

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université DJILLALI LIABES

Faculté DES SCIENCES EXACTES



THÈSE

Présentée par

MEBTOUCHE HANANE

Pour l'obtention du grade de:

DOCTEUR EN SCIENCES Physiques

Option : Sciences des Matériaux

THÈME

**Investigations des propriétés physiques des phases
MAX: étude ab-initio au sein de la DFT.**

Soutenue le :

Devant le Jury composé de :

Mr. KHACHAI Houari	Pr (UDL SBA)	Président
Mr. YAKOUBI Abdelkader	Pr (UDL SBA)	Directeur de Thèse
Mr. MEBREK Moued	Dr (CU. EL-Bayadh)	Examineur
Mr. DOUMI Bendouma	Dr (Univ. Saida)	Examineur

Année Universitaire : 2020-2021

DEDICACE

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail:

A mon très chers père décédé .

A ma très chers mère.

*Merci à toute ma famille qui me soutient et qui me motive à persévérer
dans mon travail de thèse.*

Remerciement

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'Etude des Matériaux et Instrumentations Optiques de l'Université de Djilali liables de Sidi Bel Abbas.

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

Mon premiers remerciement va bien sur a mon directeur de thèse et directeur du Laboratoire d'Etude des Matériaux et Instrumentations Optiques de l'Université de Djilali liables , Mr. le Professeur **YAKOUBI Abdelkader**, de m'avoir encadré et proposé un sujet aussi passionnant et intéressant.

Je tiens à remercier Mr. le Professeur **KHACHAI Houari** du Laboratoire d'Etude des Matériaux et Instrumentations Optiques de l'Université de Djilali liables pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury.

J'exprime ma vive reconnaissance à Mr. **MEBREK Moued** Maître de conférences au centre universitaire d'EL-Bayadh et à Mr. **DOUMI Bendouma** Maître de conférences à l'université de Saida d'avoir accepté d'examiner ce travail et me faire l'honneur de participer au jury.

Ce présent travail a été rendu possible et qu'il n'aurait jamais pu être accompli sans la présence continue et inconditionnelle de Mr. **BARAKA Oussama** Maître de conférences à l'université de Chlef, que je tiens à le remercier pour ses conseils avisés, ainsi que la patience et le soutien constant au long de ce travail.

Merci...

Table des matières

Titre	Page
Dédicace	
Remerciement	
Tables des matières	
Listes des tableaux	
Listes des figures	
Introduction générale	1
Références	4
Chapitre I: Les phases MAX: structures et propriétés	
I-1 Introduction	5
I-2 Historique	5
I.3 Définition et structure	7
I.4 Propriétés des phases MAX	9
I.4.1 Propriétés physiques des phases MAX	10
I.4.1.1 Propriétés mécaniques	10
I.4.1.2 Propriétés élastiques	11
I.4.1.3 Propriétés électriques	13
I.4.1.4 Propriétés thermiques	13
I.4.2 Propriétés chimiques des phases MAX	14
I.5 Domaines d'applications	15
Références	17
Chapitre II: Cadre générale de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	
II.1 Introduction	19
II.2 Equation de schrodinger à un électron	20
II.2.1 Hamiltonien exact du cristal	20
II.2.2 Approximation de Born Oppenheimer	20
II.2.3 Approximation des électrons libres (Hartree)	21
II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	23
II.3.1 Introduction	23
II.3.2 L'évolution de la fonctionnelle de densité	25
II.4 La formulation de la DFT	26
II.5 L'approximation de la densité locale (LDA)	28
II.5.1 L'approximation de Ceperly et Alder	31
II.5.2 L'approximation de Hedin et Lundqvist	32
II.6 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	33
II.7 Les caractéristiques de la DFT	33
II.7.1 Généralité	33
II.7.2 Domaine d'application	34
II.7.3 Exactitude	34
II.8 La solution de l'équation de Kohn et Sham d'une seule particule	35

II.9 La self consistence dans les calculs de la DFT	36
II.10 Conclusion	37
Références	39
Chapitre III: La méthode des ondes planes linéairement augmentées	
III.1 Introduction	42
III.2 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes	44
III.2.1 La méthode onde planes	46
III.3 Laméthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	48
III.3.1 La méthode APW	48
III.3.2 Principe de la méthode LAPW	50
III.3.3 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l):	52
III.3.4 La méthode LAPW + LO	53
III.3.5 La méthode APW + LO	54
III.4 Le concept de la méthode FP-LAPW	55
III.5 La structure du calcul	56
III.5.1 L'initialisation	56
III.5.2 Le cycle auto cohérent (SCF)	57
III.5.3 Le calcul des propriétés	57
Références	59
Chapitre IV: Résultats et discussions	
IV.1 Détails de calcul	61
IV.2 Propriétés structurales	62
IV.2.1 Equation d'état	62
IV.2.2 L'énergies de formation	69
IV.3 Les propriétés électroniques	70
IV.3.1 Structure de band	70
IV.3.2 La densité d'états	72
IV.4Propriétés élastiques et mécaniques	77
IV.5 Propriétés thermiques	85
Références	93
Conclusion générale	
Résumé	
publication	

Liste des tableaux

N° du tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Quelques phases MAX synthétisées	7
Tableau IV.1	Détaille de calcul	62
Tableau IV.2	Des coordonnées des polymorphes actuellement connus des phases $M_{n+1}AX_n$ pour (n=1,2,et 3)	67
Tableau IV.3	Paramètres du réseau d'équilibre (a, c), module de compressibilité B (G.Pa) et la première dérivée (B'), et énergie de formation pour Mo_2GeC , Mo_3GeC_2 , et Mo_4GeC_3	67
Tableau IV.4	Les matrices de déformation et les relations élastiques de rigidités pour hexagonal	80
Tableau IV.5	Les constantes élastiques calculés pour $Mo_{n+1}GeC_n$ (n= 1, 2 et 3) en utilisant LDA.	84
Tableau IV.6	le module de Young (E), Le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G), le coefficient de Poisson (ν), le facteur d'anisotropie de cisaillement AG, et le facteur d'anisotropie de compressibilité AB pour $Mo_{n+1}GeC_n$ (n= 1, 2 et 3)	84
Tableau IV.7	Vitesse d'onde élastique trasversal (v_t), vitesse d'onde élastique longitudinale (v_l), la vitesse moyenne d'onde (v_m), température de Debye (θ_D), coefficient de dilatation thermique (α), contribution vibrationnelle aux capacités thermiques constantes de volume et de pression (C_v and C_p) à 300K pour $Mo_{n+1}GeC_n$ (n= 1, 2 and 3)	86

Table des figures

N° de figure	Titre	Page
Figure I.1	Eléments constitutants des phases MAX	7
Figure I.2	Structure cristalline des phases MAX	9
Figure I.3	Les valeurs théoriques et expérimentales de module de Young de phases MAX	12
Figure I.4	une céramique usinable (Ti_3SiC_2)	12
Figure I.5	Echantillons de phases MAX, et leurs prospectives applications à haute température	16
Figure II.1	Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité	38
Figure III.1	Taux d'études ab-initio dans la revue "Physical Review"	42
Figure III.2	Visualisation schématique des principaux choix d'implémentation dans la DFT	43
Figure III.3	Partition de l'espace selon la méthode APW. (I) : Zone « Muffin-tin », (II) : Zone interstitielle	48
Figure III.4	Les programmes du calcul auto-cohérent du code de code Wien2K	58
Figure IV.1	La variation de l'énergie totale en fonction du volume (a) Mo_2GeC et (b) Mo_2GeC en fonction du c/a en utilisant LDA	64
Figure IV.2	La variation de l'énergie totale en fonction du volume (a) $\alpha-Mo_3GeC_2$ et $\beta-Mo_3GeC_2$ et (b) Mo_3GeC_2 en fonction du c/a en utilisant LDA	65
Figure IV.3	La variation de l'énergie totale en fonction du volume (a) $\alpha-Mo_4GeC_3$, $\beta-Mo_4GeC_3$, et $\gamma-Mo_4GeC_3$ et (b) Mo_4GeC_3 en fonction du c/a en utilisant LDA	66
Figure IV.4	Le paramètre interne z_M	68
Figure IV.5	les structures de bandes des phases $Mo_{n+1}GeC_n$ pour $n=1, 2, \text{ et } 3$	71
Figure IV.6	Les densités d'états totales de Mo_2GeC , Mo_3GeC_2 , et Mo_4GeC_3	73
Figure IV.7a	Les densités d'états totales et partielles de Mo_2GeC	74
Figure IV.7b	Les densités d'états totales et partielles de Mo_3GeC_2	75
Figure IV.7c	Les densités d'états totales et partielles de Mo_4GeC_3	76
Figure IV.8	Volume en fonction de la température et à différents pressions pour $Mo_{n+1}GeC_n$ ($n= 1, 2 \text{ et } 3$)	88
Figure IV.9	Le module de compressibilité en fonction de la température et à différents pressions pour $Mo_{n+1}GeC_n$ ($n= 1, 2 \text{ et } 3$)	89
Figure IV.10	Température de Debye en fonction de la température et à différents pressions pour $Mo_{n+1}GeC_n$ ($n= 1, 2 \text{ et } 3$)	90
Figure IV.11	les capacités calorifiques en fonction de la température et à différents pressions pour $Mo_{n+1}GeC_n$ ($n= 1, 2 \text{ et } 3$)	91
Figure IV.12	le coefficient de dilatation thermique en fonction de la température et à différents températures pour $Mo_{n+1}GeC_n$ ($n= 1, 2 \text{ et } 3$)	92

introducción générale

De tous temps, l'homme a cherché à améliorer ses conditions de vie en créant, à partir de son environnement, des outils. La Science des Matériaux a donc une longue histoire et si la pratique empirique a longtemps dominé celle-ci, bien des progrès ont été réalisés depuis ces temps lointains. Les expériences et l'interprétation théorique de ces dernières font que l'on appréhende désormais mieux comment, à partir des 118 éléments du tableau périodique, il est possible de les agencer pour fabriquer des outils ayant des propriétés adaptées à leur objet. Il n'en reste pas moins vrai que l'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 optimales dans tous les domaines [1]. A titre d'exemple, il est très difficile de concilier une forte résistance mécanique avec une faible densité et une mise en œuvre (usinage) aisée. Nous allons montrer dans ce travail qu'il existe cependant une classe de matériaux, relativement récente, présentant un éventail de propriétés suffisamment large pour que l'on leur prête attention.

