainsi que les moments magnétiques locaux.

II. Méthode de Calcul

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenus aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux.

Dans cette mémoire et pour calculer les différentes propriétés structurales, électroniques et magnétique du $\text{Fe}_{n+1}\text{SiC}_n$ ($n=1, 2, 3$) on a fait appel à la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) implémentée dans le code wien2k [85]. Les effets d'échange et de corrélation sont décrits par la DFT avec l'approximation la densité locale du spin (LSDA) [65]. La forte répulsion Coulombienne entre les électrons localisées du Fer $3d$ est décrite par la formalisme d'Hubbard via l'approximation (LSDA+U)[66] on choisissant $U=5.98$ eV.

Dans cette méthode, tous les électrons aussi bien de cœur que de valence sont relaxés. L'espace est découpé en sphères atomiques dans lesquelles les électrons sont représentés par des orbitales atomiques et une région interstitielle dans laquelle les électrons sont représentés par des ondes planes.

Nos calculs sont basés sur un choix judicieux des différents paramètres d'entrés tel que les rayons muffin-tin, les point spéciaux,...), pour atteindre un certain degré de convergence. Ou nous avons choisi des rayons de Muffin-tin (R_{MT}) pour les éléments M ($M=\text{Ti}, \text{Fe}$), X (Si, Ge) et C de telle sorte qu'il n'y pas de chevauchement entre les sphères ; et en même temps que la région interstitielle entre les différentes sphères soit la plus petite que possible afin d'assurer une convergence rapide. Ces paramètres sont illustrés dans le tableau I.

Tableau I : Les différents paramètres d'entrés tel que les rayons muffin-tin (R_{MT}), le nombre des point spéciaux utilisés dans le calcul.

R_{MT}			NM	AFM-1	AFM-2	AFM-3
Ti₂SiC	Ti		2			
	Si		2.35			
	C		1.8			
Ti₃SiC₂	Ti1		2.2			
	Ti2		2.1			
	Si		2.5			
	C		1.6			
Ti₄SiC₃	Ti1		2.1			
	Ti2		2			
	Si		2.6			
	C1		1.8			
	C2		1.7			
Ti₂GeC	Ti					
	Ge					
	C					
Ti₃GeC₂	Ti1		2.1			
	Ti2		2			
	Ge		2.3			
	C		1.7			
Ti₄GeC₃	Ti1		2.1			
	Ti2		2			
	Ge		2.4			
	Si		1.8			
	C1		1.7			
	C2					
Fe₂SiC	Fe		1.8	1.8	1.8	1.8
	Si		2.1	2.1	2.1	2.1
	C		1.6	1.6	1.6	1.6
Fe₃SiC₂	Fe1		1.95	Fe1=Fe4=1.95	Fe1=Fe6=1.95	
	Fe2		1.8	Fe2=Fe3=1.8	Fe2=Fe3=Fe4=Fe5=1.8	
	Si		2.1	2.1	2.1	
	C		1.6	1.6	1.6	
Fe₄SiC₃	Fe1		1.9	Fe1=Fe4=1.9		
	Fe2		1.8	Fe2=Fe3=1.8		
	Si		2.1	2.1		
	C1=C2		1.6	1.6		
$R_{MT} * K_{Max}$					7	
Nombre points k					22×22×2=1500	

Les phases MAX présentent une symétrie hexagonale et sont décrites par le groupe d'espace $P6_3/mmc$ (D6h4) avec deux formules unitaires par maille élémentaire (Voir Figure I.2).

III. Etude des phases $M_{n+1}AC_n$ (M=Ti, Fe, A=Si, Ge) non-magnétiques

Le but de cette partie est découvrir la classe d'appartenance des phases $Fe_{n+1}SiC_n$ ($n=1, 2, 3$) et ceci on étudie les propriétés structurales et électronique des phases $M_{n+1}AC_n$ (M=Ti, Fe, A= Si, Ge et $n=1, 2, 3$). Nous présentons tout d'abord la stabilité des phases $Fe_{n+1}SiC_n$ par rapport à $Ti_{n+1}AC_n$ (A=Si, Ge et $n=1, 2$ et 3) puis en discutant nos résultats structurales, électroniques obtenus à l'aide d'un calcul ab-initio dans l'ordre non-magnétique pour donner preuve à la possibilité de l'existence des phases $Fe_{n+1}SiC_n$ ($n=1, 2, 3$).

III.1. Propriétés Structurales

L'étude des phases $Ti_{n+1}SiC_n$ ($n=1, 2, 3$) a déjà une longue histoire. Ou de nombreuses études théoriques et expérimentales, ont examiné plus précisément la phase Ti_3SiC_2 .

A l'aide de la théorie de la fonctionnelle densité, nous avons calculé les propriétés structurales des phases $M_{n+1}AC_n$ (M=Ti, Fe, A=Si, Ge et $n=1, 2, 3$) dans la configuration non-magnétique, en utilisant l'approximation de la densité locale LSDA. Ces propriétés ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction de volume par l'équation de Murnaghan [108] qui est donnée par :

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

Avec :

E_0 , V_0 , B et B' sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression. Le module de compressibilité est déterminé par la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{IV.2}$$

Les résultats sont rapportés dans le Tableau 2. A partir du Tableau 2, on remarque que les valeurs des paramètres de réseau des phases $\text{Fe}_{n+1}\text{SiC}_n$ sont au voisinage de celles de $\text{Ti}_{n+1}\text{SiC}_n$. On trouve que pour la phase Fe_2SiC , $a=2.78 \text{ \AA}$ ($\Delta a/a=8\%$) et $c=11.31 \text{ \AA}$ ($\Delta c/c=13\%$) ; les paramètres du réseau de la phase Fe_3SiC_2 sont : $a=2.839 \text{ \AA}$ ($\Delta a/a\sim 7\%$) et $c=15.31 \text{ \AA}$ ($\Delta c/c=14.69\%$) ; enfin, $a=2.88 \text{ \AA}$ ($\Delta a/a\sim 6\%$) et $c=19.312 \text{ \AA}$ ($\Delta c/c=17.28\%$) pour la phase Fe_4SiC_3 .

Tableau 2: Les constantes du paramètres des mailles calculés a (\AA), c (\AA), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' , ainsi que l'énergie (eV) de $\text{Ti}_{n+1}\text{SiC}_n$, $\text{Ti}_{n+1}\text{GeC}_n$ et $\text{Fe}_{n+1}\text{SiC}_n$ ($n=1, 2, 3$).

		a	c	B	B'	E
Ti_2SiC		3.0237	12.788	194	4.7	-110745.84
	autre Calc. [109]	3.052	12.873	167	-	-
Ti_2GeC		3.0565	12.929	188	4.5	-209186.41
	autre Calc. [109]	3.09	13.04	163	-	-
	Exp. [110]	3.07	12.93	-	-	-
Ti_3SiC_2		3.056	17.56	218	4.5	-159267.775
	autre Calc. [111]	3.08	17.72	225	-	-
	Exp[114].	3.07 ^c	17.767 ^c	206±6.0 ^b	-	-
Ti_3GeC_2		3.071	17.71	208	4.9	-257708.357
	Exp. [114]	3.077	17.76	-	-	-
Ti_4SiC_3		3.055	22.5	222	4.65	-207788.99
Ti_4GeC_3		3.071	22.65	222	4.1	-306229.49
	Exp. [111]	3.088	22.852	-	-	-
Fe_2SiC		2.78	11.31	301	4.6	- 156086.59
Fe_3SiC_2		2.839	15.31	317	4.44	- 227285.79
Fe_4SiC_3		2.88	19.312	330	4.4	- 298496.4969

^b Réf. [112]

^c Réf. [113]

On observe une considérable augmentation dans le module de compressibilité B en balaient l'élément M de Titane (Ti) vers le Fer (Fe). Cette tendance est la même pour tous les carbures et a été associé à l'augmentation de nombre des électrons de valence dans le métal de transition M du M=Ti vers M=Fe.

En effet Sun et al [115] ont reporté que les phases MAX peuvent être classés en deux groupes:

Le premier groupe de la phase MAX, se forme par les métaux de transition des colonnes VB et VIB. Dans cette classe, le module de compressibilité B est presque identique à celle du composant MC. Les matériaux de ce groupe sont faciles à synthétiser.

Par contre, le deuxième groupe de cette phase, est formé à partir des métaux de transition de la colonne IVB. Le module de compressibilité B de ce groupe est inférieur à celui de MC. Ces matériaux sont les plus difficiles à synthétiser.

Pour le $\text{Fe}_{X+1}\text{SiC}_X$ ($X=1, 2, 3$), les modules de compressibilité B ont des valeurs plus petites que celui de Fe_3C ($B=235,13$ GPa) [118]. Par conséquent, ces phases appartiennent au deuxième groupe des phases MAC. Dans leur synthèse est difficile et donc, il vaudra attendre la progression de la technologie pour les synthétisés. Les premiers travaux ont rapportés des alliages stables et métastables dans le diagramme Fe-Si-C [116]. Plus récemment Luo *et al.* [117] ont suggéré que les phases Fe-Si-C peuvent être formées comme étant des composants métastables, tel que les films minces.

III.2. Propriétés électronique des phases $M_{n+1}SiC_n$ (M=Ti, Fe)

Les propriétés électroniques des phases $M_{n+1}SiC_n$ (M=Ti, Fe et X=1, 2, 3) calculées avec les paramètres de maille de l'état fondamental sont représentées et discutées dans ce qui suit. Dans tous nos calculs, les énergies sont rapportées au niveau de Fermi E_F .

III.2.1 Structure de bande et densité d'état

Les bandes d'énergie sont représentées dans l'espace réciproque, et seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. La première zone Brillouin est illustrée dans la figure IV.1.

Les structure de bande des phases $M_{n+1}SiC_n$ (M=Ti, Fe et X= 1, 2, 3) sont tracées dans la figure IV.1. D'après cette figure, la partie inférieure de la structure de bande est dominée par la bande s -C. D'après les structures de bandes des phases $Fe_{n+1}SiC_n$ ($n=1, 2, 3$), on remarque un chevauchement des bandes au voisinage du niveau de Fermi qui est localisé, ce dernier est dérivé principalement des électrons p -Si et d -Fe. Par conséquence, ces phases présentent un caractère métallique et reproduisent la même allure que les autres phases MAX tel que $Ti_{n+1}SiC_n$ ($n=1, 2, 3$) (voir la Figure IV.1).

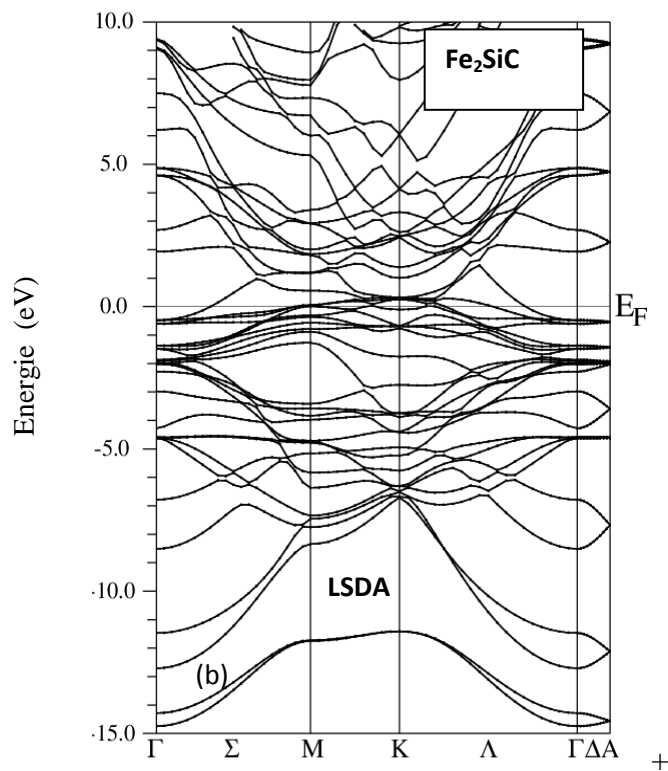
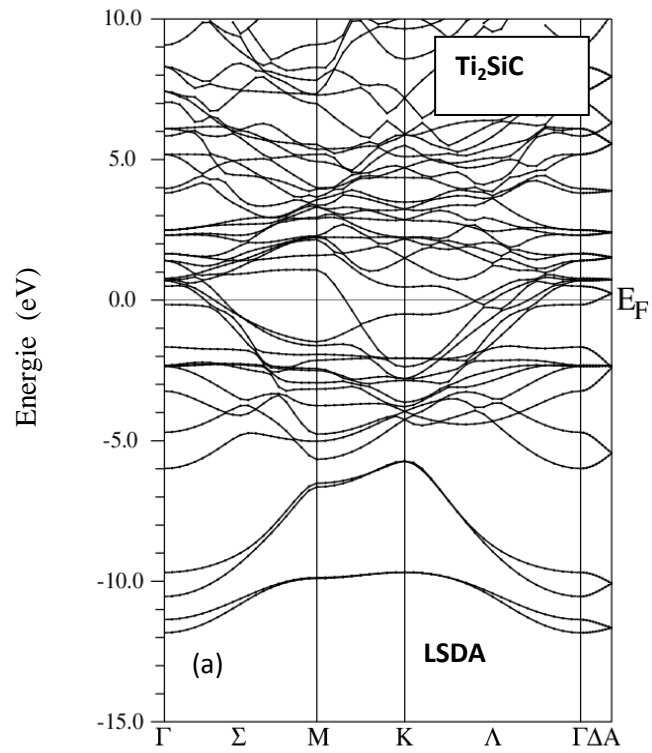


Fig. IV.1.a : Calculs LSDA des structures de bandes des phases MAX pour Ti_2SiC et Fe_2SiC .

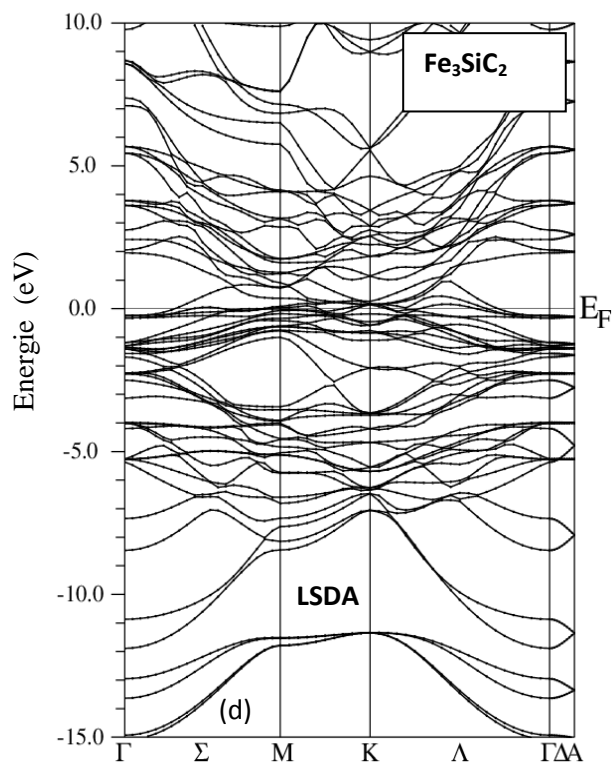
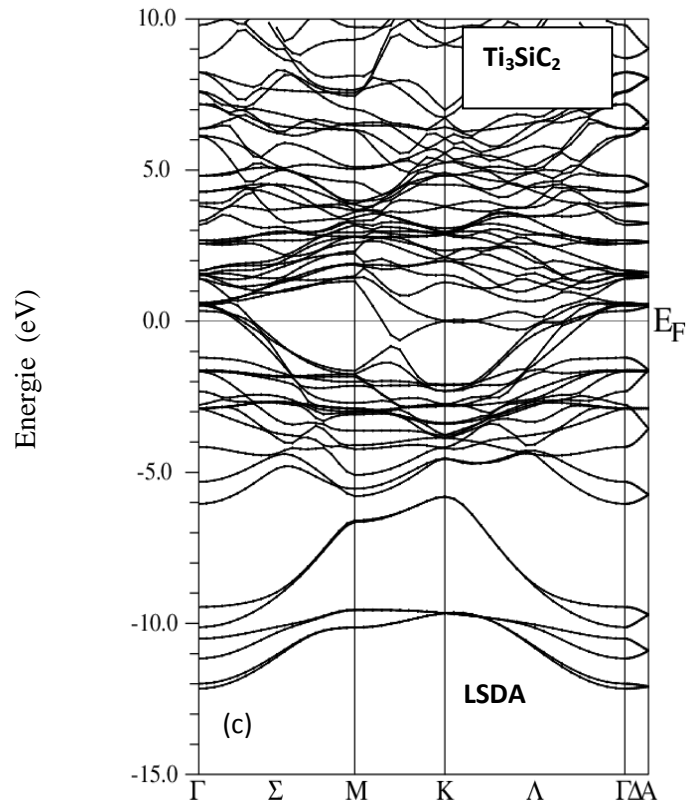


Fig. IV.1.b: Calculs LSDA des structures de bandes des phases MAX pour Ti_3SiC_2 et Fe_3SiC_2 .