L'histoire commence en Autriche à Vienne dans les années 60, période pendant laquelle le groupe du Professeur Nowotny [2] étudiait la synthèse de carbures et nitrures ternaires. En l'espace d'environ 10 ans, ils ont découvert un nombre impressionnant de telles céramiques (plus de 100). Parmi celles-ci, certaines, environ une trentaine, s'avèrent d'un intérêt particulier. Ces phases, dont la composition chimique est M_2AX , où M appartient au début des séries des métaux de transition, A est élément du groupe A (principalement IIIA et IVA) et X est C et/ou N, portent le nom de phases de Hägg, ou plus simplement phases H. Cette dénomination fait référence au cristallographe d'Uppsala, le Professeur G. Hägg [3] qui a introduit un critère stérique pour déterminer la structure adoptée par un carbure. Cette règle empirique énonce que si le rapport du rayon de l'atome X et de l'atome M est inférieur à 0.59, alors le métalloïde occupe les sites octaédriques d'insertion : le carbone (ou l'azote) doit donc trouver sa place dans une cavité octaédrique du métal. La cristallographie des phases H a été établie à partir du composé Cr_2AlC et nombreux carbures [4, 5] et nitrures [6] de ce type ont été découverts par la suite.

La littérature a été ensuite presque totalement silencieuse sur le sujet pendant 30 ans à l'exception peut-être d'un article de Pearson [7].

L'intérêt pour ces phases ne renaitra qu'en 1996 avec la parution du premier article du Professeur Barsoum [8] qui par la suite a exploré un grand nombre de ces phases et leurs propriétés. Il a le premier montré tout l'intérêt de ces matériaux à mi-chemin entre une céramique et un métal. En effet, le composé qui a été le plus étudié jusqu'à présent, Ti_3SiC_2 présente des propriétés voisines

de celles des céramiques (dureté, très haute température de décomposition) tout en ayant des caractéristiques de métaux (conductivité électrique ou thermique et tolérant à l'endommagement). C'est en fait un matériau tenace, usinable et ayant une grande résistance à haute température. A partir de cette époque, il a également été réalisé que les phases H appartenaient à une classe plus vaste de matériaux de composition chimique $M_{n+1}AX_n$, phases nommées tout naturellement phases MAX. Ainsi, les phases de Hägg sont les phases MAX pour $n = 2$. On utilise également M_nAX_{n-1} pour décrire toute une famille de polytypes consistant en un empilement de plan d'octaèdres $[M_6X]$ et de plans métalliques A. En variant la séquence des empilements, on peut également faire varier la stœchiométrie.

Les phases MAX sont des matériaux céramiques qui constituent une nouvelle classe de matériaux nanolamellaires, avec des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et celles des céramiques, pour les propriétés thermiques, élastiques, chimiques et électriques, ils ont de nombreux points communs avec les carbures ou nitrures correspondants: leur module de Young est élevé et ce sont de bons conducteurs électriques et thermiques, cependant, mécaniquement, ils en sont extrêmement différents: Ils sont usinables, ont des valeurs de dureté plus faibles, résistent aux chocs thermiques et ont une étonnante résistance à la présence de défauts. De plus, les phases MAX présentent la particularité de pouvoir former des solutions solides très étendues ou les différents éléments M , A et X restent confinés sur leurs sites.

Elles possèdent donc une certaine flexibilité permettant d'envisager une adaptation de leurs propriétés à des besoins spécifiques. Par leur simple usinabilité les phases MAX s'envisagent pour accumuler les lacunes des céramiques traditionnelles dans des domaines technologiques variés :

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

La conception d'un nouveau matériau pose différents problèmes allant de la connaissance de sa structure à l'étude de ses propriétés physico-chimiques. Dans ce stade la physique quantique et à travers l'équation de Schrödinger nous permet de mettre au point tous les propriétés du cristal, ceci

n'est pas évident, car la solution exacte de l'équation de Schrödinger est de nos jours impossible. Pour cela, différentes approximations pour simplifier le problème de ce qu'on appelle N corps en interaction sont introduites. À partir de ces approximations, différents modèles sont adaptés pour trouver une solution approchée de l'équation de Schrödinger. Dans ce contexte, nous avons utilisé le code WIEN2k qui est basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), La Méthode des Ondes Planes Augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) et l'approximation de la densité locale (LDA) définie par PerdewWang [9].

L'importance de ces méthodes est qu'ils peuvent avoir un rôle prédictif de la stabilité d'un cristal, des calculs structuraux, enthalpie de formation, différentes propriétés physiques et chimiques[10]. Ceci aussi bien pour des matériaux existants que pour des matériaux non encore synthétisés. Ces études jouent un rôle à la fois de soutien pour les expérimentateurs en proposant des explications aux comportements observés expérimentalement, et un rôle prospectif dans la recherche de nouveaux matériaux. De plus, elles permettent de faire une corrélation entre les propriétés physiques observées expérimentalement et la structure électronique, elle apporte une compréhension fine des propriétés des matériaux.

L'objectif de notre travail consiste à étudier les propriétés structurales, électroniques et élastiques du $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ pour $n=1,2$ et 3 que sont inscrits dans le cadre des phases MAX:

Ce manuscrit est naturellement organisé en quatre phases. Nous avons fait le choix d'inclure dans chacun d'eux la bibliographie et technique et théorique utilisée.

Le premier chapitre a pour objectif de présenter des phases MAX, plus particulièrement, nous avons présenté leurs structures et leurs différentes propriétés physiques et mécaniques.

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

1. L'approximation de la densité locale (LDA) définie par PerdewWang [9].
2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) formulée par Perdew-Burke-Ernzerhof [11].

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

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



RÉFÉRENCES:

- [1] V. Dolique, Elaboration et caractérisation structurale de films minces et revêtements de Ti_2AlN . Matière Condensée, Université de Poitiers (2007).
- [2] H. Nowotny, “Strukturchemie einiger Verbindungen der Übergangsmetalle mit den elementen C, Si, Ge, Sn”, Prog. Solid State Chem. **2**, 27 (1970).
- [3] G. Hägg, Z. Physikal. Chem. B **12**, 33–56 (1931).
- [4] W. Jeitschko, H. Nowotny et F. Benesovsky, Monatsh. Chem. **94**, 672–676 (1963).
- [5] W. Jeitschko, H. Nowotny et F. Benesovsky, J. Less Common Metals **7**, 133–138 (1964).
- [6] W. Jeitschko, H. Nowotny et F. Benesovsky, Monatsh. Chem. **94**, 1198–1200 (1963).
- [7] W. B. Pearson, ActaCryst. **A36**, 724–732 (1980).
- [8] M. W. Barsoum et T. El-Raghy, Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti_3SiC_2 J. Am. Ceram. Soc. **79**, 1953 (1996).
- [9] J.P. Perdew and Wang, Phys.Rev.B45, 13244 (1992).
- [10] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard *et al.* Z. Kristallogr. **220**. 567. (2005).
- [11] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).

CHAPITRE I

Les phases MAX :
Structures et
propriétés

I-1 Introduction:

Au courant des années soixante, les travaux de Jeitschko, Nowotny [1] et leurs collègues, effectué sur les synthèses d'un grand nombre de carbures et nitrures, ont permis la découverte de plus d'une centaine de nouveaux matériaux. Parmi eux se trouvaient plus de trente, que l'on appelle les phases H ou Hägg, nommé plus tard les phases MAX. Le $MO_{n+1}GeC_n$ pour $n=1,2$, et 3 est une phase MAX typique qui est d'un intérêt particulier pour ce travail.

Ce chapitre décrit succinctement les phases MAX et propose une description de la structure et des principales propriétés du MO_2GeC , MO_3GeC_2 et MO_4GeC_3 , en les situant au sein de la famille des céramiques.

I-2 Historique:

Les phases MAX ont été synthétisées pour la première fois par Nowotny et son équipe dans les années 1960-70 dans le cadre de leurs travaux sur les carbures et nitrures mixtes. L'attention de ces chercheurs s'est portée sur deux phases, le Ti_3SiC_2 et le Ti_3GeC_2 , de type H (différentes des phases dites de Hägg).

Les phases H étudiées par Nowotny et al étant, en majorité, de composition chimique M_2AX ou M est un métal de transition, A un élément des groupes IIIA et/ou IVA et X représente le carbone ou l'azote, une nouvelle nomenclature apparaît par la découverte d'autres ternaires à savoir le Ti_3SiC_2 et Ti_3AlC_2 . La formule chimique devient alors $M_{n+1}AX_n$ d'où le nom des phases MAX.

Entre les années 60 et années 90, peu de travaux ont été réalisés sur les phases MAX. Toutefois, en 1972, Nick et al étudièrent le comportement de la phase Ti_3SiC_2 et montrèrent que cette phase est atypique et se caractérise par une très importante anisotropie : la dureté dans la direction perpendiculaire aux plans de base est 3 fois supérieure à celle parallèle aux plans de base. Comme la structure de cette phase n'était pas monophasée, la présence des phases secondaires a rendu la connaissance

des propriétés intrinsèques de la phase Ti_3SiC_2 difficile, ce qui a plongé à nouveau ces matériaux dans l'obscurité.

En 1993, Pampuch et al parvinrent à synthétiser Ti_3SiC_2 avec une pureté de l'ordre de 80 à 90% en volume. L'étude des propriétés mécaniques de cette phase montra qu'elle présente une bonne rigidité, ayant des modules de Young et de cisaillement de 326 GPa et 135 GPa respectivement [2] et que ce matériau est usinable. De plus, ce matériau présente une faible dureté relativement à celle des céramiques, ce que faisait de lui un matériau assimilable à un métal plutôt qu'à une céramique. Ainsi, Ti_3SiC_2 a été qualifié de céramique ductile, bien que ces deux mots puissent paraître contradictoires. Malgré cette découverte les phases

MAX ne furent pas des sujets de recherches attirant l'attention de la communauté scientifique. Ce n'est qu'en 1996 que la phase MAX Ti_3SiC_2 sous forme massive de haute pureté a été synthétisée et étudiée dans le cadre d'un programme de recherches mené par le professeur M. W. Barsoum [3]. La technique de synthèse par compression isostatique à haute température (HIP) a été mise à profit et a permis l'obtention de massifs purs de Ti_3SiC_2 .

Des progrès considérables ont été réalisés dans la compréhension des propriétés intrinsèques de ce type de matériaux. Ces propriétés sont en effet voisines de celles des céramiques (dureté élevée, très haute température de décomposition, rigidité à température élevée) tout en ayant des caractéristiques des métaux (bonne conductivité électrique et thermique, usinabilité, ductilité et tolérance à l'endommagement) [3].

La parution de cet article précurseur du professeur Barsoum [3] fait entrer ces matériaux dans une nouvelle ère. Depuis plus d'une cinquantaine de phases MAX ont été synthétisées (Tableau I.1). Certaines n'ayant été synthétisées que sous forme massive et d'autres sous forme de couches minces [2].

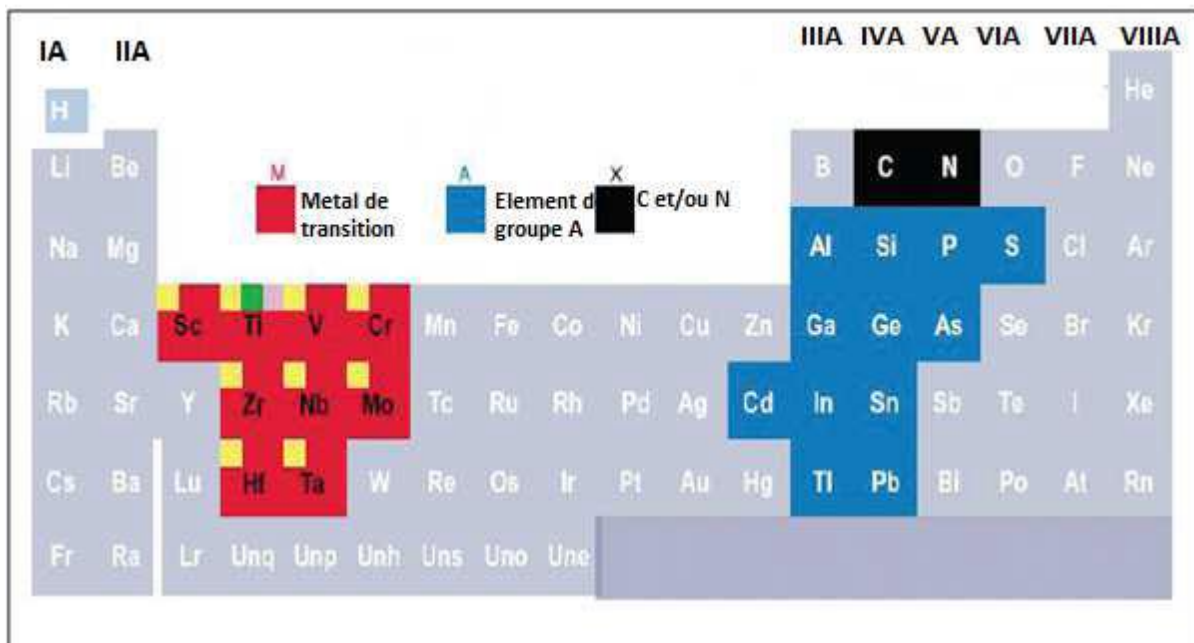
Tableau I.1: Quelques phases MAX synthétisées [4].

Catégorie 211	Catégorie 312	Catégorie 413
Ti ₂ CdC, Sc ₂ InC, Ti ₂ AlC, Ti ₂ GaC, Ti ₂ InC, Ti ₂ TiC, V ₂ AlC, V ₂ GaC, Cr ₂ GaC, Ti ₂ AlN, Ti ₂ GaN, Ti ₂ InN, V ₂ GaN, Cr ₂ GaN, Ti ₂ GeC, Ti ₂ SnC, Ti ₂ PbC, V ₂ GeC, Cr ₂ AlC, Cr ₂ GeC, V ₂ PC, V ₂ AsC, Ti ₂ SC, Zr ₂ InC, Zr ₂ TiC, Nb ₂ AlC, Nb ₂ GaC, Nb ₂ InC, Mo ₂ GaC, Zr ₂ InN, Zr ₂ TiN, Zr ₂ SnC, Zr ₂ PbC, Nb ₂ SnC, Nb ₂ PC, Nb ₂ AsC, Zr ₂ SC, Nb ₂ SC, Hf ₂ InC, Hf ₂ TiC, Ta ₂ AlC, Ta ₂ GaC, Hf ₂ SnC, Hf ₂ PbC, Hf ₂ SnN, Hf ₂ SC	Ti ₂ AlC ₂ V ₃ AlC ₂ Ti ₃ SiC ₂ Ti ₃ GeC ₂ Ti ₃ SnC ₂ Ta ₃ AlC ₂	Ti ₄ AlN ₃ V ₄ AlC ₃ Ti ₄ GaC ₃ Ti ₄ SiC ₃ Ti ₄ GeC ₃ Nb ₄ AlC ₃ Ta ₄ AlC ₃

I.3 Définition et structure:

Les phases MAX tiennent leur nom de leur composition chimique M_{n+1}AX_n ou M est un métal de transition des groupes IIIB a VIB (Ti, Cr,Zr, Nb,Hf,.....), A est un élément des groupes IIIA a VIA (Al, Si, P, S, Ga, Ge, As, In, Sn.....) et X soit l'azote (N) ou le carbone (C) comme il peut être une combinaison des deux.

La Figure (I.1) situe les principaux éléments constituant les phases MAX synthétisées jusque-là.



Figure(I.1): Eléments constituant des phases MAX

Pour les principales phases connues et étudiées, l'indice n varie de 1 à 3. Les phases ainsi formées sont de types :

- M_2AX pour $n=1$ ou bien 211.
- M_3AX_2 pour $n=2$ ou bien 312.
- M_4AX_3 pour $n=3$ ou bien 413.

Durant les dernières années, d'autres phases de type MAX, de structures plus complexes sont synthétisées et l'indice n prend des valeurs de 1 à 6 [5].

Les phases MAX présentent une structure lamellaire à maille hexagonale dont le groupe d'espace est $P6_3/mmc$. Leur maille élémentaire est schématisée sur la Figure (I.2) pour les phases de type 211, 312 et 413. La structure cristalline des phases MAX peut être décrite simplement par des empilements d'octaèdres M_6X séparés par des plans d'atomes A. Dans les octaèdres de M_6X , l'élément X occupe les sites octaédriques. La Figure (I.2) montre que les trois structures sont différentes par le nombre de couches d'octaèdres (formes chacun de 2 plans d'atomes rouges M) séparant les couches A (atomes bleus, A). Dans la structure 211, entre deux plans successifs de A, on compte un octaèdre (c'est-à-dire 2 plans de M contenant 1 plan de X) tandis que pour la structure 312, le nombre d'octaèdres est de 2 (c'est-à-dire 3 plans de M contenant 2 plans de X) entre deux plans A. Pour la structure 413, le nombre d'octaèdres est de 3 (c'est-à-dire 4 plans de M contenant 3 plans de X) entre deux plans A.