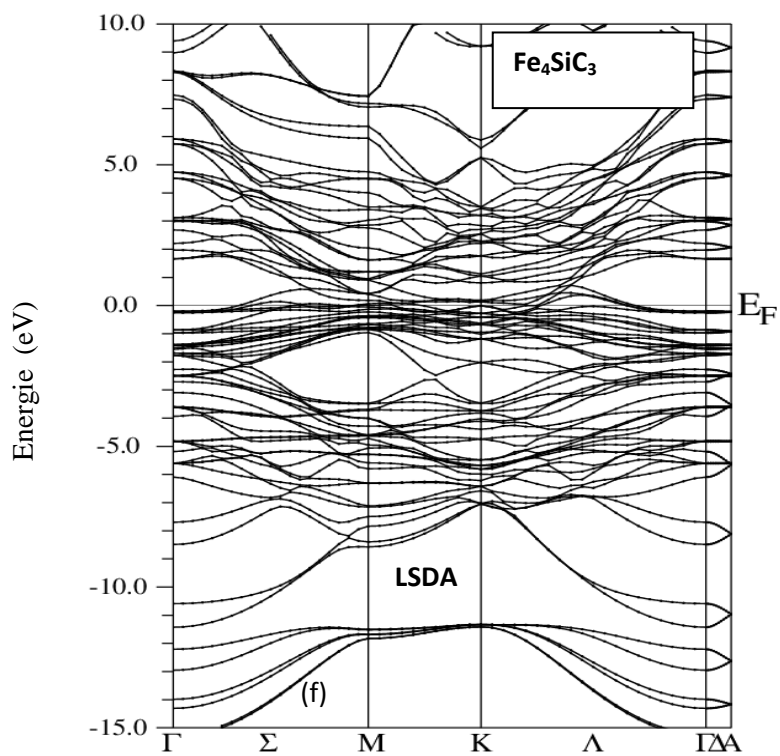
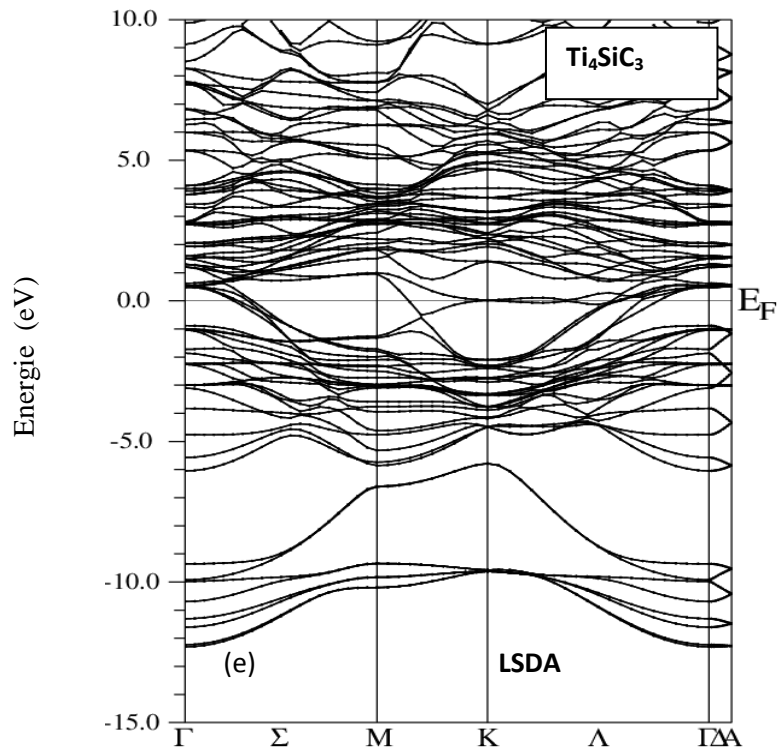


Fig. IV.1.c : Calculs LSDA des structures de bandes des phases MAX pour Ti_4SiC_3 et Fe_4SiC_3 .

III.2.2. Les densités de charge des phases $M_{n+1}SiC_n$ ($M=Ti, Fe$)

Le calcul de la densité de charge électronique nous informe sur le transfert de charge et par conséquent sur la liaison dans le matériau. Vu l'importance de la connaissance de la nature chimique de la liaison dans un matériau, et dans le but de comprendre l'origine de l'augmentation de module de compressibilité B , nous avons calculé la distribution de la densité de charge de valence, dans le plan (111) en utilisant l'approche de la densité locale (LDA) pour les phases $M_{n+1}SiC_n$ ($M=Ti, Fe$ et $n=1, 2, 3$) dans la configuration non-magnétique. Les densités de charges sont présentées dans les figures : IV.2 ; IV.3 et IV.4.

La densité de charge montre que le caractère covalent de la liaison est dominant, cela est confirmé par les liaisons M-Si et M-C ($M=Ti, Fe$). En plus d'après les figures : IV.2 ; IV.3 et IV.4, on observe une augmentation de la liaison covalente en variant l'élément de métal de transition M de Titane (Ti) vers le Fer (Fe). Ceci est dû au remplissage des états $3d$ de valence du métal de transition, qui ont permis le remplissage des états hybridés $p-d$ de M-Si et M-C. Ceci explique l'augmentation de module de compressibilité B .

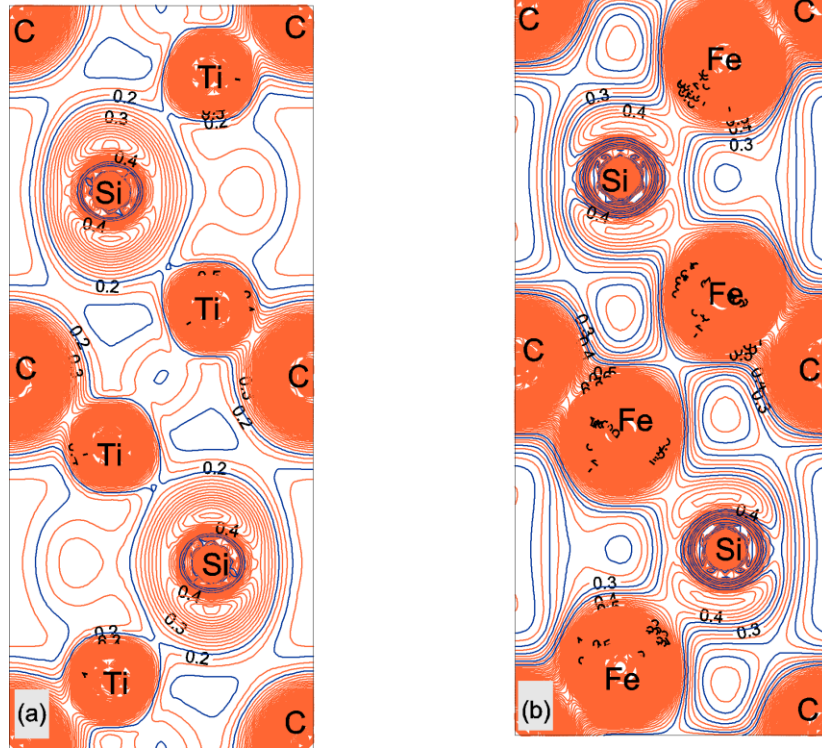


Fig.IV.2 : Densité de charge de Ti₂SiC et Fe₂SiC.

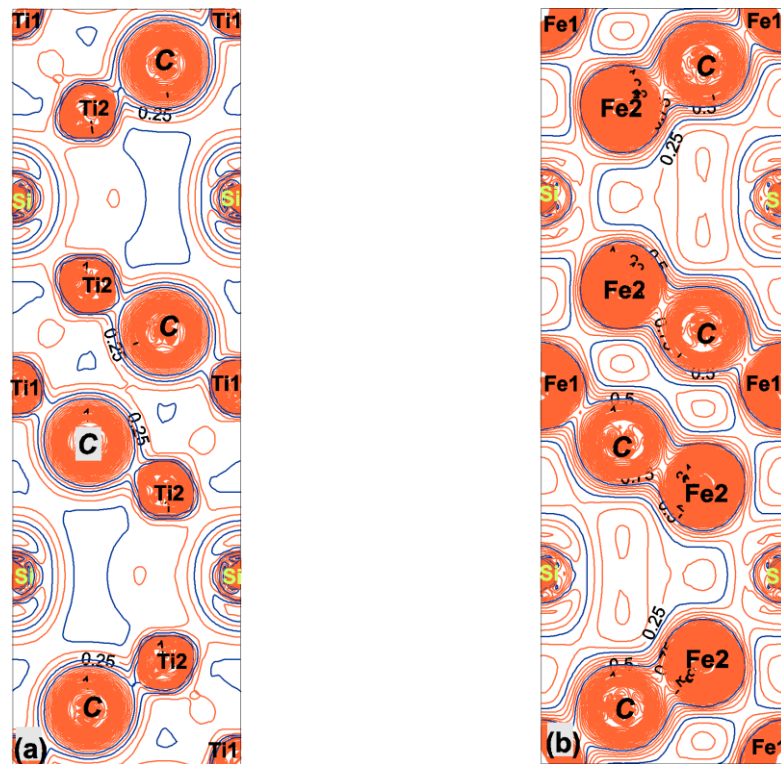


Fig.IV.3 : Densité de charge de Ti₃SiC₂ et Fe₃SiC₂.



Fig.IV.4 : Densité de charge de Ti_4SiC_3 et Fe_4SiC_3 .

IV. Etude des phases $Fe_{X+1}SiC_X$ ($X=1, 2, 3$):

Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés structurales et électronique des phases $Fe_{n+1}SiC_n$ ($n=1, 2, 3$). Dans une première étape, nous avons déterminé la valeur du paramètre U d'Hubbard appliqué dans l'approche LSDA+ U . En raison, de la forte corrélation des états localisés $3d$ du Fer dans les phases $Fe_{n+1}SiC_n$ ($n=1, 2, 3$) un traitement par l'approche LSDA+ U conduit à une meilleur description des propriétés physiques. Par contre, il n'existe aucune méthode précise à propos de la procédure à suivre pour la détermination du paramètre U d'Hubbard dans le cadre de la DFT ; malgré qu'on trouve plusieurs approches qui donnent des résultats similaires. La plupart d'eux utilise l'approche décrite par Dudarev *et al.* [119]. Toutefois, la valeur déterminée de U ($U_{\text{eff}}=U-J$) reste jusqu'à maintenant un sujet de débat puisque son choix influe sur les propriétés physiques calculées. Dans ce travail, nous montrons que le paramètre de correction d'Hubbard déduit par l'approche de Dudarev *et al.* [119] permet d'avoir une meilleure description de la structure électronique. Ce paramètre affecte d'une manière significative l'occupation correcte des orbitales $3d$ du Fer ce qui

conduit à une description précise au niveau de la distribution de la charge de valence dans les phases MAX à base du Fer.

La figure IV.5 représente la variation du moment magnétique de l'atome du Fer dans la phase Fe_2SiC en fonction de U_{eff} . Le moment magnétique a été étudié avec soin en utilisant l'approche LSDA+ U en variant la valeur de U_{eff} de 0 eV à 8 eV pour les états $3d$ Fe (les résultats de l'approche LSDA correspond à $U = 0$ eV). Pour des valeurs plus bas du U_{eff} , les électrons $3d$ Fe sont délocalisés, tandis qu'à la valeur $U_{\text{eff}} = 5.98\text{eV}$ les électrons $3d$ Fe sont presque complètement localisés et le moment magnétique se approche de l'unité. Dans le travail qui va suivre, nous nous concentrons uniquement sur les résultats obtenus en utilisant la valeur suivante du paramètre d'Hubbard $U_{\text{eff}} = 5.98$ eV.

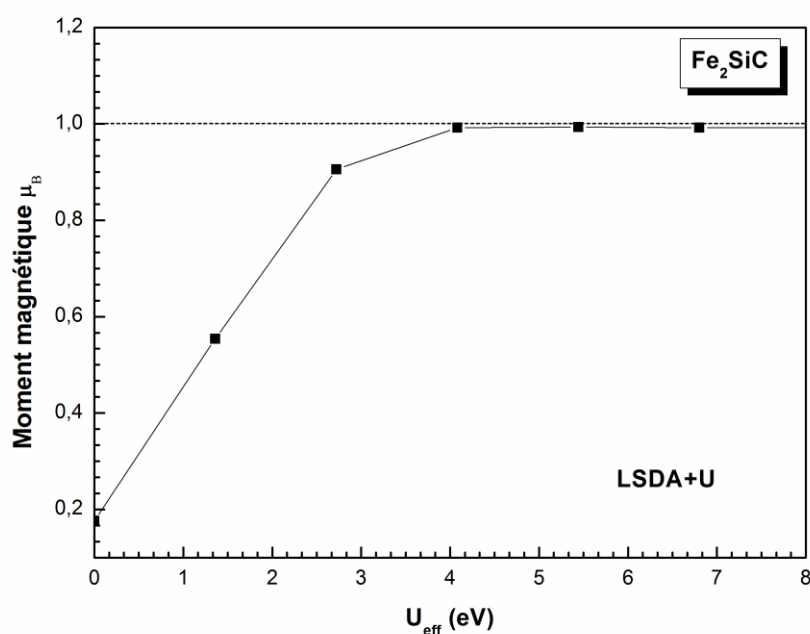


Fig.IV.5 : Variation du moment magnétique de l'atome du Fer (Fe) en fonction du paramètre U_{eff} dans l'ordre magnétique FM de la phase Fe_2SiC .

IV.1. La Stabilité Magnétique des phases $\text{Fe}_{n+1}\text{SiC}_n$:

Dans notre cas, les phases $\text{Fe}_{n+1}\text{SiC}_n$ ($n=1, 2, 3$) contient seulement un seul élément magnétique qui est le Fer (Fe). Afin d'étudier la stabilité magnétique de ces phases, plusieurs

types d'ordres magnétiques ont été postulés. Notamment l'ordre ferromagnétique (FM), et l'ordre antiferromagnétique (AFM). Ces ordres sont illustrés dans les figures IV.6-IV.8.

Dans le premier cas, plusieurs ordres de spin peuvent avoir lieu dans la phase Fe_2SiC , tels que : les configurations NM, FM, AFM1, AFM2 et AFM3. Les groupes d'espace des AFM1, AFM2 et AFM3 sont respectivement : 186 ($P6_3mc$), 187 ($P-6m2$) et 164 ($P-3m1$).

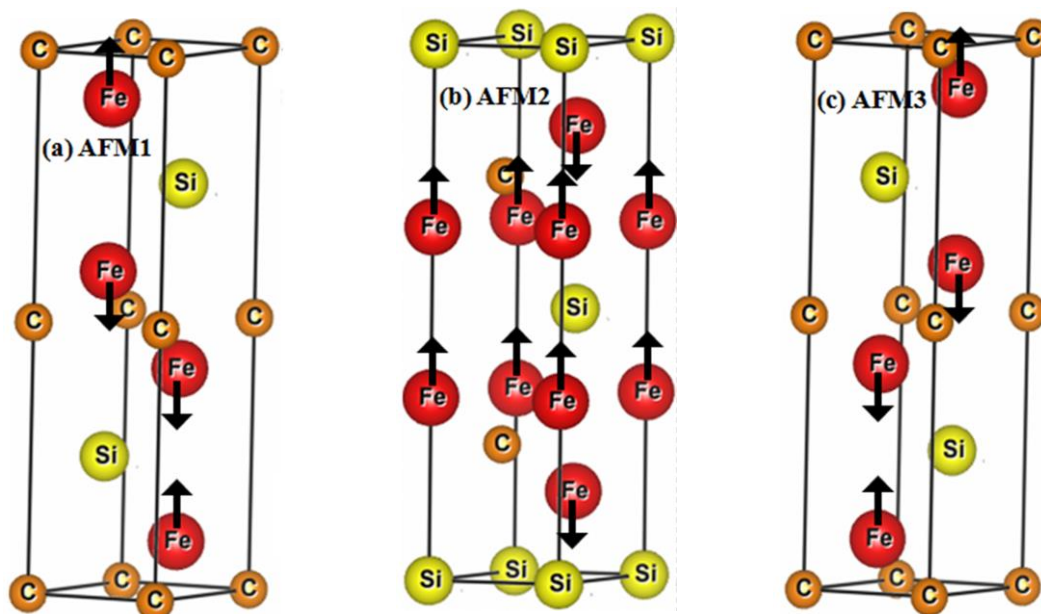


Fig. IV.6: Les différentes configurations antiferromagnétiques de la phase Fe_2SiC tracées par VESTA [128].

Tableau 3: La configuration magnétique du spin, ferromagnétique (FM) et antiferromagnétiques (AFM), avec leurs groupes de symétries, positions de Wyckoff, et la valeur optimisé du paramètre interne z de Fe_2SiC .

FM		AFM1		AFM2		AFM3	
$P6_3/mmc$	z	$P6_3mc$	z	$P-6m2$	z	$P-3m1$	z
Fe1	$4f (1/3, 2/3, z)$	$2b (1/3, 2/3, z)$	0.09053	$2g (0, 0, z)$	0.34080	$2d (1/3, 2/3, z)$	0.59053
Fe2		$2b (1/3, 2/3, z)$	0.40898	$2h (1/3, 2/3, z)$	0.15908	$2d (1/3, 2/3, z)$	0.90947
Si1	$2d (1/3, 2/3, 1/4)$	$2b (1/3, 2/3, z)$	0.75	$1a (0, 0, 0)$		$2d (1/3, 2/3, z)$	0.25
Si2				$1d (1/3, 2/3, 1/2)$			
C1	$2a (0, 0, 0)$	$2a (0, 0, z)$	0.49999	$2i (2/3, 1/3, z)$	0.24995	$1a (0, 0, 0)$	
C2						$1b (0, 0, 1/2)$	

Cependant, dans la phase Fe_3SiC_2 , nous avons quatre différents états magnétiques possibles : NM, FM, AFM1 et AFM2. Les groupes d'espace pour les configurations antiferromagnétiques sont respectivement : 186 ($P6_3mc$) et 187 ($P-6m2$).

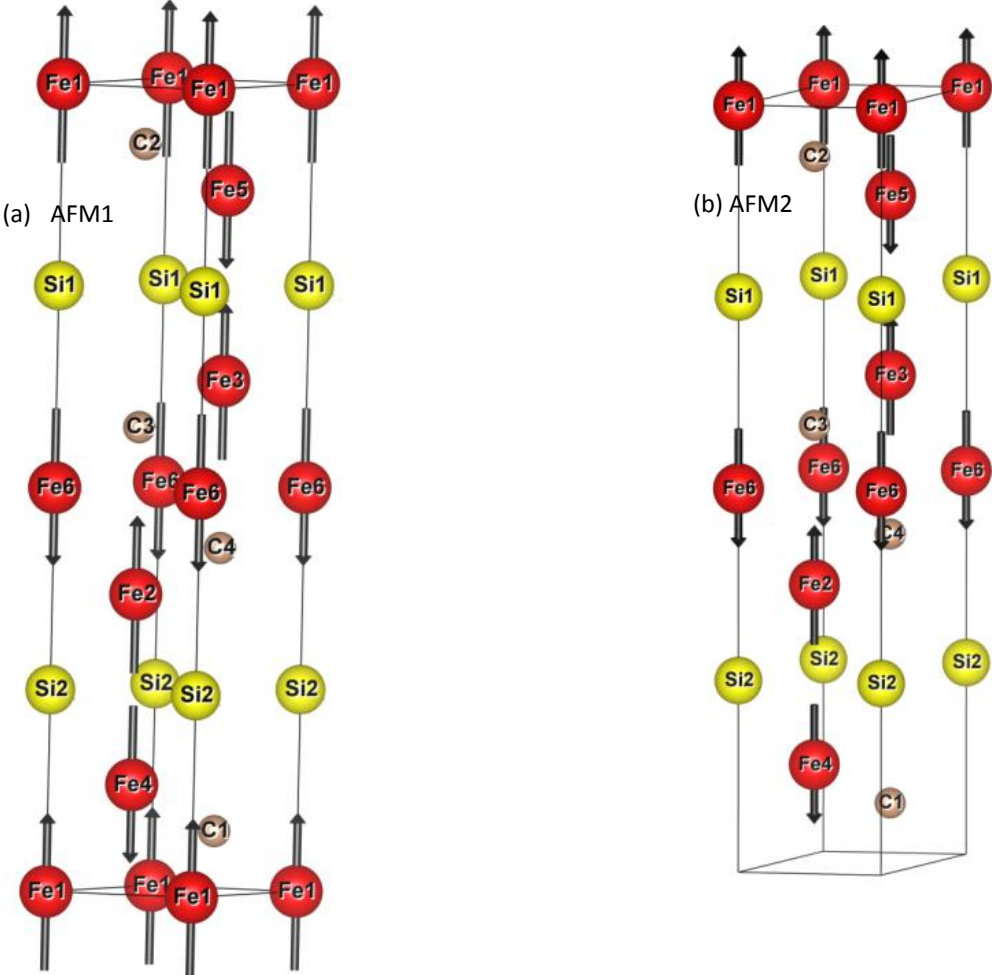


Fig. IV.7: Les différentes configurations antiferromagnétiques de la phase Fe_3SiC_2 tracées par VESTA [128].

Tableau 4: La configuration magnétique du spin, ferromagnétique (FM) et antiferromagnétiques (AFM), avec leurs groupes de symétries, positions de Wyckoff, et la valeur optimisé du paramètre interne z de Fe_3SiC_2 .

FM		AFM1		AFM2	
$P6_3/mmc$	z	$P6_3mc$	Z	$P-6m2$	z
Fe1	$2a(0,0,0)$	$1a(0,0,0)$		$1a(0,0,z)$	0.9998
Fe2	$4f(1/3,2/3,z)$	$2d(1/3,2/3,z)$	0.3679487	$1c(2/3,1/3,z)$	0.367277
Fe3		$2d(1/3,2/3,z)$	0.1320055	$1b(1/3,2/3,z)$	0.632764
Fe4		$1b(0,0,1/2)$		$1c(2/3,1/3,z)$	0.132542
Fe5				$1b(1/3,2/3,z)$	0.867217
Fe6				$1a(0,0,z)$	0.50039
Si1	$2b(0,0,1/4)$	$2c(0,0,z)$	0.75	$1a(0,0,z)$	0.75
Si2				$1a(0,0,z)$	0.24995
C1	$4f(1/3,2/3,z)$	$2d(1/3,2/3,z)$	0.074165	$1b(1/3,2/3,z)$	0.07458
C2		$2d(1/3,2/3,z)$	0.4251687	$1c(2/3,1/3,z)$	0.925163
C3				$1c(2/3,1/3,z)$	0.574786
C4				$1b(1/3,2/3,z)$	0.425293

Finalement, dans la phase Fe_4SiC_3 , nous avons seulement trois différents états magnétiques possibles : NM, FM et AFM, où le groupe d'espace pour ce dernier est : 187 ($P-6m2$).

Tableau 5: La configuration magnétique du spin, ferromagnétique (FM) et antiferromagnétiques (AFM), avec leurs groupes de symétries, positions de Wyckoff, et la valeur optimisé du paramètre interne z de Fe_4SiC_3 .

FM		AFM2	
$P6_3/mmc$	Z	$P-6m2$	Z
Fe1	$4f(1/3,2/3,z)$		0.051683
Fe2	$4e(0,0,z)$	$1a(0,0,z)$	0.291557
Fe3		$1a(0,0,z)$	0.10463
Fe4		$1c(2/3,1/3,z)$	0.396188
Si1	$2c(1/3,2/3,1/4)$	$1c(0,0,z)$	0.1980939
C1	$2a(0,0,0)$	$1a(0,0,z)$	0.448093
C2	$4f(1/3,2/3,z)$	$1b(1/3,2/3,z)$	0.062705
C3		$1b(1/3,2/3,z)$	0.333483

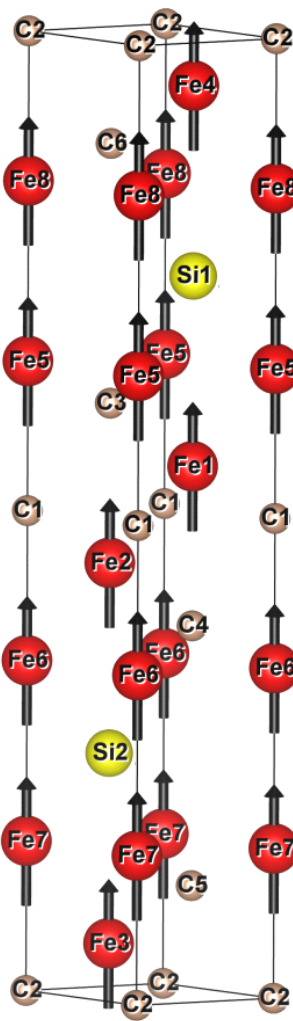


Fig. IV.8: La configuration antiferromagnétique de la phase Fe_4SiC_3 tracée par VESTA [128].

Pour simuler un ordre ferromagnétique (FM), il suffit d'associer des spins pointant dans la même direction sur les deux atomes de Fe contenus dans la maille, tandis que l'ordre antiferromagnétique (AFM) s'obtient en choisissant des spins opposés.

Afin de clarifier l'état magnétique fondamental des phases $\text{Fe}_{n+1}\text{SiC}_n$ ($n=1, 2, 3$), nous avons optimisé les paramètres de réseau dans les différentes configurations magnétiques, on utilisant les deux approximations LSDA et LSDA+ U . Les figures : Fig. IV.9.1, Fig. IV.9.2 et Fig. IV.9.3 représentent la stabilité magnétique des phases $\text{Fe}_{n+1}\text{SiC}_n$ ($n=1, 2, 3$).

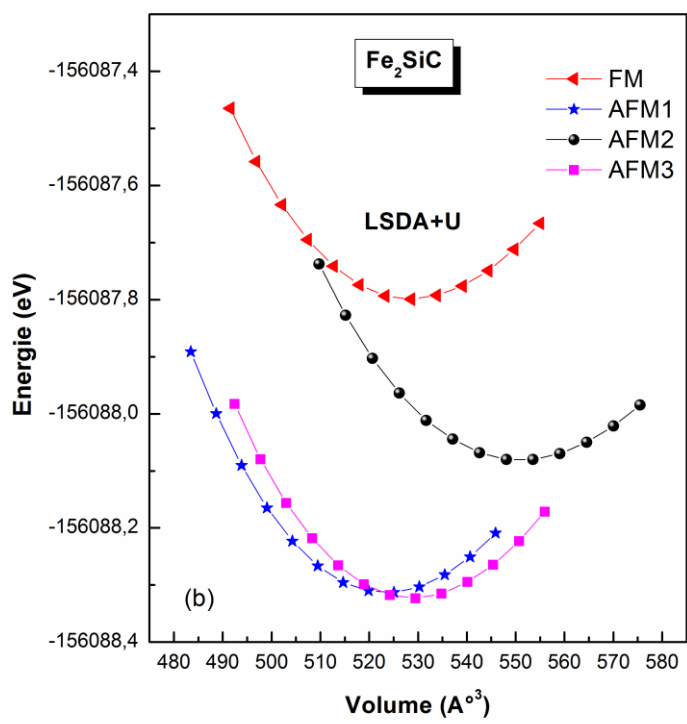
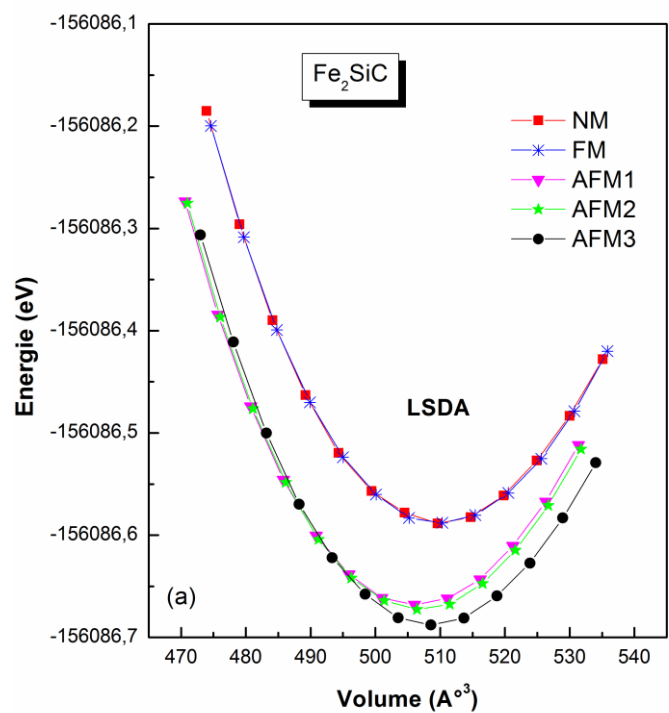


Fig. IV.9.1 : La stabilité magnétique des phases Fe_2SiC dans l'approche LSDA et LSDA+U.

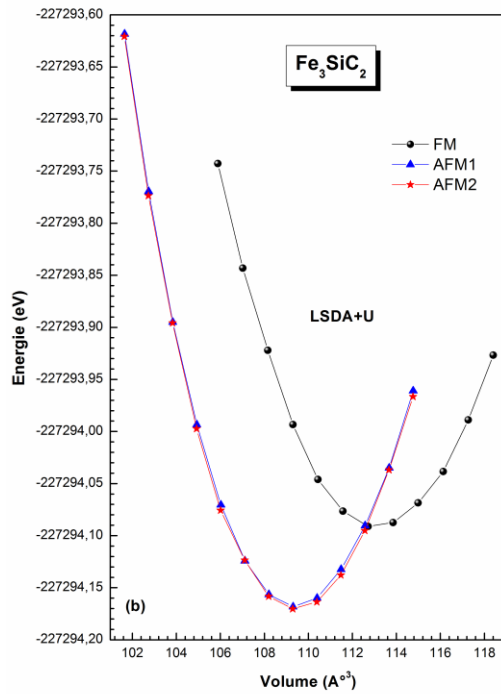
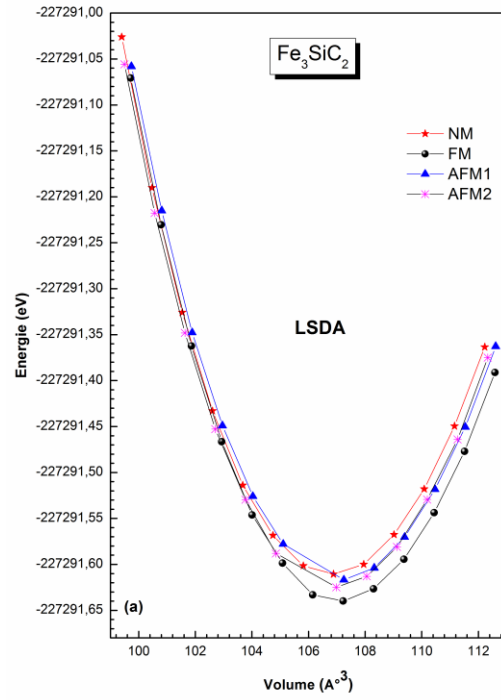


Fig. IV.9.2 : La stabilité magnétique des phases Fe_3SiC_2 dans l'approche (a) LSDA et (b) LSDA+U.