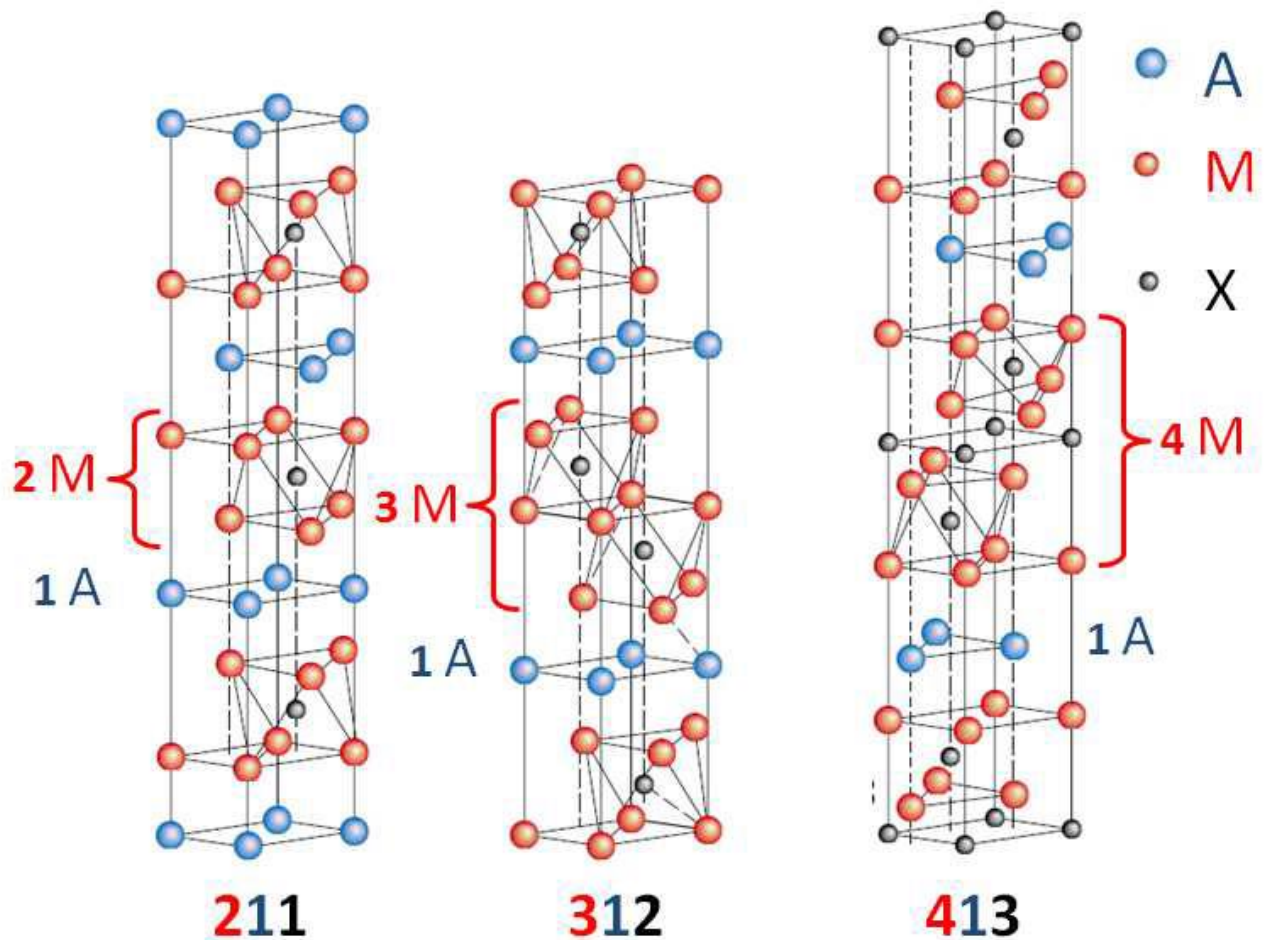


Figure (I.2): Structure cristalline des phases MAX.[4,2]

I.4 Propriétés des phases MAX:

Les diverses propriétés qui découlent des phases MAX font de celles-ci un centre d'intérêt de nombreux chercheurs, depuis la découverte par le professeur M.W. Barsoum de leurs propriétés intermédiaires entre le métal et la céramique.

Aussi, plusieurs travaux ont été effectués pour bien comprendre le comportement de ces matériaux. Les phases MAX combinent les meilleures propriétés thermiques, élastiques, chimiques et électriques qu'il est intéressant de développer.

I.4.1 Propriétés physiques des phases MAX :

I.4.1.1 Propriétés mécaniques:

Les phases MAX présentent des propriétés mécaniques étonnantes et très intéressantes. L'une des propriétés désavantageuses des céramiques traditionnelles est leur mauvaise usinabilité. Par contre les phases MAX se distinguent par leur très grande usinabilité. L'usinage de ces matériaux ne se fait pas avec déformation plastique préalable, comme le cas des métaux, mais par cassure et enlèvement de particules microscopiques en forme de paillettes [6]. Les phases MAX sont complètement dures, cela est particulièrement vrai pour les phases 312 et 413 où on trouve plus de liaisons M-X que dans le cas des phases 211, voir Figure (I.2), mais reste toujours inférieures à celle des composés binaires $M_{n+1}X_n$ correspondants [7].

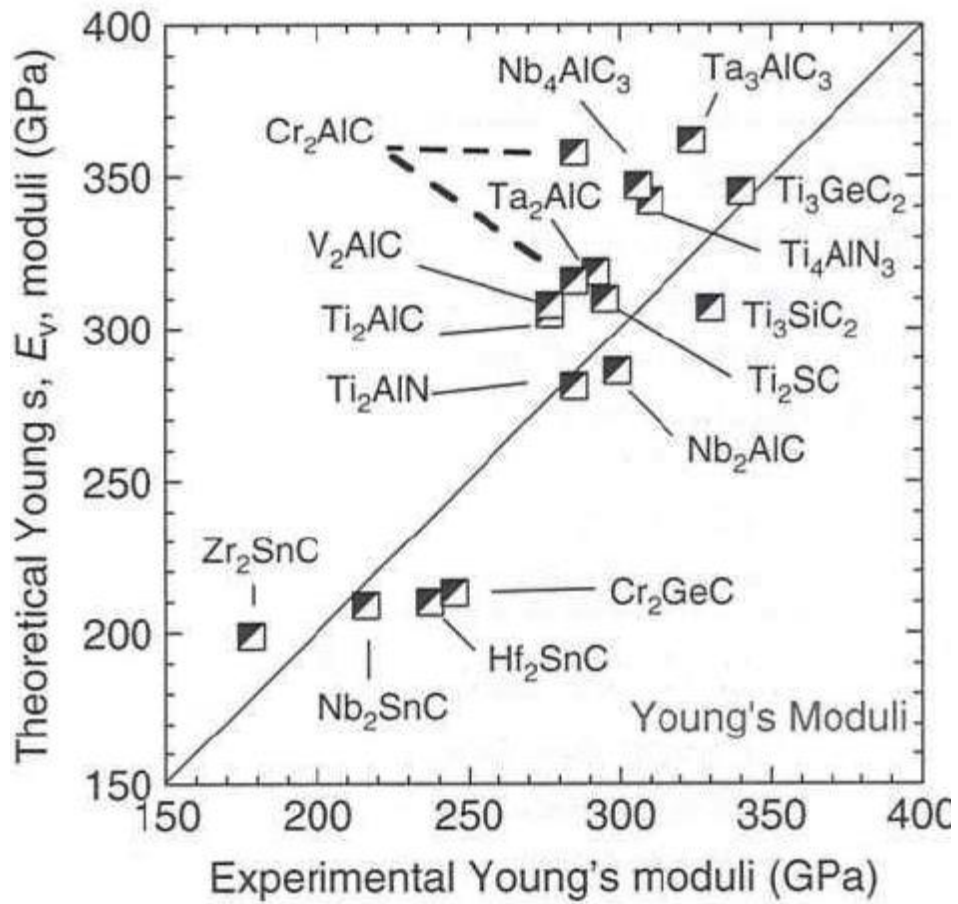
Le module de Young d'une céramique est généralement plus fort que celui d'un métal, du fait de la grande rigidité des liaisons mises en jeu. Les phases MAX ne font pas exception à cette règle avec un module de Young autour de 300 GPa pour les phases 413 et 312 [7]. L'anisotropie élastique pour le cas du Ti_3SiC_2 est tout à fait faible [8]. De façon générale pour les phases MAX les propriétés mécaniques sont liées à plusieurs paramètres structuraux et chimiques [9,10].

Pour mieux comprendre le comportement mécanique des phases MAX, il faut noter, que les seules dislocations observées dans ces phases sont des dislocations localisées dans les plans de base. La structure lamellaire de ces phases leur confère un mécanisme de déformation très particulier : mécanisme de formation des bandes de cisaillements ou '*Kink Band* « **KB's** »', ce phénomène apparaît le plus souvent dans les matériaux à grande anisotropie en cisaillement ou dans les structures hexagonales avec un rapport c/a supérieur à 1.73 [11], pour les phases MAX le rapport c/a varie de 3 à 7 ce qui explique la formation des KB's [12,13]. Ce mécanisme de déformation permet aux phases MAX de dissiper une énergie très importante.

I.4.1.2 Propriétés élastiques:

Du point de vue des propriétés élastiques, les phases MAX sont très rigides, avec des valeurs de module de Young, à la température ambiante, E_{RT} , prennent des valeurs supérieures à 300 GPa. Et de cisaillement se situant respectivement dans les gammes de 178 à 362 et de 80 à 142 GPa à la température ambiante Figure(I.3) [14,15]. Comme les densités de certaines des phases MAX sont inférieures à 4-5g/cm³, leurs valeurs de rigidité spécifiques peuvent être élevées. Par exemple, la rigidité spécifique de Ti₃SiC₂ est comparable à Si₃N₄ et environ trois fois celle du titane.

Elastiquement, Ti₃SiC₂, Ti₃AlC₂ et Ti₄AlN_{2.9} sont des matériaux dont les rigidités sont comparables (et ce même à haute température) à celle du molybdène, un métal renommé pour sa rigidité et ces excellentes propriétés à haute température, mais non pour sa densité (10.2 g/cm³ contre environ 4.5 g/cm³ pour les phases MAX) ni pour sa facilité d'usinage. Bien que les températures de Debye des phases MAX soient relativement élevées et comparables à celles des céramiques plutôt qu'à celles des métaux, ce sont néanmoins des céramiques usinables à température ambiante ainsi que montré sur la Figure (I.4).



Figure(I.3) : Les valeurs théoriques et expérimentales de module de Young de phases MAX [14,15].

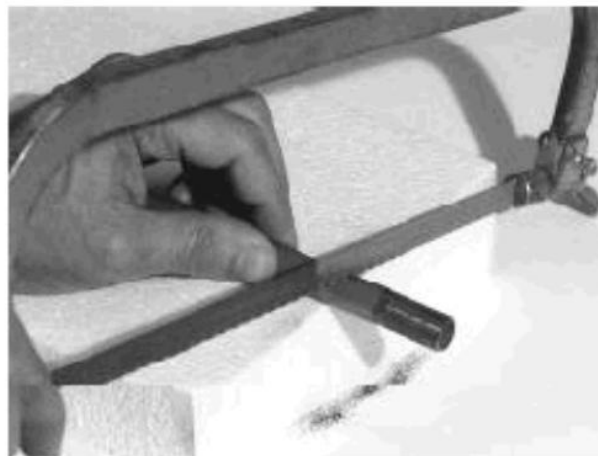


Figure (I.4) : une céramique usinable (Ti_3SiC_2) [16].

I.4.1.3 Propriétés électriques :

L'une des propriétés caractéristiques des phases MAX est la dépendance de la résistivité à la température tout à fait comme les métaux. La résistivité des phases MAX varie linéairement avec la température, des études théoriques aussi bien qu'expérimentales confirment que les propriétés électroniques sont attribuées aux orbitales d des éléments M [17], de façon générale les phases MAX peuvent être considérés comme des conducteurs se caractérisant par [8] :

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

I.4.1.4 Propriétés thermiques :

Les phases MAX sont de très bons conducteurs de la chaleur. La conductivité thermique est écrite sous la forme [8] :

$$K_{th} = K_e + K_{ph}$$

K_e : La contribution électronique à la conductivité thermique.

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

En se basant sur le type des porteurs de l'énergie, on tire les résultats suivants [8, 17]:

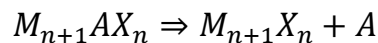
- Pour les phases avec A différent de l'Aluminium on a :

$$K_{ph} \ll K_e$$

- Dans le cas contraire ou le composé contient l'Aluminium, la contribution des phonons est très importante.
- L'augmentation du numéro atomique de l'élément A supprime la conductivité des phonons.

- Revenons aux solutions solides des phases MAX ; la contribution des phonons est totalement supprimée, il apparaît que $ph k$ est très sensible à la qualité du cristal (la présence des défauts).

Les phases MAX ne fondent pas, mais se décomposent à haute température. La décomposition produit le carbure ou le nitrure du métal de transition et l'élément du groupe A, selon la réaction suivante [7] :



Le coefficient de dilatation thermique des phases MAX est un peu plus fort que celui des binaires MX correspondants. La résistance aux chocs thermiques est un facteur très important dans les propriétés thermiques, ce facteur peut-être défini comme le gradient de la température que peut subir la céramique sans que les propriétés mécaniques n'en soient affectées. Du à la fragilité et la faible conductivité thermique, la majorité des céramiques sont sensibles aux chocs thermiques. Les phases MAX bien que fragiles, se distinguent par une très grande résistance aux chocs thermiques, le Ti_3SiC_2 peut supporter des chocs thermiques depuis $1\ 400\ ^\circ C$ jusqu'à la température ambiante [7]. Les phases MAX sont tout à fait stables. Les liaisons de l'élément A sont les plus faibles et ceux qui se décomposent les 1ers [8, 18].

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

I.4.2 Propriétés chimiques des phases MAX :

Une bonne résistance à l'oxydation est nécessaire pour un matériau destiné à des applications sous air et à haute température. Les matériaux les plus résistants à l'oxydation sont les oxydes et, dans une moindre mesure, les autres céramiques (carbures – nitrures) mais qui présentent de faibles résistances aux chocs thermiques. Aussi, la capacité du matériau à développer une couche d'oxyde protectrice, telles que

l'alumine Al_2O_3 et la chromite Cr_2O_3 , qui sert de barrière à la diffusion de l'oxygène, détermine aussi la résistance du matériau à l'oxydation. Ainsi, les phases MAX, notamment celles contenant de l'Al et Cr (systèmes Ti-Al-C, Cr-Al-C et V-Al-C) présentent une bonne résistance à l'oxydation dans les gammes de température 500-1300°C.

Aussi, une bonne tenue à la corrosion dans des milieux acides et basiques est également révélée. Il est à signaler que, contrairement aux matériaux métalliques et céramiques, le nombre d'études menées sur la résistance de ces matériaux à la corrosion en milieu aqueux (acides ou bases), du moins celles dont nous avons connaissance, est relativement faible.

I.5 Domaines d'applications:

Donnant de bonnes propriétés mécaniques à haute température les phases MAX trouvent leurs applications comme des composés utilisés à haute température [7, 20]:

- * Composites pour des applications structurales. exemple (poudres de Ti_3SiC_2 et Ti_2AlC ; utilisées pour faire d'autres céramiques structurelles et à haute température [21].
- * Les phases MAX sont facilement usinées à des tolérances très élevées, ce qui devrait rendre le coût des pièces finales compétitif par rapport à d'autres céramiques structurelles
- * Remplacer les céramiques traditionnelles, les phases MAX se caractérisent par leurs simples usinabilités à la matière finale.
- * Mobilier de fours, se basant sur leurs résistances à l'oxydation, usinabilité, résistance excellente aux chocs thermique.
- * Couches protectrices sur différents composants.
- * Exploitant leur conductivité thermique, les phases MAX peuvent être utilisées comme des composantes d'échange thermique (refroidissement).

*Applications dans les parties tournantes. La Figure(I.5), présente quelques composantes fabriquées à partir des phases MAX commercialisée sous le nom Maxthal:[20]

- (a) et (b): Elément de chauffage.
- (c) : Bruleurs à gaz, comparaison entre une composante de phase MAX et une autre d'acier après une année d'utilisation.
- (d) : Echantillon de Ti_3SiC_2 usiné aux géométries différentes.
- (f) fabrication des poudres et des pièces en Ti_3SiC_2 et Ti_2AlC [20]

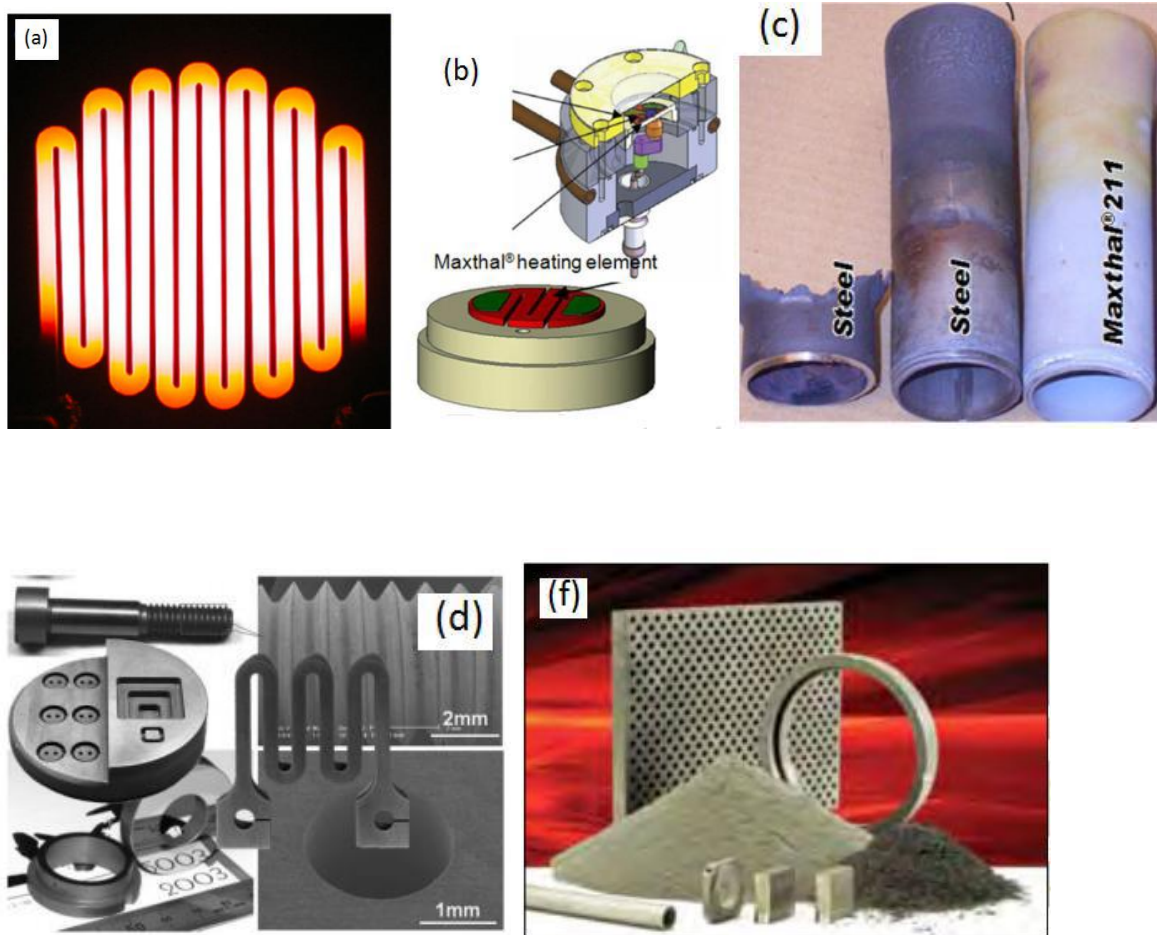


Figure (I.5) : Echantillons de phases MAX, et leurs prospectives applications à haute température [22]

**RÉFÉRENCES:**

- [1] Jeitschko, W. Nowotny, H. & Benesvoskey, F. Kohlenstoffhaltige ternäre verbindungen (H. Phase). Monatshefte für chemie 332, 2-6 (1963).
- [2] V. Dolique, Elaboration et caractérisation structurale de films minces et revêtements de Ti₂AlN, Thèse de doctorat de l'université de Poitiers, 2007.
- [3] N. Serkhane-Ouabadi, Synthèse, caractérisation microstructurale et propriétés mécaniques de composés nano lamellaires de type MAX, Thèse de doctorat de l'université de Tizi-Ouzou, 2014.
- [4] M.W Barsoum, T. El-Raghy, American Scientist, (2001), JSTOR
- [5] M.W. Barsoum, M. Ali, T. El-Raghy, Processing and characterization of Ti₂AlC, Ti₂AlN and Ti₂AlC_{0.5}N_{0.5}, Metallurgical and Materials transactions A, 31(7), 1857-1865, 2000.
- [6] W. Sun, D. J. Costa, F. Lin, and T. El-Raghy. Journal of materials processing technology 127. 343. (2002).
- [7] M. W. Barsoum. Prog. Solid. State Chem. 28. (2000). pp 201-281.
- [8] M. W. Barsoum. Physical Properties of the MAX Phases: Science and Technology. Encyclopaedia of Materials. pp1-11. (2006) Elsevier. Amsterdam.
- [9]: M.W Barsoum, D. Brodtkin, and T. El-Raghy. Scripta Materialia 36. 535. (1997).
- [10] Z. Sun, D. Music, R. Ahuja, S. Li, and J. M. Schneider. Phys. Rev B. 70, 092102. (2004).
- [11] F. C. Frank and A. N. Stroh. Proc. Phys. Soc. 65. 811. (1952).
- [12] M. W. Barsoum, A. Murgaiyah, S. R. Kalidindi, T. Zhen, and Y. Gogotsi. Carbon. 42. 1435. (2004).
- [13] M. W. Barsoum, T. Zhen, A. Zhou, S. Basu, and S. R. Kalidindi. Phys. Rev B. 71. 134101. (2005).