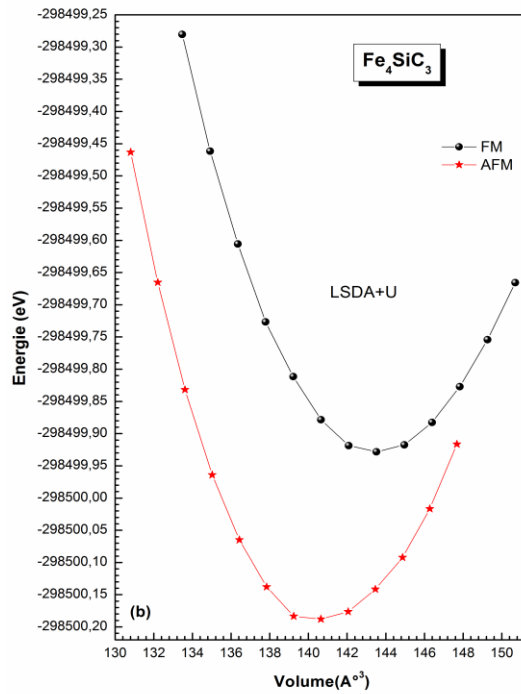
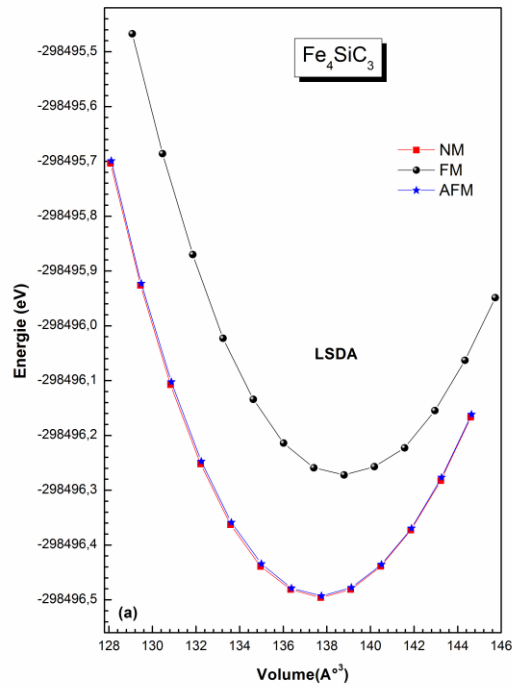


Fig. IV.9.3 : La stabilité magnétique des phases Fe_4SiC_3 dans l'approche LSDA et LSDA+U.

Les résultats révèlent que pour la phase Fe_2SiC (voir Fig.IV.9.1.a et Fig.IV.9.1.b), les ordres antiferromagnétique sont énergétiquement plus favorable que le ferromagnétique et de l'état non-magnétique. Une distribution du spin antiferromagnétique similaire a été trouvée dans la phase Cr_2GeC à l'aide d'un traitement analogue + U [120]. Nous remarquons qu'il y a des ressemblances entre les propriétés magnétiques de l'AFM dans les systèmes à phase Cr et Fe MAX. Mattesini et Magnuson [120] ont montré que la nature magnétique de la phase MAX contenant Cr est antiferromagnétique (AFM), par l'utilisation GGA+ U . La distribution de spin antiferromagnétique de l'atome de Cr long de l'axe- C est la plus stable pour la phase Cr_2GeC . On examine la figure IV.9.1.a, on remarque que l'ordre AFM3 est énergétiquement le plus faible par rapport aux autres ordres magnétiques par utilisation de l'approche LSDA. La même observation a été constaté par utilisation de l'approche LSDA+ U (voir Fig.IV.9.1.b). L'énergie de l'ordre non-magnétique (NM) est légèrement supérieure à celui de l'ordre ferromagnétique (FM) (Tableau. 7).

La figure IV.9.2.a, montre que la stabilité du Fe_3SiC_2 est mal représentée, à cause de la superposition des deux courbes de l'ordre ferromagnétique et l'antiferromagnétique. Dans ce cas et en présence des états $3d$ du Fer qui sont fortement localisés, l'approximation de la densité locale (LSDA) est insuffisante pour décrire la stabilité magnétique d'une manière correcte. Donc, il est nécessaire d'utiliser l'approximation LSDA+ U qui diffère de l'approche LSDA par une correction de type Hubbard pour mieux décrire la forte corrélation des orbitales $3d$ du Fer. D'après la figure (Fig.IV.9.2.b) cette approche prouve son efficacité à reproduire correctement la stabilité magnétique du Fe_3SiC_2 en comparant avec les résultats trouvés par Luo *et al.* [117].

Enfin, pour la phase Fe_4SiC_3 , on note que l'ordre antiferromagnétique (AFM) est énergétiquement le plus favorable en comparant avec les autres ordres (NM et FM) (voir Fig.IV.9.3.a et Fig.IV.9.3.b) dans les deux approches LSDA et LSDA+ U .

Pour simplifier l'identification de la phase magnétique la plus favorable de chaque phase de $\text{Fe}_{n+1}\text{SiC}_n$ ($n=1, 2, 3$), nous avons présenté nos résultats de leurs stabilité magnétique dans le tableau 6.

Tableau 6 : Stabilité magnétique des phases $\text{Fe}_{n+1}\text{SiC}_n$ ($n=1, 2, 3$) en utilisant l'approche LSDA et LSDA+ U .

	LSDA	LSDA+U
Fe_2SiC	AFM3	AFM3
Fe_3SiC_2	FM	AFM2
Fe_4SiC_3	AFM	AFM

Il résulte que l'ordre antiferromagnétique est énergétiquement le plus faible par rapport aux autres configurations, ce qui est confirmé par le travail de Luo *et al.* [117].

IV.2. Propriétés Structurales :

La détermination des propriétés structurales d'un matériau est le premier pas important pour étudier et comprendre leurs différentes propriétés physiques de point de vue microscopique.

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation de Murnaghan [18].

Nous reportons au Tableau 7 un récapitulatif des différents valeurs du paramètre de réseau, du module de compressibilité B , sa dérivée par rapport à la pression B' ainsi que la différence d'énergie entre ferromagnétique et non magnétique et ferromagnétique et antiferromagnétique $\Delta E_{(n/af)}$ des phases $\text{Fe}_{n+1}\text{SiC}_n$ ($n=1, 2, 3$) optimisés avec LSDA et LSDA+ U .

Tableau 7 : Les paramètres de maille, module de compressibilité (B) de $\text{Fe}_{n+1}\text{SiC}_n$ ($n=1, 2, 3$), ainsi que la différence d'énergies entre non-magnétique et ferromagnétique (ΔE_{nf}), antiferromagnétiques et ferromagnétique (ΔE_{af}), dans différents ordres magnétiques (non-magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM)) en utilisant les deux approximations LSDA et LSDA+ U (les résultats obtenus par l'approximation LSDA+ U sont mentionnées entre parenthèse dans le tableau).

	a (Å)	c (Å)	c/a (Å)	B (GPa)	B'	$\Delta E_{(n/af)}$ (meV)
Fe₂SiC						
NM	2.778	11.31	4.07	301	4.6	9.1
FM	2.785	11.308	4.06	302	4.18	-
	(2.79)	(11.619)	(4.16)	(241)	(4.61)	-
Autre Calc. [118]		11.60055	4.1	183	5.0	
AFM1	2.765	11.34	4.1	297	4.51	-79.9
	(2.82)	(11.269)	(3.997)	(256)	(4.51)	(-514.6)
AFM2	2.769	11.30	4.08	298	4.33	-84.2
	(2.87)	(11.484)	(4)	(208)	(4.46)	(-282.1)
AFM3	2.778	11.28	4.06	292	4.10	-98.6
	(2.867)	(11.012)	(3.84)	(258)	(3.78)	(-523.6)
Fe₃SiC₂						
NM	2,839	15,31	5.4	317	4.44	28
FM	2,838	15,36	5.4	312	4.29	-
	(2,824)	(16,388)	(5.8)	(222)	(2.18)	-
Autre Calc. [118]	-	15.5317	5.3	186	5.1	
AFM1	2,838	15,35	5.41	317	3.95	19
	(2,838)	(15,67)	(5.52)	(275)	(4.74)	(-77)
AFM2	2,831	15,405	5.4	320	3.98	10
	(2,84)	(15,67)	(5.52)	(276)	(4.8)	(-80)
Fe₄SiC₃						
NM	2,88	19,312	6.7	337	3.4	-7
FM	2,882	19,308	6.7	332	4.03	-
	(2,798)	(21,182)	(7.6)	(258)	(4)	-
Autre Calc. [118]	-	19.9254	6.8	200	5.2	
AFM	2,874	19,258	6.7	333	4.2	-219
	(2,826)	(20.352)	(7.2)	(283)	(5.5)	(-263)

La valeur positive dans le tableau 7 implique que l'ordre ferromagnétique est la plus stable face à l'ordre non magnétique ou l'ordre antiferromagnétique.

D'une manière générale, on remarque du tableau ci-dessus que les constantes de réseau c augmentent avec l'augmentation du potentiel d'Hubbard (en passant de l'approximation LSDA " $U=0$ " vers l'approximation LSDA+ U " $U=5.98$ eV"), ceci est due à l'effet répulsif que joue le potentiel du Coulomb. Cependant, le module de compressibilité B diminue, par exemple on trouve que dans l'ordre ferromagnétique de la phase Fe_3SiC_2 , le module de compressibilité $B=312$ GPa en utilisant l'approche LSDA par contre il devient égal à 222 GPa dans l'approche LSDA+ U . La même tendance du comportement est remarqué dans les autres phases Fe_2SiC et Fe_4SiC_3). Toute fois les paramètres de maille et le module de compressibilité augmente d'une manière progressive avec l'augmentation de l'empilement des couches c'est-à-dire en passant de la phase Fe_2SiC vers la phase Fe_4SiC_3 .

IV.3. Propriétés électronique des phases $\text{Fe}_{x+1}\text{SiC}_x$:

Dans cette section, les paramètres de réseau des phases $\text{Fe}_{n+1}\text{SiC}_n$ ($n=1, 2, 3$) obtenus par optimisation géométrique (Tableau 7) sont utilisés dans les calculs tous-électrons, en utilisant les deux approches LSDA et LSDA+ U . Les calculs des propriétés sont faits dans les configurations magnétiques les plus favorables pour les phases 211 et 413 ; antiferromagnétique (AFM2) pour la phase 312.

IV.3.1. Structure de Bande et densité d'état:

Dans un premier temps, nous avons calculé les structures de bandes des phases $\text{Fe}_{n+1}\text{SiC}_n$ ($n=1, 2, 3$) en utilisant les deux approches LSDA et LSDA+ U dans les ordres magnétiques les plus favorables. Les structures de bande sont représentées dans les figures IV.10- IV.12. On note que les niveaux électroniques sont calculés selon les directions de haute symétrie.

Au voisinage du niveau de Fermi, un chevauchement de bande est localisé, ce dernier est dérivé principalement des électrons p -Si et d -Fe. Il est clairement visible que la configuration antiferromagnétique (AFM) présente un caractère métallique dû au chevauchement entre les bandes de valence et les bandes de conduction. Il y a un recouvrement important au niveau de Fermi. En comparant les structures de bande calculée par LSDA et LSDA+ U , on remarque qu'elles sont presque identiques sauf qu'il y a un décapement des états de la bande de valence vers le haut et le haut de la bande de conduction est décalé vers des énergies plus faibles en appliquant le paramètre correcteur d'Hubbard.

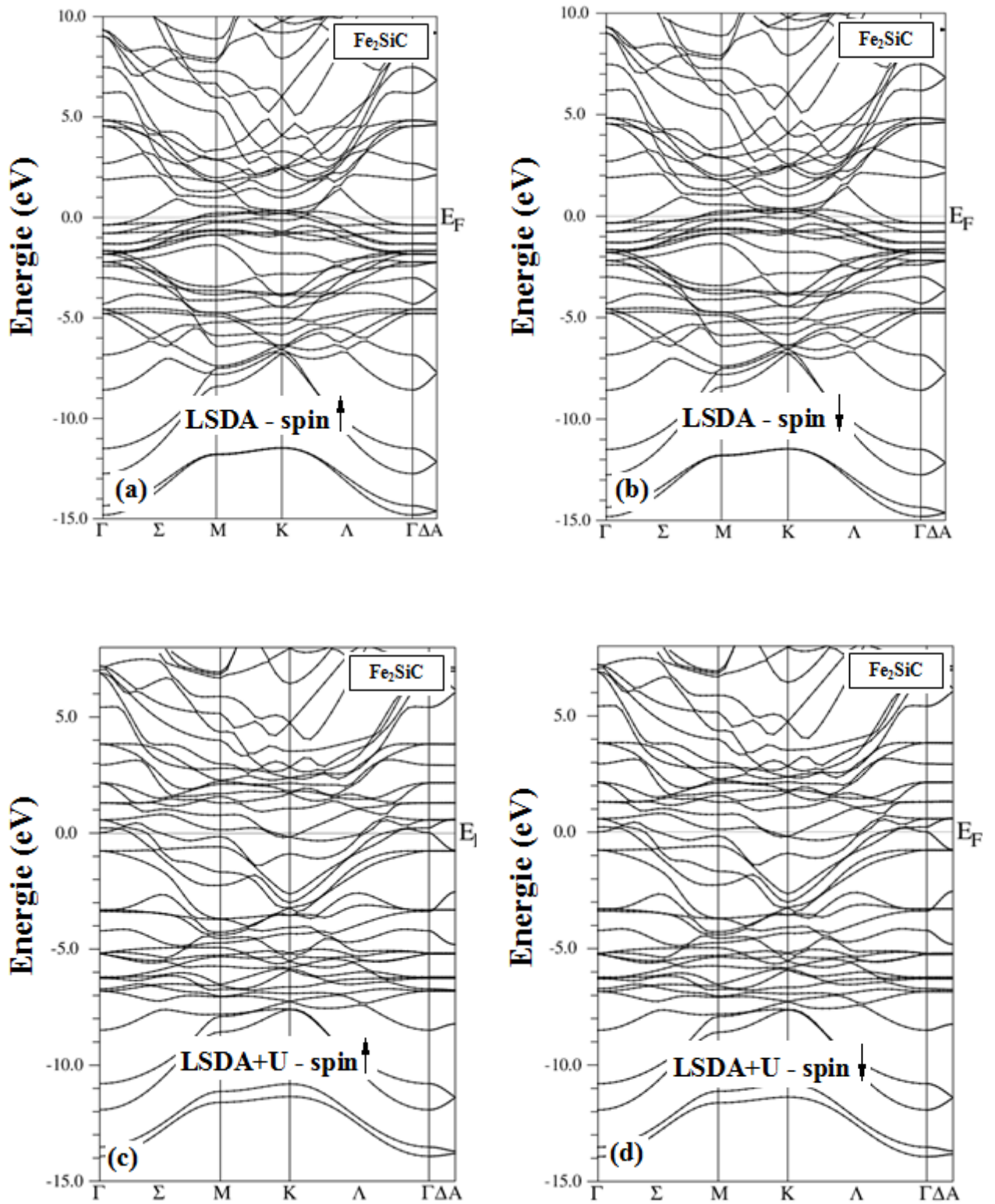


Fig. IV.10: Structure de bande des phases Fe₂SiC dans la configuration AFM3 calculée par les approximations LSDA et LSDA+U.