[14] M.W. Barsoum and M.Radovic, Edited by D.R. Clarke and P. Fratzl, Annual Reviews, Palo Alto, Calif 41, 195–227 in Annual Review of Materials Research (2011).

[15] Z.M. Sun, *Progress in research and development on MAX phases: A family of layered ternary compounds*, Int. Mater. Rev 56, 143–66 (2011).

[16] Theses.univ-poitiers.fr/43462/2014-Alkazaz-Malaz-These.

[17] J. D. Hettinger, S. E. Lofland, P. Finkel, T. Meehan, J. Palma, K. Harrell, S. Gupta, A. Ganguly, T. El-Raghy, and M. W. Barsoum. Phys. Rev B. 72, 115120. (2005).

[18] S. Gupta, E. N. Hoffman, M. W. Barsoum. J. alloys and Compounds. 426. 168. (2006).

[19] V. D. Jovic, B. M. Jovic, S. Gupta, T. El-Raghy, and M.W. Barsoum. Corrosion Science 48. 4274. (2006).

[20] Z. M. Sun, Intern. Mat. Rev.2011, 56.143.

[21] M.Radovic, M.W.Barsoum - American Ceramics Society Bulletin, 2013 .

[22] A.J.D.A.S. Machado, C.A.M. dos. Santos , Materiais supercondutores modernos, 2012.

Chapitre II

Cadre général de DFT

II.1 Introduction :

Il existe toute une variété de modèles pour décrire la matière à l'échelle microscopique, qu'on classe généralement en trois catégories [1], par ordre de complexité croissante :

-**Les modèles empiriques** : les atomes y sont modélisés par des points matériels ou des sphères dures qui obéissent à une dynamique newtonienne et interagissent selon des potentiels empiriques. Ces modèles présentent plusieurs inconvénients majeurs.

-**Les modèles semi-empiriques** : des modèles quantiques simplifiés, comportent un certain nombre de paramètres empiriques. Ils permettent également d'obtenir une première approximation de la solution d'un problème qui sert ensuite de point de départ à un calcul itératif ab-initio.

-**Les modèles ab-initio** : des modèles quantiques directement issus de l'équation de Schrödinger et permettent d'avoir accès à toutes les propriétés physico-chimiques du système. Ces modèles ne font intervenir que les constantes physiques fondamentales, et ne comportent aucun paramètre empirique.

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

Le comportement d'un système moléculaire est complètement décrit par la théorie quantique des solides. Savoir exploiter l'équation de Schrödinger permettrait de calculer toutes les propriétés (mécaniques, chimiques, magnétiques...) de ce système. Il est d'usage de travailler en physique quantique en unité atomique. Ce système est obtenu en imposant :

$$m_e = \hbar = e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$$

m_e : Désigne la masse de l'électron, e la charge élémentaire. \hbar : la constante de Planck réduite $h/2\pi$

et ϵ_0 la constante diélectrique du vide. L'unité de masse vaut alors $9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$. L'unité de longueur noté $a_0 = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m}$ et appelée rayon de Bohr, l'unité de temps $2,42 \cdot 10^{-17} \text{ s}$ et l'unité d'énergie est le Hartree (noté **Ha**). $1\text{Ha} = 4,36 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ soit $27,2 \text{ eV}$. Ce système d'unités permet d'une part de simplifier l'écriture des équations et d'autre part de travailler à l'échelle moléculaire avec des valeurs numériques accessibles.

II.2 Equation de schrodinger à un électron:

II.2.1 Hamiltonien exact du cristal:

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

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II-1})$$

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

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

T_n est l'énergie cinétique des noyaux, V_{nn} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, V_{ne} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, V_{ee} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et T_e l'énergie cinétique des électrons.

La solution de l'équation (II-1) avec H_{total} conduit à la résolution d'un problème à N corps.

II.2.2 Approximation de Born Oppenheimer:

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur

un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [2], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

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

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

II.2.3 Approximation des électrons libres (Hartree):

L'approximation de Hartree [3] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

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

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

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

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock » [3] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} \quad (\text{II-5})$$

Le calcul variationnelle montre que chaque fonction d'onde $\psi_i(r)$ doit pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle H \rangle$ être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule. Dans la suite du texte, nous utiliserons les unités atomique

$\hbar^2 = 2$ $m = e^2/2 = 1$ avec la correspondance 1 u.a. de longueur = 0.529177 Å et 1 Ry = 13.605814 eV.

$$[-\nabla^2 + w(r) + u_i(r)]\varphi_i = E_i\varphi_i(r) \quad (\text{II-6})$$

Le premier terme potentiel $W(r)$ de cette équation est issu directement du hamiltonien H . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme potentiel de l'équation (II-6), $U_i(r)$, appelé potentiel moyen autocohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état φ_j

$$u_i(r) = \iiint \frac{e^2 \rho_i(r')}{|r-r'|} \cdot d^3 \cdot r' \quad (\text{II-7})$$

Avec, pour densité électronique au point r'

$$\rho_i(r') = \sum_{j \neq i} |\varphi_j(r')|^2 \quad (\text{II-8})$$

Il existe N équations de la forme (II-6) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(r)$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

On distingue essentiellement trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [4-5], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [5-6] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [7] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [8-9] applicables à une plus grande variété de matériaux. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [10] :

Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

II.3.1 Introduction:

Après la formulation de la mécanique quantique, *Thomas* (1926) et *Fermi* (1928) a introduit l'idée d'écrire l'énergie totale d'un système comme une fonctionnelle de la densité totale des électrons. Cette idée a été suivie par un travail purement théorique du à *Hohenberg* et *Kohn* (1964) [11], qui ont donné la formulation d'une nouvelle théorie qui s'appelle ; la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [12,13]. Après cette formulation, les physiciens se sont motivés pour chercher des nouvelles approches de calcul des structures électroniques (*Kohn* et *Sham* ; 1965).

Slater [14] (1951) a développé une approche connue sous le nom de la méthode X_α . Cette méthode est utilisée dans l'approximation de *Hartree-Fock* [15,16]. La méthode X_α est généralement prise comme une forme simplifiée de la DFT. Contrairement à la théorie de *Hartree-Fock* qui se base sur une description des

électrons individuels interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système, la *DFT* est basée sur la considération du système à "tout électrons".

Dans la *DFT*, l'énergie totale est décomposée en trois contributions : l'énergie cinétique, l'énergie du Coulomb due aux interactions électrostatiques entre toutes les particules chargées du système, et le terme d'échange et de corrélation due aux interactions à plusieurs électrons.

Cette décomposition est formellement exacte, mais l'expression du terme d'échange et de corrélation est inconnue.

Dans cette théorie, la densité totale des électrons est considérée comme étant la somme des densités électroniques construites à partir des fonctions d'onde d'un électron (*LDA*) [17,18] Ces fonctions d'onde d'un électron sont similaires à celles de la théorie de *Hartree-Fock*. La *DFT* a été successivement étendue pour les systèmes ouverts et les solides magnétiques. Dans ce cas, l'énergie d'échange et de corrélation ne dépend pas seulement de la densité locale d'électron, mais aussi de la densité locale du spin. Cette généralisation de la *LDA*, est nommée l'approximation de la densité locale du spin (*LSDA*) [17].

En réalité, l'application de l'approche de *Hartree-Fock* et l'approximation de la densité locale du spin dépend du type d'interaction entre les particules du système. Si ces interactions ont une dimension plus grande que la distance inter atomique, l'approche qui donne des bons résultats, c'est celle de *Hartree-Fock*, et qui décrit les interactions d'échange et de corrélation par des orbitales moléculaires (*MO*), ces orbitales sont larges et étendues au-delà de la distance inter atomique. Mais, si ces interactions sont de nature à courte portée, par rapport à la distance inter atomique, l'approximation de la densité locale est appropriée, parce que les orbitales moléculaires convergent très légèrement.

Plusieurs travaux effectués en utilisant la *LDA* [19,20] ont montrés que cette approche donne des bons résultats et fournies de meilleures informations sur les

propriétés structurales des métaux, des composés de métaux de transition et des molécules.

II.3.2 L'évolution de la fonctionnelle de densité:

L'avantage du développement de la *DFT* [12,13] consiste dans le calcul des structures des bandes énergétiques pour les solides, qui ont une vaste application dans la technologie moderne actuelle. Dans les années soixante (1960) [21], quand la chimie quantique commence par des études systématique de *Hartree-Fock* sur les petites molécules [22], le calcul de structure des bandes a été possible seulement pour les systèmes simples, tels que pour le Cuivre où le Silicium qui contiennent seulement quelques atomes par maille élémentaire.