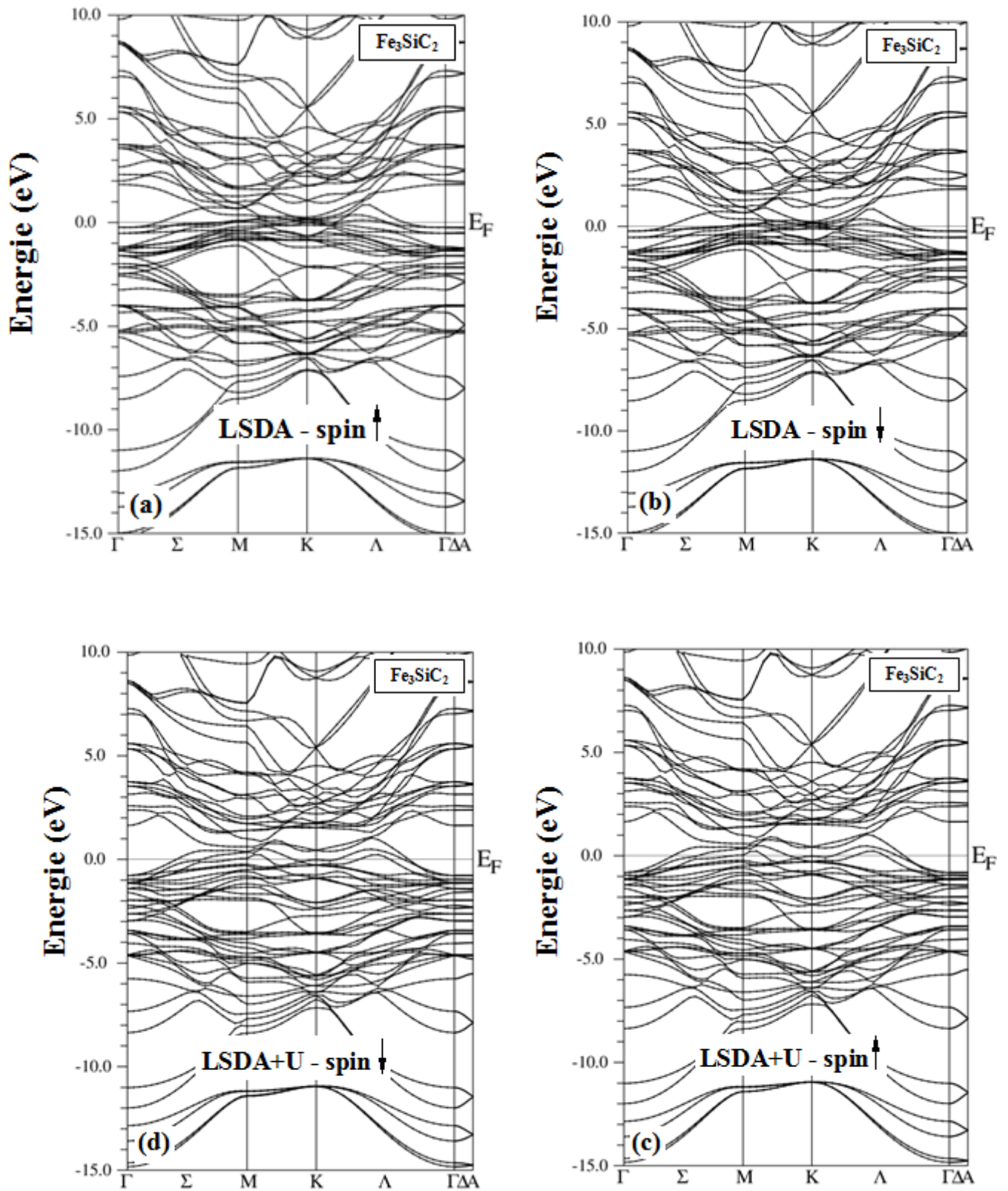


Fig. IV.11: Structure de bande des phases Fe_3SiC_2 dans la configuration AFM2 calculée par les approximations LSDA et LSDA+ U .

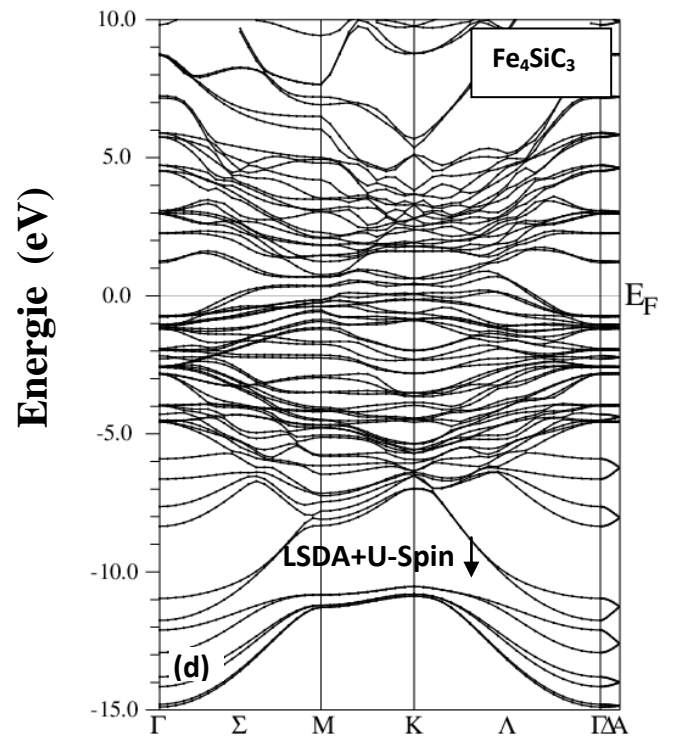
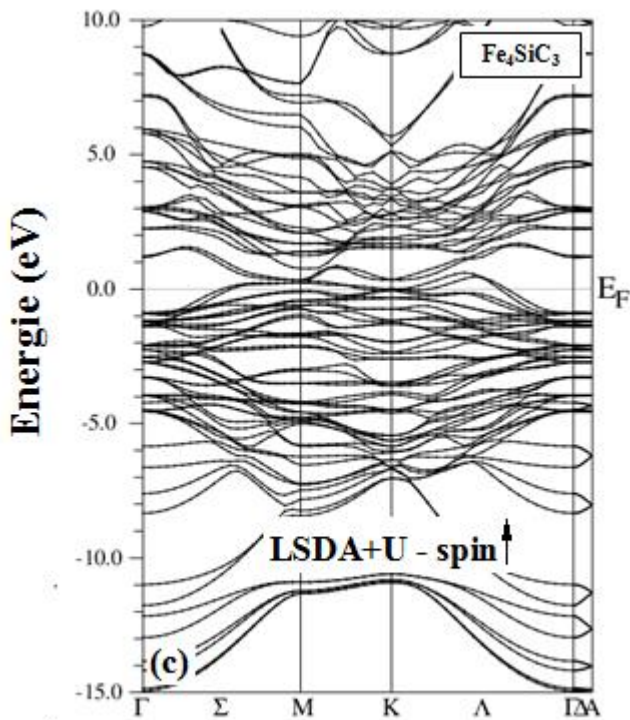
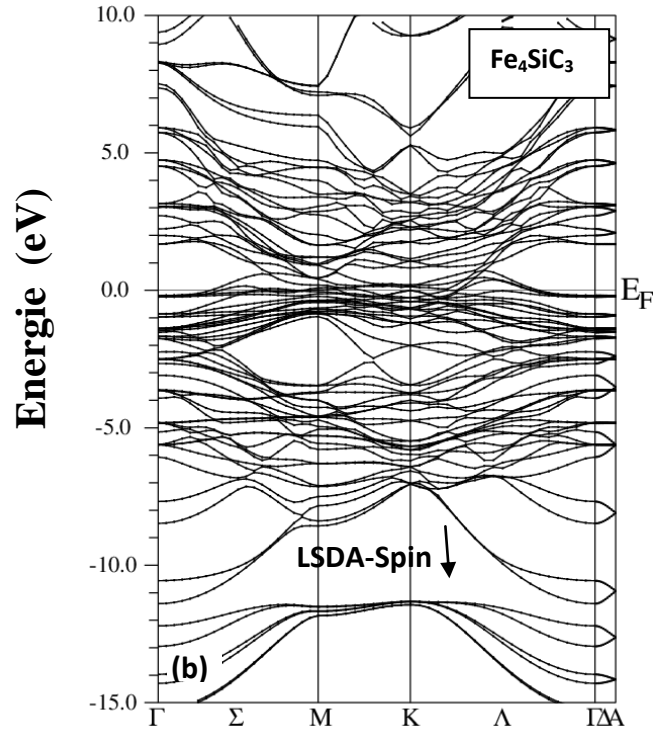
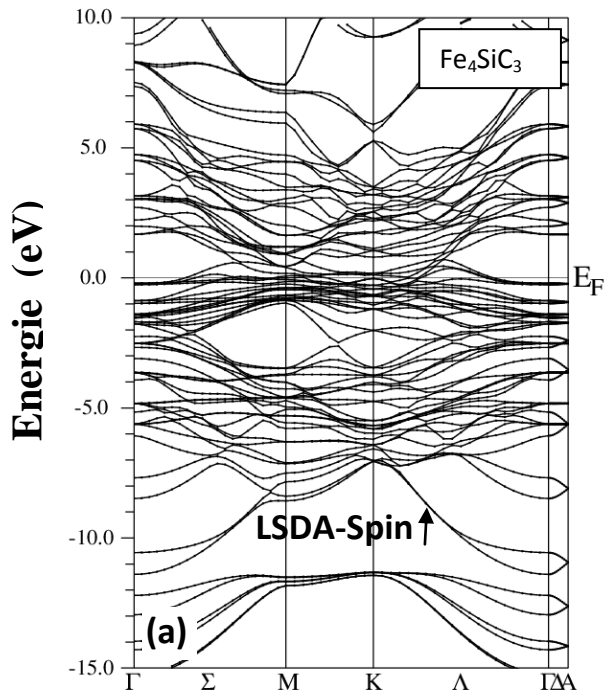


Fig. IV.12: Structure de bande des phases Fe_4SiC_3 dans la configuration AFM calculée par les approximations LSDA et LSDA+ U .

Les figures IV.13- IV.15, représentent les dépendances du spin total de la densité d'état de $\text{Fe}_{n+1}\text{SiC}_n$ ($n=1, 2, 3$) dans les ordres magnétiques les plus favorables, en utilisant les deux approximations LSDA et LSDA+ U . Premièrement, on note une densité d'états non nulle au niveau de Fermi dans le deux cas du spin majoritaire et minoritaire ce qui atteste du caractère métallique de $\text{Fe}_{n+1}\text{SiC}_n$ ($n=1, 2, 3$) comme tous les phases MAX.

Aussi, on remarque que les deux canaux de spin (majorité-spin et de la minorité-spin) sont identiques dans le traçage de la densité totale DOS. Pour obtenir une compréhension plus approfondie de la structure électronique des phases $\text{Fe}_{n+1}\text{SiC}_n$ ($n=1, 2, 3$), nous avons analysé la contribution de chaque caractère atomique sur une série de bande de la décomposition de la densité d'état totale (figures : IV.13-IV.15).

A partir de la densité d'état total et partiel du Fe_2SiC (figure IV.13.a), on remarque la présence de trois bandes. La plus profonde (-20 eV à -10 eV) est relativement essentiellement aux états s des atomes de Carbone (C $2s$) avec une petite contribution des états s de Silicium (Si $3s$). Les plus haut en énergie, on trouve un réseau métallique qui résulte d'une hybridation de type (C p)-(Si p)-(Fe d) : où les états localisés entre -10eV et -5eV sont dominés par une forte hybridation entre Fe $3d$ et C $2p$ et l'état entre -5.2eV et 0.5 eV sont d'origines d'une liaison relativement faible de Fe $3d$ et Si $3p$. Proche de niveau de Fermi, on trouve une hybridation entre les orbitales Fe $3d$ et C $2p$.

Ces hybridations sont caractéristiques de l'existence de liaisons covalentes. Il est également légitime de conclure que les liaisons entre les atomes de Fer et de Silicium dans le Fe_2SiC sont les plus faibles que celles existant entre Fer et le Carbone. Au niveau de Fermi on a presque exclusivement les états d du Fer avec un léger degré d'hybridation avec les états p -Si et p -C.

D'après la figure IV.13.b de la densité d'état total et partielle tracé en utilisant l'approche LSDA+ U , la distribution des électrons reste la même, le changement réside seulement dans le domaine de l'énergie de la densité qui devient grand dans l'approche. Une réduction de la bande passante de l'ordre de 0.57 eV est observée lorsqu'on implique l'interaction coulombienne. Les niveaux les plus bas de la bande de valence se déplacent vers le haut avec une grandeur de l'ordre de 0.14 eV, par contre, le haut de la bande de conduction est décalé vers des énergies plus faibles avec un ordre de grandeur de 0.43 eV.

Ces déplacements sont similaires à celles trouvées pour la phase Cr_2GeC [120]. Le niveau de Fermi (E_F) dans la phase Fe_2SiC se positionne exactement au minimum dans la DOS, ce qui conduit à un niveau plus élevé de stabilité intrinsèque.

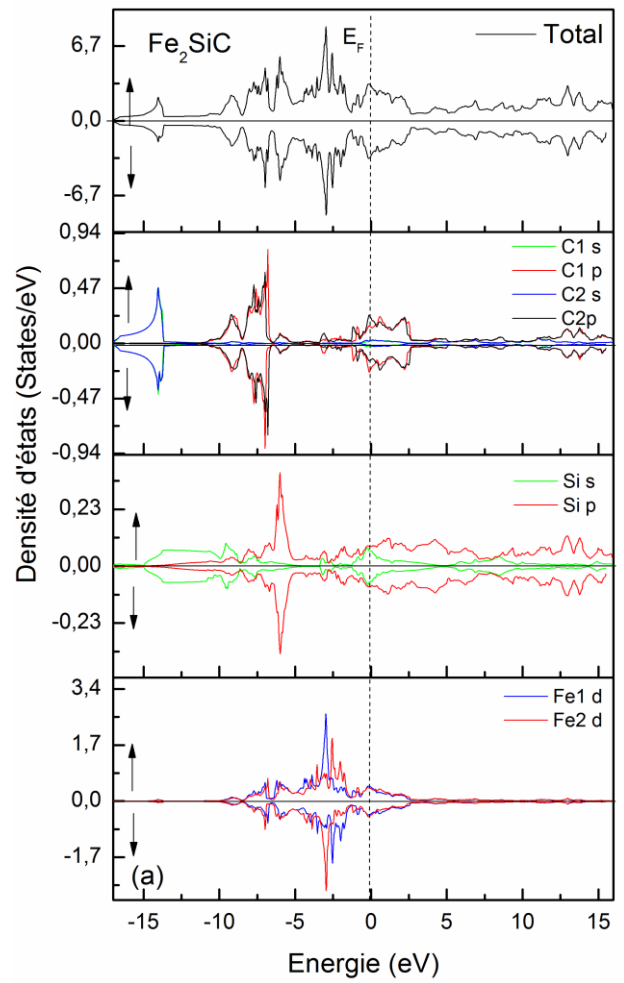
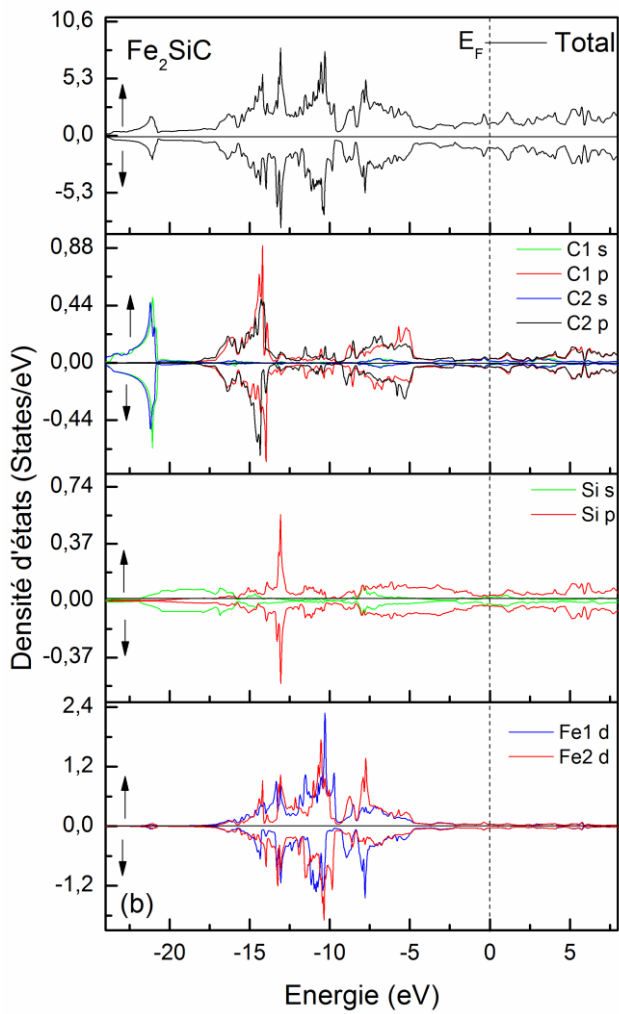


Fig. IV.13: Densités d'état totales et partielles des phases Fe_2SiC dans les configurations AFM3 calculées par les approximations (a) LSDA et (b) LSDA+ U .

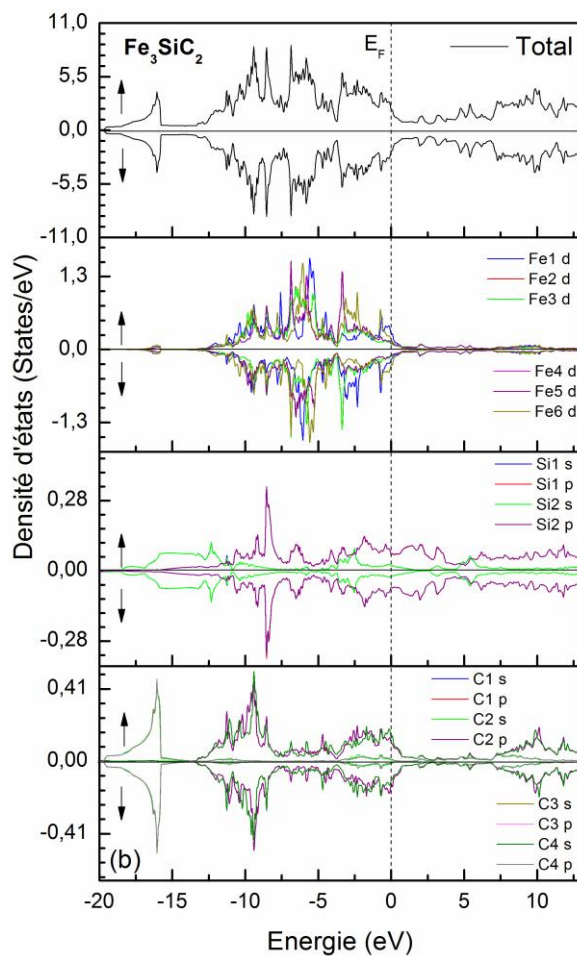
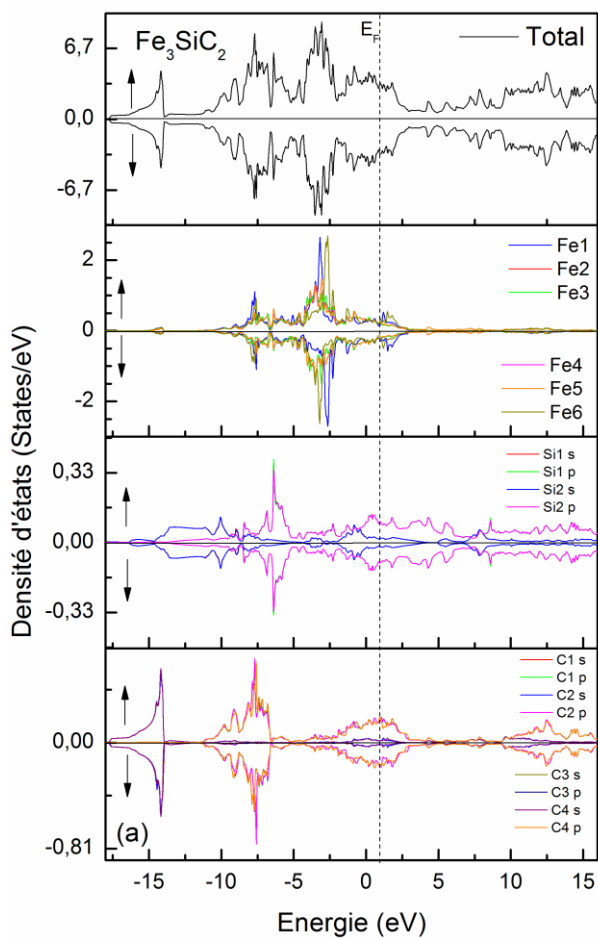


Fig. IV.14: Densités d'état totales et partielles des phases Fe_3SiC_2 dans les configurations AFM2 calculées par les approximations (a) LSDA et (b) LSDA+U.

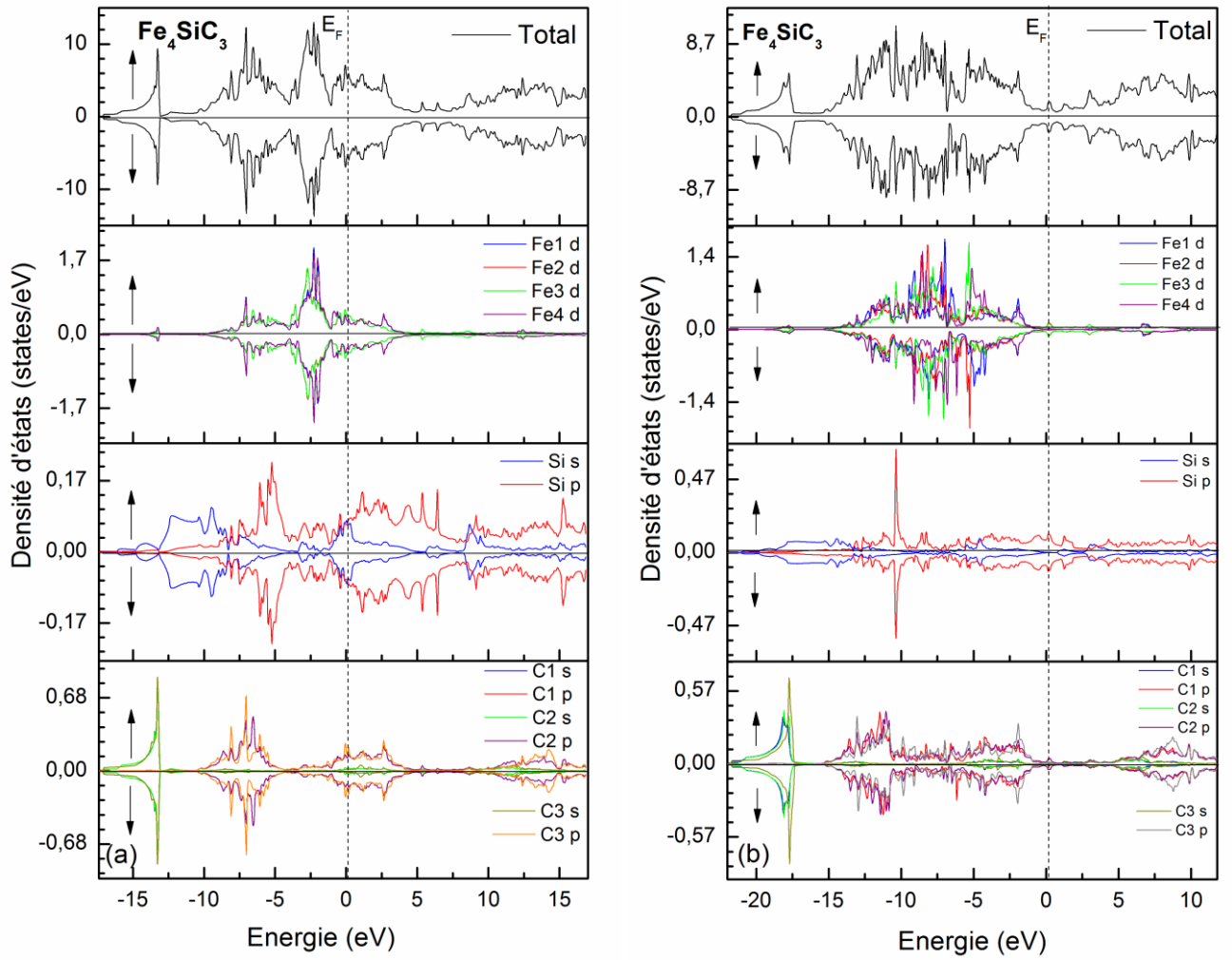


Fig. IV.15: Densités d'état totales et partielles des phases Fe_4SiC_3 dans les configurations AFM calculées par les approximations (a) LSDA et (b) LSDA+ U .

Nous observons, une grande ressemblance topologique dans la distribution des électrons dans les phases Fe_3SiC_2 (Figure IV.14) et Fe_4SiC_3 (Figure IV.15) que dans la phase Fe_2SiC . Il est clair que le bas de la bande de valence comprend en grand partie l'état s du Carbone, tandis que le niveau de Fermi est principalement dominé par les caractères d -Fe avec un léger degré d'hybridation avec p -Si et p -C.

IV.3.2. Caractère de la liaison:

La nature de la liaison chimique résulte de la distribution de la charge électronique entre les atomes. Déterminer sa nature et son comportement dans un matériau donné nécessite l'étude de la densité de charge électronique associée aux états de valence, qui jouent un rôle principal dans la détermination de l'ensemble des propriétés chimiques.

Dans ce but, nous avons calculé la distribution de la densité de charge de valence des phases $\text{Fe}_{n+1}\text{SiC}_n$ ($n=1, 2, 3$), dans le plan (110) en utilisant les deux approches de la densité locale (LSDA) et LSDA+ U dans les configurations magnétiques antiferromagnétiques. Le caractère de la liaison est illustré par les figures IV.16- IV.18. Les figures IV.16-IV.18 représentent les contours des densités de charge des électrons de valence des phases 211, 312 et 413 résultant du calcul ab initio par utilisation des deux approximations LSDA et LSDA+ U dans l'ordre antiferromagnétique (AFM).

L'analyse du contour de la densité de charge électronique montrent quelques points communs dans la phase Fe_2SiC dans la 3^{ème} configuration antiferromagnétique (AFM3) en utilisant les deux approximations LSDA et LSDA+ U (voir la figure IV.16), par exemple : il y a un transfert de charge significatif du Fer au Carbone et permet d'effectuer les constatations suivantes:

La dénomination de liaison Fe-C employé ci-dessus est justifiée, en effet, à l'équilibre, il existe une forte localisation électronique entre les deux espèces indiquant que les atomes sont liés d'une manière covalente. La localisation s'étend d'une manière régulière le long de la chaîne de liaison Fe1-C-Fe2. En même temps, le Carbone est plus électronégatif que le Fer, ce qui peut être traduit par la présence d'une liaison ionique entre C et Fe, tandis que le Silicium est le plus électropositif, ce qui suggère le caractère ionique qui rigide entre Fe et Si. Par conséquent, et en raison de l'hybridation des états $3d$ Fe et les Etats-C $2p$ et du transfert de charge partielle du Fe1, Fe2 vers les atomes du C et du Si, la liaison chimique dans la phase

Fe₂SiC est un mélange de liaisons : covalente-ionique-métallique, cette conclusion est similaire à celle trouvée dans autre phase MAX [121,122].

L'électronégativité est également importante pour l'analyse de la liaison chimique. D'après, l'échelle de l'électronégativité de Pauling, la valeur de l'électronégativité pour chaque élément est : 1,83 pour Fe, 1,9 pour Si, et 2,55 pour C. La densité de charge à une forme sphérique sur le site de l'atome C, et présente des caractéristiques typiques à l'hybridation *p-s* sur le site de l'atome Si. La densité de charge est importante autour des ions Fe ceci est due aux orbitales *3d* -Fe, et présente des formes asymétriques dans LSDA+*U*.

La liaison Fe1-C est longue et à une densité d'électron relativement petit que celle de Fe2-C, ce qui peut être attribué à une faible liaison Fe2-Si par rapport à Fe2-C, résultant à un transfert de charge du Fe2 vers Si. Ainsi la liaison Fe-C est renforcée tandis que la liaison Fe-Si est relativement plus faible. Beaucoup des travaux [123-127] ont également démontré que la liaison M-A est relativement faible est importante afin de faciliter le glissement des plans et d'avoir une faible résistance de déformation de cisaillement.

Les liaisons Fe-Si sont polarisés : en effet, la forme de la densité maximale est en demi-lune, la face plane est orientée vers l'atome Si et cette densité est plus proche de Si que du Fe.

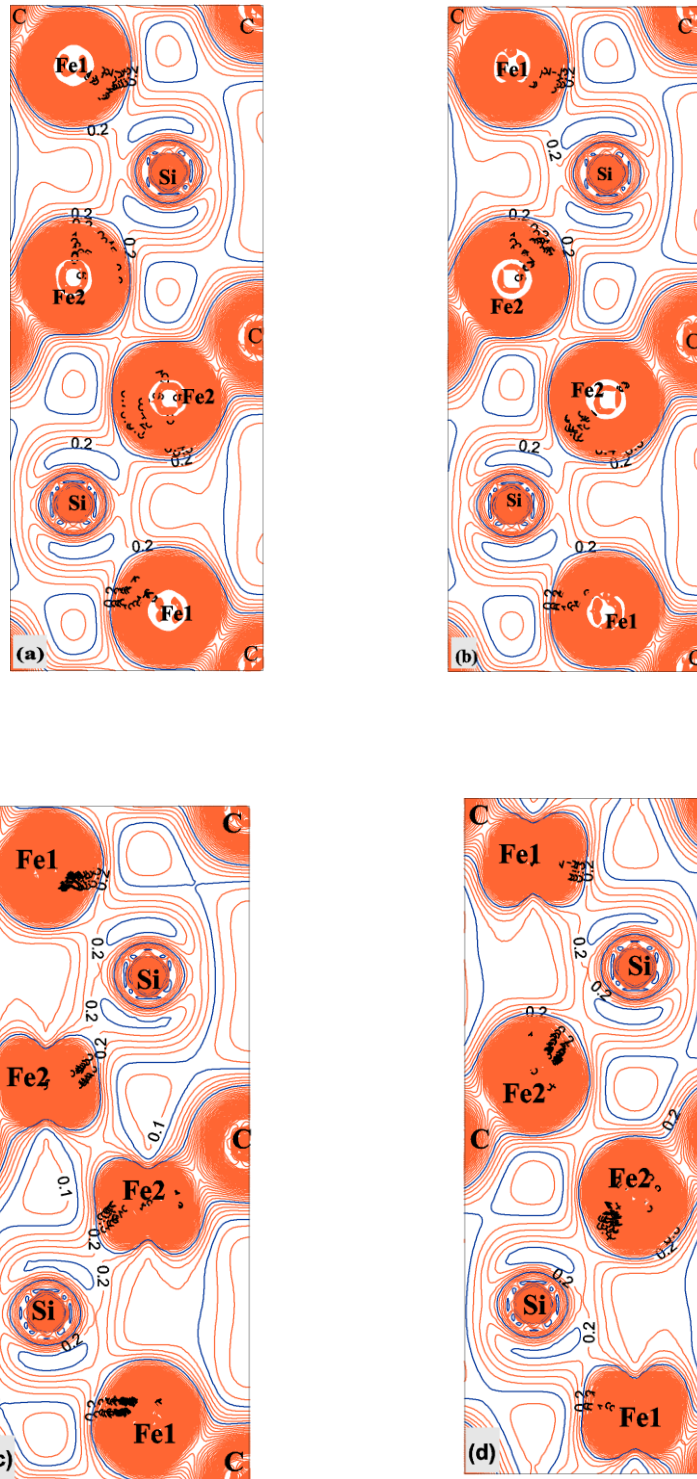


Fig.IV.16 : Les contours de la distribution de charge de valence de la phase Fe_2SiC (AFM3) calculés par LSDA et LSDA+ U dans le plan $(1\bar{1}0)$: a, c) spin minoritaire, b, d) spin majoritaire.