La physique de l'état solide a pour but la compréhension des comportements électronique (conduction, résistivité,...), des types de liaison, et la prédiction des excitations électronique (le gap et les spectres photo excitation,...etc.).

Pour une structure cristalline donnée, le potentiel cristallin est construit à partir des densités atomiques superposées. Les bandes d'énergie sont évaluées pour des points spéciaux dans l'espace des phases sans perfectionner la densité d'électron à travers la procédure self-consistence.

La forme du potentiel cristallin est simplifier dans l'approximation *muffin-tin* qui a été développée par *Slater* (1937) [23], a un potentiel a symétrie sphérique autour des atomes et un potentiel constant entre les sphères atomiques. En 1970, la *DFT* devient une méthode très large en base, dans les calculs des structures de bandes d'énergie. Telles que la méthode des ondes planes augmentés (*APW*) (*Slater*, 1937) [24] et la méthode de *Korringa-Kohn-Rostoker* (*KKR*) (*Korringa*, 1947; *Kohn et Rostoker*, 1954) [25,26]. Qui sont très ennuyeux autant que le système d'équation est

résolu dans chaque étape itérative de la procédure self-consistence non linéaire (*les éléments de matrice dépendent de l'énergie*).

L'étape majeure dans le développement des ces techniques est l'introduction des méthodes linéaires telle que la méthode linéaire des ondes planes augmentés (*LAPW*) [27,28] [Koelling et Arbmman, 1975 ; Andersen, 1975) et la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (*LMTO*) [29] [Andersen, 1975]. En 1980, les chimistes ont développé une seconde forme analytique dans la théorie de *Hartree-Fock* pour but d'investir des propriétés structurales et vibrationnelles des molécules. Alors que, les physiciens ont développé des méthodes self-consistentes à tout électron. Parmi elles, la méthode linéaire des ondes planes augmentés avec un potentiel total (*FP-LAPW*) [22] c'est cette méthode qui va être utilisée.

La physique de la matière condensée a pour objectif d'expliquer les propriétés électronique des systèmes d'électrons en interaction et cela en se basant sur la mécanique quantique. Cependant à cause du nombre très élevé des interactions, la résolution de l'équation de Schrödinger devient une tache très difficile même impossible.

Pour cela les techniques et les approximations faites par Dirac (1929), dont le but est de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules. Le développement de la *DFT-LDA* a été mis en évidence pour résoudre ce type de problèmes et pour résoudre ainsi les systèmes à plusieurs atomes par cellule unitaire.

II.4 La formulation de la DFT:

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [12,13] et de LDA [17,18] est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [11]. L'hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} est donné par :

$$H = T + U + V = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_j^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{ext}(r_i) \quad (\text{II-9})$$

Premièrement, Hohenberg et Kohn [11]. ont montré que le potentiel extérieur est rigoureusement représenté par une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité électronique $\rho(r)$, donc la fonctionnelle de l'énergie s'exprime en fonction de $\rho(r)$

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle = F_{HK}[P] + \int V_{ext}(r) P(r) d^3r \quad (\text{II-10})$$

$$F_{HK}[P] = \langle \varphi | T + U | \varphi \rangle$$

Soit, en tenant compte de l'approximation de Hartree

$$F_{HK}[\rho] = \frac{1}{2} \iint 2\rho(r)\rho(r') dr dr' + G[\rho] \quad (\text{II-11})$$

$G[\rho]$ est une fonctionnelle qu'on définira par la suite. Elle représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree.

Les fonctionnelles de la densité électronique $F[\rho]$ et $G[\rho]$ sont valables quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn [11] montrent que la densité vraie de l'état fondamental est la densité qui minimise $F[\rho]$. Par conséquent, si la fonctionnelle universelle $F[\rho] = \langle \varphi | T + U | \varphi \rangle$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser ce principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho]$. Il est utile de noter que ce théorème s'applique également en l'absence d'interaction entre les électrons.

$$H_s = T + V = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \sum_I^N V_s(r_I) \quad (\text{II-12})$$

Donc, l'équation de Schrödinger est :

$$[-\nabla^2 + V_s(r)]\phi(k, r) = E_j\phi_j(k, r) \quad (\text{II-13})$$

Où la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho[r] = \sum_{jk}^{occ} |\phi_j(k, r)|^2 \quad (\text{II-14})$$

Kohn et Sham [12] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé la propriété variationnel pour obtenir une description de la détermination de l'énergie de l'état fondamental et de la densité donnant la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ Par suite, $G[\rho]$ est de la forme :

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II-15})$$

Où T_s est l'énergie cinétique d'une particule libre et $E_{xc}[\rho]$ une fonctionnelle de l'échange et de la corrélation.

$$\langle \phi | T | \phi \rangle = \sum_{jk}^{occ} \int \phi_j^*(k, r) (-\nabla^2) \phi_j(k, r) dr \quad (\text{II-16})$$

Nous avons ainsi isolé deux termes : Le terme de Hartree dans l'équation (II-11) et celui de l'énergie cinétique dans l'équation (II-15), qui, tous les deux jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont vraisemblablement les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des particules libres ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans la fonctionnelle de l'énergie. $E_{xc}[\rho]$

II.5 L'approximation de la densité locale (LDA):

Plusieurs procédures conventionnelles appliquées dans le calcul de l'énergie des bandes des solides sont basées sur *DFT* et la *LDA*. L'approximation de la densité locale (LDA) consiste à écrire

$$E_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (\text{II-17})$$

ce qui est exact si les densités varient lentement. Le terme d'échange et de corrélation ε_{xc} est approché par une fonction locale de la densité qui reproduit habituellement l'énergie connue du gaz électronique dont la distribution est supposé uniforme. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de Zunger et Freeman [30], ainsi que ceux de Moruzzi et al. [31]. Il existe à présent d'excellents ouvrages sur le sujet (Lundqvist et March [32], Callaway et March [33], Dreizler et Provincia [34], Parr et Yang [35]).

La fonctionnelle de l'énergie s'écrit désormais sous la forme :

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle = \langle \varphi_s | T | \varphi_s \rangle + \int \left(\frac{1}{2} \int \frac{2\rho(r)}{|r-r'|} dr + V_{ext}(r) + \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \right) \rho(r) dr \quad (\text{II-18})$$

La recherche de la valeur minimale de la densité conduit aux équations de Kohn-Sham (KS) [12].

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

Où $V_{xc}(\rho(r))$ est le potentiel pour l'échange et la corrélation

$$V_{xc}(\rho(r)) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \mu_{xc}(\rho(r)) \quad (\text{II-20})$$

L'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$ est écrite avec l'approximation de la densité locale (LDA) sous la forme :

$$E_{xc}[\rho] = \int dr^3 \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (\text{II-21})$$

et où μ_{xc} est la partie d'échange et de corrélation du potentiel chimique dans un gaz d'électrons libres de densité $\rho(r)$. Les estimations les plus utilisées de ε_{xc} et μ_{xc} ont été données par Hedin et Lundqvist [36].

L'interaction répulsive entre les électrons du métal crée autour de chacun d'eux un trou de corrélation dans la distribution de charge électronique. L'électron et son trou forment une quasi-particule indépendante qui peut être traitée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il existe plusieurs approximations de cette théorie, qui traitent l'effet de corrélation et d'échange entre les électrons par un potentiel local $V_{xc}(\rho(r))$ dépendant de la densité de charge électronique totale au point considéré. Les potentiels utilisés par Slater [14], Gaspar [37] et Kohn & Sham [12] ont donné naissance à ce qu'on appelle l'approximation X_α

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

où α est une constante ajustable, qui vaut 1 pour le potentiel de Slater et 2/3 pour le potentiel de Kohn-Sham. Pour la plupart des métaux, les valeurs de α donnant des résultats compatibles avec les mesures expérimentales sont comprises dans l'intervalle [2/3, 1]. Plus récemment, à partir de l'étude du gaz d'électrons en interaction, Hedin et Lundqvist [36] ont obtenu un potentiel d'échange et de corrélation où $3\alpha/2$ est remplacé par une fonction β de la densité $\rho(r)$ sans paramètre ajustable :

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

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

et

$$\beta(r_s) = 1 + BX \log\left(1 + \frac{1}{x}\right)$$

$$\text{Où } X = \frac{r_s}{A}, A=21, C=0.045, B = \frac{\pi AC}{2} \sqrt[3]{\frac{4}{9\pi}} = 0.7734$$

Ce potentiel a été par la suite étendu au cas des métaux magnétiques par von Barth et Hedin [38] puis par Moruzzi [39].

Dans le cas des systèmes polarisés, la densité de charge est décomposée en deux parties, la densité du spin haut $\rho \uparrow (r)$ et du spin bas $\rho \downarrow (r)$. Donc, l'énergie d'échange et de corrélation est donnée comme étant une fonctionnelle de deux densités du spin d'électron, c'est l'approximation de la densité locale du spin (LSDA) [17,18]:

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

Il existe plusieurs formes pour le terme $\varepsilon_{XC}^{unif}(\rho)$ dans la littérature, on cite par exemple, la forme donnée par Hedin-lindqvist (1972) [36]; Moruzzi, Janak, et William (1978) [38], où celle de Ceperly et Alder [40].