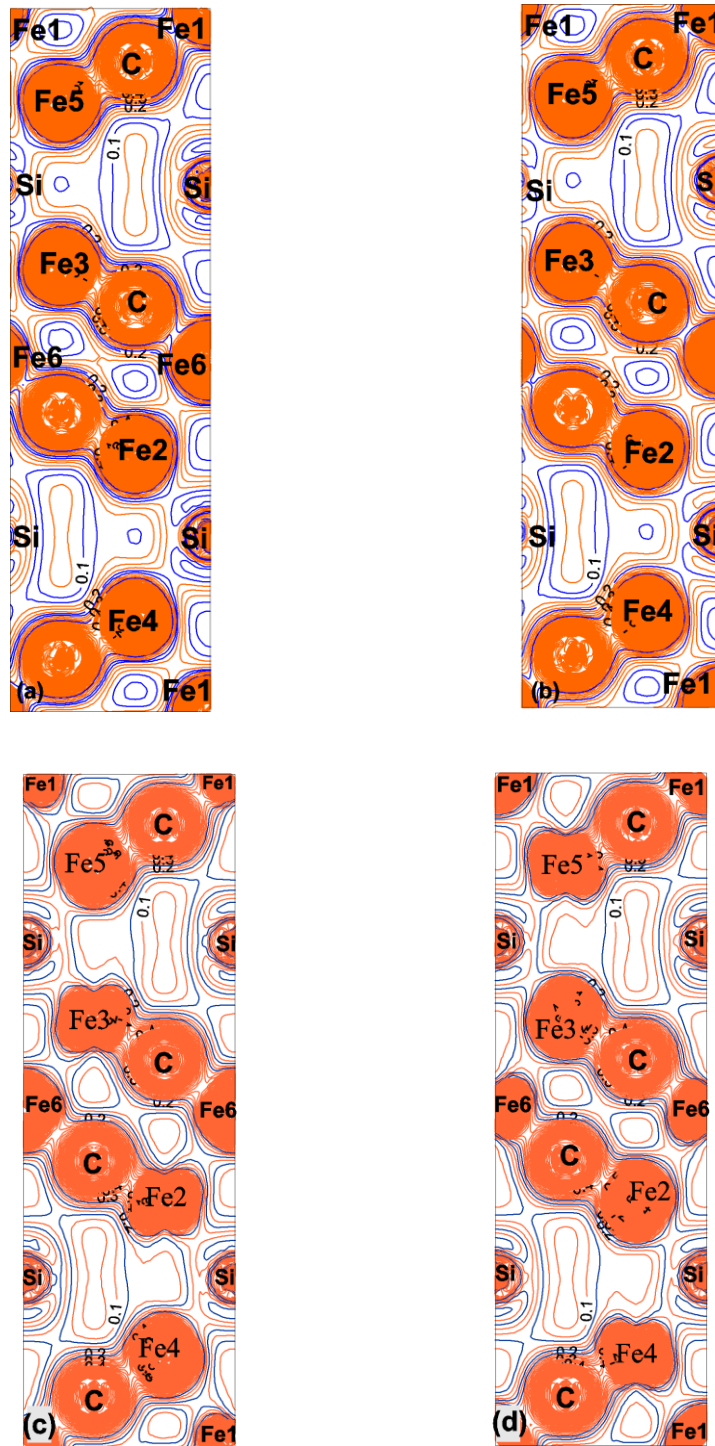


Fig.IV.17 : Les contours de la distribution de charge de valence de la phase Fe_3SiC_2 (AFM2) calculés par LSDA et LSDA+ U dans le plan $(1\bar{1}0)$: a, c) spin minoritaire, b, d) spin majoritaire.

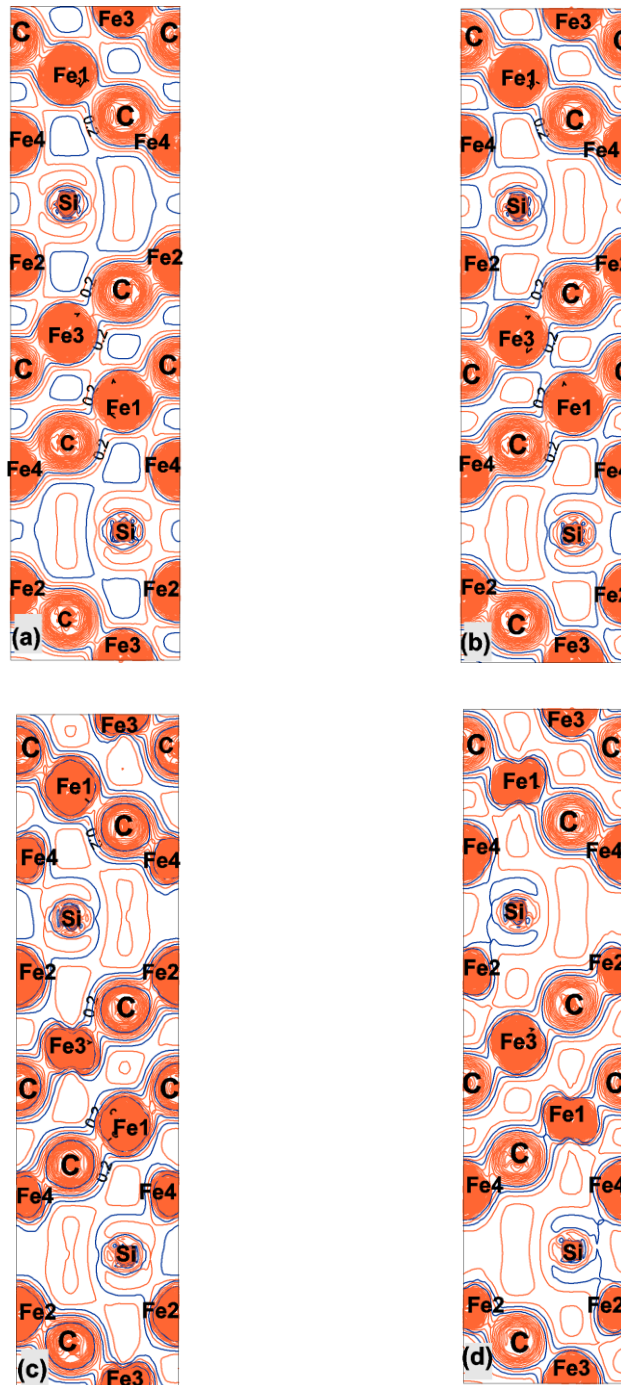


Fig.IV.18: Les contours de la distribution de charge de valence de la phase Fe_4SiC_3 (AFM) calculés par LSDA et LSDA+ U dans le plan $(1\bar{1}0)$: a, c) spin minoritaire, b, d) spin majoritaire.

Si on compare les figures IV.16.a et IV.16.c, on observe une légère diminution dans la liaison covalente quand on applique le paramètre de correction U d'Hubbard. La figure IV.16.b montre que l'accumulation de la densité de charge autour des atomes C et Si, accompagnée d'une redistribution anisotrope significative de la densité de charge des états d de Fe1 ou Fe2.

Les densités calculées de charge de valence dans le plan $(1\bar{1}0)$ pour la phase Fe_4SiC_3 sont donnés dans la figure. IV.18. Les cartes de densité électronique montrent des caractéristiques communes de la configuration de l'AFM dans les deux approximations: LSDA et LSDA+ U (voir Fig. IV.18), par exemple: Le liaison Fe3-C3 est plus longue (2,0522 Å) et a une densité d'électrons plus faible par rapport à Fe1-C2 (1.93719 Å) et Fe2-C1 (1.84537 Å), il existe un important transfert de charge à partir de Fe à C; la liaison C-Fe3-Fe1 présente une grande directivité, par conséquent, un caractère de liaison covalente. Cela peut être attribué à la faible liaison Fe2-Si par rapport à Fe2-C et un transfert de charge importante du Fe à C. Par conséquent Fe2-C liaison est très forte, tandis que la liaison Fe-Si est relativement faible. La densité de charge de liaison est plutôt de forme sphérique sur le site C comme dans le cas de la phase 211. On note la même topologie dans la distribution des densités de charge de valence pour la phase 413 que dans la phase 211. Où on a une diminution dans le caractère covalente (voir Fig. IV.18.a, IV.18.b et Fig. IV.18.c, IV.18.d). On a noté une accumulation de la densité de charge autour des atomes C et Si, accompagné par redistribution anisotrope considérable de la densité de charge des états d des atomes Fe3 ou Fe1.

Les densités calculées de charge de valence dans le plan $(1\bar{1}0)$ de la phase Fe_3SiC_2 sont donnés dans la figure. IV.17. On remarque la même topologie dans la distribution de la charge électronique que dans la phase Fe_4SiC_3 , où la liaison Fe1-C est plus longue (2,00277 Å) et une plus petite densité électronique par rapport à Fe2-C (1.8587 Å), de sorte que le Fe-Si est plus faibles que Fe-C.

Dans l'état AFM2 dans LSDA+ U approche, nous observons la redistribution anisotrope de de la densité de charge d -Fe5 ou Fe2. Dans cette analyse, il convient de noter qu'il n'y a pas de d'interaction directs entre Fe-Fe dans les phases $\text{Fe}_{n+1}\text{SiC}_n$ ($n=1, 2, 3$).

IV.4. Propriétés magnétique:

Les propriétés magnétiques dépendent de manière cruciale de la présence des orbitales $3d$ du Fer au niveau de Fermi. La dernière étape de nos calculs, consiste à l'étude des propriétés magnétiques de $\text{Fe}_{n+1}\text{SiC}_n$ ($n = 1, 2, 3$) en utilisant les deux approximations LSDA et LSDA+ U .

Les calculs des moments locaux et totaux de $\text{Fe}_{n+1}\text{SiC}_n$ ($n = 1, 2, 3$) dans les différentes configurations magnétiques sont regroupés dans le tableau 8. D'après le tableau 8, on remarque que le moment magnétique total des différentes configurations antiferromagnétiques sont presque nulle ce qui indique une parfaite alignement du spin le long de l'axe $[0001]$ de la structure hexagonale.

A première vue, il est clair que l'amplitude du moment magnétique augmente en passant de l'approche LSDA vers LSDA+ U (où pour la configuration ferromagnétique, le moment magnétique total, passe de 0.41 à 4.109 μ_B dans la phase Fe_2SiC , de 0.762 à 5.532 μ_B dans la phase Fe_3SiC_2 et dans la phase Fe_4SiC_3 0.25 à 5.4869 μ_B); on observe la même allure a propos du moment magnétique local du Fer : on a 0.107 par l'approximation LSDA par contre on trouve 0.954 en utilisant l'approximation LSDA+ U pour la phase Fe_2SiC , de 0.562 à 0.744 μ_B et 0.0757 à 0.884 μ_B pour la phase Fe_3SiC_2 , enfin, pour la phase Fe_4SiC_3 , on passe de 0.077 à 0.385 μ_B et de 0.0019 à 0.922 μ_B). Donc, l'application du paramètre de correction U d'Hubbard permette d'améliorer les localisations des métaux de transitions (dans notre cas c'est le Fer), ceci en poussant les états inoccupés vers un niveau d'énergie plus élevé ce qui augmente le moment magnétique.

Tableau 8 : Le calcul des moments magnétiques totales et locales de Fe en μ_B dans différentes configurations magnétiques de la phase $\text{Fe}_{n+1}\text{SiC}_n$ ($n = 1, 2, 3$) en utilisant les deux approximations LSDA et LSDA+ U (ou les résultats obtenus par l'approximation LSDA+ U sont mentionnées entre parenthèse dans le tableau).

		μ_{Fe}	μ_{tot}	
Fe₂SiC				
FM	4f: 0.1076	4f: (0.954)	0.41153	(4.109)
AFM1	2b: 0.06797	2b: (0.1458)	0.0001	(-0.773)
	2b: -0.06774	2b: (-0.515)		
AFM2	2g: -0.05859	2g: (0.815)	-0.2774	(-0.0024)
	2h: 0.08375	2h: (-0.815)		
AFM3	2d: 0.45296	2d: (0.525)	0.07219	(-0.1053)
	2d: -0.41595	2d: (-0.576)		
Fe₃SiC₂				
FM	2a: 0.562	2a: (0.744)	0.762	(5.532)
	4f: 0.0757	4f: (0.884)		
AFM1	1a: 0.4978	1a: (0.489)	-0.02676	(0.01025)
	2d: -0.052	2d: (-0.468)		
	2d: 0.0516	2d: (-0.4656)		
AFM2	1b: -0.5238	1b: (-0.487)	0.0122	(0.00058)
	1a: 0.529	1a: (0.4884)		
	1c: -0.0405	1c: (0.467)		
	1b: -0.0453	1b: (0.467)		
	1c: 0.049	1c: (-0.466)		
	1b: 0.0423	1b: (-0.4666)		
	1a: -0.534	1a: (-0.4888)		
Fe₄SiC₃				
FM	2a: 0.077	2a: (0.385)	0.25	(5.4869)
	4f: 0.0019	4f: (0.922)		
AFM	1a: 0.008	1a: (0.13)	0.0463	(0.848)
	2d: 0.008	2d: (0.008)		
	1b: 0.07	1b: (0.07)		

Conclusion générale

Conclusion Générale

Les objectifs de ce travail étaient d'étudier les différentes propriétés d'une nouvelle classe de carbonitrides ternaires anisotropes, des phases MAX et plus particulièrement la nouvelle gamme de cette phase qui possèdent des propriétés magnétiques en plus des autres propriétés commun par calcul ab-initio. Ce genre de phase présente un fort potentiel d'un point de vue applicatif. Pour d'atteindre ce but, nous avons choisi les phases MAX à base de Fer puisque ce métal de transition possède des propriétés magnétiques intéressantes. Les phases $Fe_{n+1}SiC_n$ ($n=1, 2, 3$) ont été étudiés par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) mis en application dans le code WIEN2k en utilisant les deux approximations : LSDA et LSDA+ U .

Afin de mieux étudié les phases $Fe_{n+1}SiC_n$ ($n = 1, 2, 3$) en détail, on a tracé le schéma suivant :

Dans un premier temps et à cause de la non synthétisation des phases $Fe_{n+1}SiC_n$ ($n = 1, 2, 3$) jusqu'à présent, on a été obligé d'étudier leur stabilité par rapport aux autres phases MAX déjà synthétisées tel que : $Ti_{n+1}SiC_n$ ($n = 1, 2, 3$) qui sont les mieux étudiés. Dans cette partie et afin de mettre en évidence les tendances générales dans les propriétés physiques des phases MAX, nous avons étudié les propriétés structurales des phases $Fe_{n+1}SiC_n$, $Ti_{n+1}SiC_n$ et $Ti_{n+1}GeC_n$ ($n=1, 2, 3$), nous avons constaté que le module de compressibilité augmente on passant de Ti vers Fe. On a constaté que la valeur de module de compressibilité de $Fe_{n+1}SiC_n$ est inférieure à celle du Fe_3C (MX). Ce comportement dans le module de compressibilité caractérise le deuxième groupe des phases MAX, dans leur synthétisation est difficile. Ensuite, nous avons tracé les structures de bandes de ces phases. L'analyse de ces bandes, nous a permis de vérifier le caractère métallique qui leurs caractérise. Enfin, d'après l'étude des densités de charge électronique, nous avons remarqué une augmentation aux niveaux des liaisons covalentes du Ti-Si et Ti-C vers Fe-Si et Fe-C. Nos résultats de l'étude $Ti_{n+1}SiC_n$ et $Ti_{n+1}GeC_n$ ($n=1, 2, 3$) sont en bon accord avec celles trouvés par d'autres méthodes théoriques et expérimentaux. Ce qui signifie que la méthode choisit permet de bien décrire ce genre de phases.

Comme deuxième étape, nous avons étudié la stabilité magnétique des phases $Fe_{n+1}SiC_n$ ($n = 1, 2, 3$) avant de s'intéresser aux autres propriétés. Notre analyse magnétique porte sur la détermination des ordres magnétiques les plus favorables (stables) de ces phases,

pour cela, on a postulé toutes les configurations magnétiques possibles (non-magnétique, ferromagnétique et antiferromagnétique) pour chaque phase 211, 312 et 413.

Pour la phase 211, nous avons trouvé que la configuration antiferromagnétique (AFM3) est la plus favorable. A propos de la phase 413, la configuration antiferromagnétique (AFM) remporte sur les autres configurations. Par contre, dans le cas de la phase 312, l'ordre magnétique le plus stable été mal représenté par l'approximation LSDA, ceci est due aux états d du Fer qui sont frottement corrélés ou l'approximation LSDA est insuffisante pour les traités. Pour cette raison nous avons fait appel à l'approximation LSDA+ U qui permet de mieux décrire les états d -Fe. En effet, d'après l'utilisation de cette approximation, nous avons constaté que l'ordre antiferromagnétique (AFM2) est le plus privilégié ce qu'est en accord avec les résultats trouvés théoriquement par Luo *et al.* [117].

Nous avons également expliqué la liaison chimique des phases $\text{Fe}_{n+1}\text{SiC}_n$ ($n = 1, 2, 3$) à travers l'analyse de la densité d'état (DOS) et de la densité de charge de valence en utilisant les deux approches : LSDA et LSDA+ U .

L'étude de la structure des densités d'état et des densités de charge, nous a permis de faire les conclusions suivantes:

- ✓ Les phases $\text{Fe}_{n+1}\text{SiC}_n$ ($n = 1, 2, 3$) ne présentent aucun gap, par contres il y a un chevauchement entre les bandes, ce qui nous permet de déduire que ces phases ont un aspect métallique. Où d'après les densités d'états totales et partielles tracées, les états $3d$ du Fer sont dominants au niveau de Fermi.
- ✓ Forte hybridation des orbitales $3d$ de l'atome du Fer et des orbitales $2s$ du Carbone. Cette forte hybridation de ces orbitales souligne l'importante covalente de la liaison entre l'atome du Fer et l'atome du carbone. Ce caractère qui est prédominant dans les liaisons chimiques. Ce caractère augmente par l'application du paramètre correcteur d'Hubbard U (LSDA+ U).
- ✓ La liaison Fe-Si est relativement plus faible que la liaison Fe-C ce qui indique que la liaison Fe-C est plus résistante à la déformation que la liaison Fe-Si.
- ✓ Transfert de charge du Fer vers le Silicium est responsable des liaisons ioniques dans les phases $\text{Fe}_{n+1}\text{SiC}_n$ ($n = 1, 2, 3$).
- ✓ La liaison chimique dans ces phases est un mélange des liaisons : covalente, ionique et métallique.

- ✓ Accumulation de la densité de charge autour des atomes C et Si, accompagnée d'une redistribution anisotrope significative de la densité de charge des états d des atomes du Fer.

Enfin, d'après l'étude des propriétés magnétiques des phases $\text{Fe}_{n+1}\text{SiC}_n$ ($n = 1, 2, 3$), on a observé une augmentation dans le moment magnétique des atomes du Fer par l'influence du paramètre correcteur de Hubbard U (c'est-à-dire en passant par l'approche LSDA vers l'approche LSDA+ U). Ce qui confirme que ce paramètre d'Hubbard permet de mieux localiser les états $3d$ du Fer qui sont mal décrit par l'approximation LSDA.

Nous espérons que la présente étude stimulera de nouveaux travaux théoriques et expérimentaux sur le système Fe-Si-C à base de phases MAX, qui pourrait être une nouvelle phase MAX magnétique.

Références

- [1] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, *Monatsh. Chem.* **94**, 672 (1963).
- [2] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, *J. Less. Common. Met.* **7**, 133 (1964).
- [3] H. Nowotny, *Prog. Solid. State. Chem.*, H. Reiss, Ed. **2**, 27 (1970).
- [4] G. Hägg, *Z. Phys. Chem. B* **12**, 33 (1931).
- [5] M. W. Barsoum, T. El-Raghy, *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 1953 (1996).
- [6] P. Isberg, T. Liljenberg, L. Hultman, U. Jansson, *ABB Review.* **1**, 64 (2004).
- [7] R. Pampuch, J. Lis, L. Stobierski, M. Tymkiewicz, *J. Eur. Ceram. Soc.* **5**, 283 (1989).
- [8] T. El-Raghy, A. Zavaliangos, M. W. Barsoum, S. Kalidini, *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 513 (1997).
- [9] Z. Lin, M. Li, Y. Zhou, *J. Mater. Sci. Technol.* **23**, 145 (2007).
- [10] J. Wang, Y. Zhou, *Annu. Rev. Mater. Res.* **39**, 415 (2009).
- [11] P. Eklund, M. Beckers, U. Jansson, H. Högberg, L. Hultman, *Thin. Solid. Films.* **518**, 1851 (2010).
- [12] J. J. Nickl, K. K. Schweitzer, P. Luxenberg, *J. Less. Common. Met.* **26**, 283 (1972).
- [13] M. W. Barsoum, *Prog. Solid. State. Chem.* **28**, 201 (2000).
- [14] K. Sakamaki, H. Wada, H. Nozaki, Y. Onuki, M. Kawai, *Solid. State. Commun.* **112**, 323 (1999).
- [15] A. D. Bortolozzo, O. H. Sant'Anna, M. S. da Luz, C. A. M. Santos, A. S. Piereire, K. S. Trentin, A. J. S. Machado, *Solid. State. Commun.* **139**, 57 (2006).
- [16] M. W. Barsoum, *MAX Phases: Properties of Machinable Carbides and Nitrides*. Wiley VCH, 2013.
- [17] M. Dahlqvist, B. Alling, J. Rosén, *Phys. Rev. B* **81**, 220102 (2010).
- [18] T. Ouisse, D. Chaussende, *Phys. Rev. B* **85**, 104110 (2012).
- [19] P. Eklund, M. Dahlqvist, O. Tengstrand, L. Hultman, J. Lu, N. Nedfors, U. Jansson, J. Rosén, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 035502 (2012).
- [20] A. S. Ingason, A. Mockute, M. Dahlqvist, F. Magnus, S. Olafsson, U. B. Arnalds, B. Alling, I. A. Abrikosov, B. Hjörvarsson, P. O. Å. Persson, J. Rosen, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 195502, (2013).
- [21] M. Dahlqvist, B. Alling, I. A. Abrikosov, J. Rosen, *Phys. Rev. B* **84**, 220403 (2011).
- [22] M. W. Barsoum, T. El-Raghy, *Am. Sci.* **89**, 334 (2001).
- [23] J. P. Palmquist, S. Li, P. O. Å. Persson, J. Emmerlich, *Phys. Rev. B* **70**, 165401 (2004).
- [24] G. Hug, M. Jaouen, M. W. Barsoum, *Phys. Rev. B* **71**, 024105 (2005).

- [25] A. Cottrell., Chemical Bonding in Transition Metal Carbides. Institute of Mater. Cambridge, 195.
- [26] J. Pflüger, J. Fink, W. Weber, K.-P. Bohnen, Phys. Rev. B **30**, 1155 (1984).
- [27] L. Chaput, G. Hug, P. Pécheur, Hubert Scherrer, Phys. Rev. B **71**, 121104 (2005).
- [28] M. W. Barsoum, T. El Raghy, C. J. Rawn, W. D. Porter, H. Wang, A. Payzant, C. Hubbard, J. Phys. Chem. Solids. **60**, 429 (1999).
- [29] M. W Barsoum, C. J. Rawn, T. El-Raghy, A. Procopio, W. D. Porter, H. Wang, C. R. Hubbard, J. Appl. Phys. **87**, 8407 (2000).
- [30] L. G. Radosevitch, W. S. Williams, Phys. Rev. **188**, 770 (1969).
- [31] R. E. Taylor, J. Am. Ceram. Soc. **45**, 345 (1962).
- [32] L. Farber, M. W. Barsoum, J. Mater. Res. **14**, 2560 (1999).
- [33] Y. Du, J.C. Schuster, H. Seifert, F. Aldinger, J. Am. Ceram. Soc. **83**, 197 (2000).
- [34] E. H. Kisi, J. A. A. Crossley, S. Myhra, M. W. Barsoum, J. Phys. Chem. Solids. **59**, 1437 (1998).
- [35] T. El-Raghy, M. W. Barsoum, A.Zavaliangos, S Lalidinidi, J. Am. Ceram. Soc. **82**, 2855 (1999).
- [36] M. Radovic, M. W. Barsoum, T. El-Raghy, J. Seidensticker, S. Wiederhorn, Acta Met. **48**, 453 (2000).
- [37] T. G. Nieh, C. M. McNally, J. Wadsworth, Scrip. Met. **22**, 1297 (1988).
- [38] L. A. Xue, I-W. Chen, J. Am. Ceram. Soc., **79**,233 (1996).
- [39] T. G. Langdon, Superplasticity in Aerospace Materials II. Metals and Materials Society, 1990.
- [40] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, M. Radovic, Interceram, **49**, 226 (2000).
- [41] E. Orowan, Nature. **149**, 463 (1942).
- [42] J. B. Hess, C. S. Barrett, Trans. AIME. **185**, 599 (1949).
- [43] F. C. Frank, A. N. Stroh, Proc. Phys. Sot. **65**, 811 (1952).
- [44] N. Tzenov, M.W Barsoum, J. Am. Ceram. Soc. **83**, 825 (2000).
- [45] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, L. Ogbuji, J. Electrochem.Soc. **144**, 2508 (1997).
- [46] M.W Barsoum, N. Tzenov, A. Procopio, T. El Raghy, M. Ali, J. Electrochem. Soc. **148**, C551 (2001).
- [47] X. H Wang, Y.C Zhou, Oxid.. Met. **59**, 303 (2003).
- [48] M. Sundberg, G. Malmqvist, A. Magnusson, T. El-Raghy, Ceram. Int. **30**, 1899 (2004).
- [49] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. **87**, 457 (1927).
- [50] D. R. Hartree, Proc. Comb. Phil. Soc. **24**, 89 (1928).

- [51] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930).
- [52] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [53] E. Fermi, *Z. Phys.*, **48**, 73 (1928)
- [54] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [55] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, B1133 (1965).
- [56] U. Von Barth, , *Lectures on Methods of Electronic Structure Calculations* , ed. V. Kumar, O. K. Andersen, A. Mookerjee., World Scientific (**1992**).
- [57] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [58] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [59] L. Hedin, B. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [60] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [61] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996)
- [62] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **43**, 6671 (1992).
- [63] J. P. Perdew, in ‘*Electronic Structure of Solids*’, Academie Verlag, Berlin, 11 (1991).
- [64] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [65] R. Martin, *Electronic structure*. Cambridge University Press, 2004.
- [66] V. I. Anisimov, *Strong coulomb correlations in electronic structure calculations*. Gordon and Breach, 2000.
- [67] V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943, (1991).
- [68] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, J. Zaanen, *Phys. Rev. B* **52**, R5467 (1995).
- [69] V. I Anisimov O Gunnarsson, *Phys. Rev. B* **43**, 7570 (1991).
- [70] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk, G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **48**, 16929 (1993).
- [71] B. R. Judd, *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy*. McGraw-Hill, (1963).
- [72] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **42**, 5459 (1990).
- [73] M. T. Czyzyk, G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **49**, 14211 (1994).
- [74] F. Bloch, *Z. Phys.* **52**, 555 (1928).
- [75] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, **V2**, Ch8 (1965).
- [76] M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. B* **54**, 4519 (1996).
- [77] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [78] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [79] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).

- [80] D. D. Koelling, G.O. Arbman, J. Phys. F **5**, 2041 (1975).
- [81] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvanicha, J. Luitz: WIEN2k, An augmented plane Wave Plus Local Orbitals program for calculating Crystal Properties. K. Schwarz, Techn. Universität, Wien, Vienna, Austria (2001), ISBN 3-9501031-1-2.
- [82] D. J. Singh. Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method. Kluwer Academic Publishers, Boston, 1994.
- [83] E. Sjöstedt, L. Nordström, D. J. Singh, Solid. State. Commun. **114**, 15 (2000).
- [84] S. Goedecker, Phys. Rev. B **47**, 9881 (1993).
- [85] D. D. Koelling, B.N. Harmon, J. Phys. C **10**, 3107 (1977).
- [86] F. Rosicky, P. Weinberg, F. Mark, J. Phys. B **9**, 2971 (1976).
- [87] J. H. Wood, A.M. Boring, Phys. Rev. B **18**, 2701 (1978).
- [88] T. Takeda, J. Phys. F **9**, 815 (1979).
- [89] A.H. Macdonald, W.E. Pickett, D.D. Koelling J. Phys. C **13**, 2675 (1980).
- [90] T. L. Louks, « *The Augmented-Plane-Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [91] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **42**, 662 (1979).
- [92] M. Weinert, J. Math. Phys. **22**, 2433 (1981).
- [93] R.C. Singleton, IEEE. T. Acoust. Speech. AU-**17**, 93 (1969).
- [94] A.D. McLaren, Math. Comput. **17**, 361 (1963).
- [95] L. F. Mattheiss, D.R. Hamann, Phys. Rev. B **33**, 823 (1986).
- [96] E. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1002 (1934).
- [97] W. Kohn, Phys. Rev. **74**, 1763 (1948).
- [98] D. J. Singh, Phys. Rev. B **44**, 7451 (1991).
- [99] S. Goedecker, K. Maschke, Phys. Rev. B **42**, 8858 (1990).
- [100] D. J. Singh, H. Krakauer, Phys. Rev. B **43**, 1441 (1991).
- [101] P. Blaha, D. J. Singh, P.I. Sorantin, K. Schwarz, Phys. Rev. B **46**, 1321 (1992).
- [102] D. J. Singh, K. Schwarz, P. Blaha, Phys. Rev. B **46**, 5849 (1992).
- [103] L. Smrcka, Czech, J. Phys. B **34**, 694 (1984).
- [104] J. Petru, L. Smrcka, Czech, J. Phys. B **35**, 62 (1985).
- [105] D. J. Shaughnessy, G.R. Evans, M.I. Drby, J. Phys. F **14**, 1671(1987).
- [106] D. J. Singh, Phys., Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [107] D.J. Singh, « *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW methode* » Kluwer Academic, Washinton (1994).
- [108] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. **30**, 244 (1994).
- [109] V. H. Nowotny, Prog. Solid. State. Chem. **5**, 27(1971).

- [110] G. Hug, Phys. Rev. B **74**, 184113(2006).
- [111] R. Yu, X. F. Zhang, L. L. He, H. Q. Ye, J. Mater. Res. **20**, 1180 (2005).
- [112] A. Onodera, H. Hirano, T. Yuasa, N. F. Guo and Y. Miyamoto, Apl. Phys. Lett. **74**, 3782 (1999).
- [113] E. Sjöstedt, L. Nordström, D. J. Singh, Solid. State. Commun. **114**, 15 (2000).
- [114] K. Buchholt, P. Eklund, J. Jensen, J. Lu, R. Ghandi, M. Domeij, C. M. Zetterling, G. Behan, H. Zhang, A. Lloyd Spetz, L. Hultman, J. Cryst. Growth., **343**, 133 (2012).
- [115] Z. Sun, R. Ahuja, S. Li, J. M. Schneider, Appl. Phys. Lett. **83**, 899 (2003).
- [116] H. I. Aaronson, Metall. Trans. A **17**, 1095(1986).
- [117] W. Luo, R. Ahuja, J. Phys. Condens. Mat. **20**, 064217 (2008).
- [118] H. I. Faraoun, Y. D. Zhang, C. Esling, H. Aourag, J. Appl. Phys. **99**, 093508 (2006).
- [119] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J.Humphreys, A.P. Sutton, Phys. Rev. B **57**, 1505 (1998).
- [120] M. Mattesini, M. Magnuson, J. Phys. Condens. Mat. **25**, 035601 (2013).
- [121]. A. Yakoubi, L. Beldi, B. Bouhaf, M. Ferhat, P. Ruterana, Solid. State. Commun. **139**, 485 (2006)
- [122]. B. Daoudi, A. Yakoubi, L. Beldi, B. Bouhaf, Acta. Mater. **55**, 4161 (2007).
- [123] Z. Sun, D. Music, R. Ahuja, J. M. Schneider, Phys. Rev. B **71**, 193402 (2005).
- [124] J. Y. Wang, Y. C. Zhou, Phys. Rev. B **69**, 214111 (2004).
- [125] Z. M. Sun, Y. C. Zhou, J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 1313 (2002).
- [126] B. Holm, R. Ahuja, S. Li, B. Johansson, J. Appl. Phys. **91**, 9874 (2002).
- [127] M. Magnuson, M. Mattesini, O. Wilhemsson, J. Emmerlich, J. P. Palmquist, S. Li, al, Phys. Rev. B **74**, 205102 (2006).
- [128] K. Momma, F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. **44**, 1272 (2011).