II.5.1 L'approximation de Ceperly et Alder:

Dans cette approche, l'énergie d'échange $\varepsilon_x(\rho)$ est considérée comme étant l'énergie de Dirac, et l'énergie de corrélation $\varepsilon_c(\rho)$ est paramétrisée par Perdew et Zunger :

$$\varepsilon_x(\rho) = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho\right)^{1/3} \quad (\text{II-25})$$

Ce qui donne :

$$V_X = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (\text{II-26})$$

Pour l'énergie $\varepsilon_c(\rho)$, la condition qui doit être vérifiée est : $\left(\frac{4\pi}{3}\rho\right)r_s = 1$ ou r_s est le paramètre de séparation inter électronique. Il y'a deux cas :

1- Pour $rs < 1$

$$VC=0.031\ln rs-0.0583+0.0013rs\ln rs-0.0084rs \quad (\text{II-27})$$

2- Pour $rs \geq 1$

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

II.5.2 L'approximation de Hedin et Lundqvist :

Dans cette approximation, les deux termes sont déterminés comme suit :

$$\varepsilon_X(\rho) = \frac{-3e^2}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} = \frac{-3}{4\pi\alpha r_s} e^2 \quad (\text{II-29})$$

Avec rs est le paramètre d'un gaz d'électron qui vérifie la condition suivante :

$$\frac{4\pi}{3} (r_s \alpha_B) = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II-30})$$

Donc, le potentiel d'échange devient :

$$V_X(r_s) = \varepsilon_X(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_X(r_s)}{dr_s} = \frac{4}{3} \varepsilon_X(r_s) \quad (\text{II-31})$$

L'énergie de corrélation prend la forme suivante :

$$\varepsilon_c(r_s) = \frac{-ce^2}{2} \left[(1 + X^3) \log \left(1 + \frac{1}{X} \right) + \frac{X}{2} - X^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{II-32})$$

Où $c=0.045$ et $X = \frac{r_s}{21}$

Le potentiel de corrélation est donné par :

$$V_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s} = \frac{-ce^2}{2} \log\left(1 + \frac{1}{X}\right) \quad (\text{II-33})$$

Malgré que l'approximation de la densité locale reste très efficace, mais dans certains cas on puisse remarquer une sorte d'inefficacité. On note par exemple la sous-estimation du paramètre du réseau et la surestimation de module de compressibilité. Donc, pour améliorer ces résultats, une nouvelle correction a été introduite par l'ajout du gradient.

II.6 L'approximation du gradient généralisé (GGA):

Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [41,42]. Dans cette approximation, une Expression similaire à l'équation (II-.21) est utilisée, mais avec $\varepsilon_{xc}[\rho]$ remplacé par une fonction locale de la densité et de la grandeur de son gradient $\varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|)$,

$$E_{XC}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int dr^3 f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow, \nabla\rho \downarrow) \quad (\text{II-34})$$

La GGA améliore les propriétés de l'état fondamental des atomes légers, des molécules, des agrégats et des solides composés. Plusieurs propriétés des métaux de transition 3d sont perfectionnées. L'énergie magnétique des métaux de transition 3d peut être sur estimée.

La GGA conduit à une augmentation successif pour le paramètre du réseau de quelques matériaux qui contient les éléments lourds, et ceci détériore la qualité des résultats relativement à la LDA.

II.7 Les caractéristiques de la DFT:

II.7.1 Généralité:

Dans les solides, le théorème de *Bloch* facilite les calculs de la *DFT*, car la densité de charge a la même périodicité que le réseau, ainsi que l'hamiltonien de Kohn et Sham pour une seule particule. Les orbitales de *K.S* avec différents moments de Bloch sont couplées indirectement par la densité, qui dépend du potentiel.

Dans les calculs basés sur la *DFT*, les équations de *K-S* d'une seule particule peuvent être résolues séparément sur un ensemble de points dans la zone de Brillouin, et les orbitales qui en résultent sont utilisées dans la construction de la densité de charge.

La *DFT* a été appliquée sur tous les éléments du tableau périodique, y compris les éléments lourds qui ont un effet relativiste très important tels que les métaux de transition, les terres rares, et les actinides. Cette approche peut être utilisée aussi pour l'étude des matériaux avec différentes liaisons, métallique, covalente, et ionique.

En plus, avec l'introduction des corrections par l'ajout du gradient dans le calcul de terme d'échange et de corrélation, même les faibles interactions tel que les liaisons d'hydrogène peuvent raisonnablement bien être décrites. Les premiers résultats obtenus par cette approche sont : la densité d'électron, l'énergie et la fonction d'onde d'une particule, et l'énergie totale, ainsi que les autres propriétés (électroniques, optiques, et magnétiques, les moments dipolaires, la polarisabilité, et les moments magnétiques...etc.).

II.7.2 Domaine d'application:

Par analogie à la méthode de *Hartree-Fock*, les calculs basés sur la *DFT* fournissent de bons résultats pour les propriétés structurales, électroniques, et vibrationnelles. Ainsi, elle permet une meilleure prédiction des propriétés optiques, et magnétiques en comparaison avec la méthode de *Hartree-Fock*.

II.7.3 Exactitude:

Pour les solides, les molécules, et les surfaces, les distances inter atomique d'équilibre sont prédites avec précision dans le calcul de la *DFT* avec 0.02% par rapport

aux données expérimentales, ainsi que les angles des liaisons calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Les résultats obtenus par cette méthode sont comparable à ceux trouvés par les autres méthodes de la mécanique quantique qui sont corrélées et très sophistiquées tel que la théorie du Cluster couplé (*coupled cluster theory*) ; par exemple, les fréquences vibrationnelles sont prédis avec une exactitude de l'ordre de 10-50 cm⁻¹).

Jusqu'à présent, il y'a aucune théorie qui nous permet une amélioration systématiques de la précision des résultats obtenus par la *DFT*, ceci est une différence conceptuelle majeur en comparaison avec les méthodes de la théorie de *Hartree-Fock* où il y'a une technique qui contrôle cette précision.

Les calculs de la *DFT* entraînent des intégrations numériques en addition à l'évolution des expressions analytiques. Ces intégrations numériques introduisent une difficulté numérique dans la géométrie d'optimisation des molécules hautement flexible.

Ainsi, la précision numérique des calculs de *Hartree-Fock* est limitée par la précision des machines (typiquement 14 décimales) tandis que la précision des calculs de la *DFT* est gouvernée par la résolution de la grille.

II.8 La solution de l'équation de Kohn et Sham d'une seule particule:

Les méthodes de calcul des structure des bandes basées sur la *DFT* sont classifiées selon les représentations utilisées pour la densité, le potentiel, et les orbitales de *Kohn et Sham*.

Le choix de la représentation est fait pour réduire le temps de calcul, minimiser les efforts, et atteindre une exactitude suffisante. Ceci a conduit à l'utilisation d'une large gamme de techniques avec différentes bases, comme le pseudo potentiel ab-initio (*APW*) [41,43], la méthode linéaire des ondes plane augmentés (*LAPW*) [43], la méthode linéaire de (*LKKR*) [44,45], et plusieurs autres méthodes. Dans la méthode

du pseudo potentiel ab-initio et la méthode *LAPW*, les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrites sous la forme :

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

Où $\phi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et $C_{i\alpha}$ sont les coefficients associés. Après le choix de la base, ces coefficients sont les seules variables dans le problème (on note que la densité dépend seulement des orbitales de *Kohn* et *Sham*) et l'énergie totale dans la *DFT* est variationnelle.

La solution consiste à déterminer les $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T_s(r)$, on utilise les valeurs propres de la particule unique:

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

où la somme est calculée sur les orbitales occupées. L'optimisation des coefficients $C_{i\alpha}$ et la détermination de la densité de charge self-consistent se font séparément. Dans le schéma figure (II-1), il est nécessaire de déterminer à plusieurs reprises les $C_{i\alpha}$ qui résoudre les équations d'une seule particule .

Pour une densité de charge fixe. En utilisant quelque techniques numériques standard, on peut construire l'équation séculaire donnée par :

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

II.9 La self consistance dans les calculs de la DFT:

La puissance du théorème de *Hohenberg* et *Kohn* réside dans le fait que l'énergie est variationnelle. La vraie densité de l'état fondamental est celle qui

minimise l'énergie. La densité de charge est obtenue en utilisant l'équation (II-14) [41], et la densité de charge de la $(i+1)^{ième}$ itérations a la forme suivante :

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

Où α est le paramètre de mixage. Si α est suffisamment petit les itérations convergent. Cependant, le rayon de convergence devient rapidement petit quand la dimension de la cellule unité augmente, particulièrement pour les systèmes métalliques.

Plusieurs techniques de calcul ont été mises en évidence, parmi elles on trouve la méthode de *Broyden* (1965) [42] qui s'effectue selon le schéma de la Figure (II-1). Ce processus commence par une superposition des densités atomiques pour construire la densité cristalline initiale $\rho^{ent}(r)$, cette densité est utilisée par la suite pour calculer le potentiel $V(r)$ qui est utilisé dans la résolution des équation de *Kohn* et *Sham* d'une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi.

Après cette étape, une nouvelle densité de sortie doit être créée et testée suivant certaines conditions de convergence. Alors, si cette densité obéit à ces conditions on s'arrête, sinon on mixe les densités de sortie et d'entrée suivant l'équation (II-42) et le processus se répète jusqu'à la convergence de la densité ; c'est l'approximation du gradient généralisé (*GGA*) [41,42]

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

Donc, en gardant la même expression que la *LDA*, et on remplace le terme $\epsilon_{xc}(\rho)$ par une fonction locale de la densité et de son gradient. Plusieurs calculs ont été effectués avec succès sur une variété de matériaux et pour plusieurs paramétrisations (*Perdew* et *Wang* (1992)[42] ; *Singh* et *Ashkenazi* (1992)[45] ; *Korling* et *Haglund* (1992)[37] ; *Perdew*, *Brouke*, et *Ernzerhof* (1996))[46]

II.10 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons vu que la théorie de la DFT mise en place par Kohn, Hohenberg et Sham dans les années 60 permet d'approcher la densité électronique de l'état fondamental d'un gaz d'électrons sans avoir à calculer sa fonction d'onde exacte. Cette théorie très répandue en physique du solide est utile pour évaluer finement les propriétés des matériaux à l'échelle atomique. Il est important de pouvoir calculer quantiquement de tel système à moindre coût grâce à la DFT d'une part et aux méthodes physico numériques employées d'autre part.

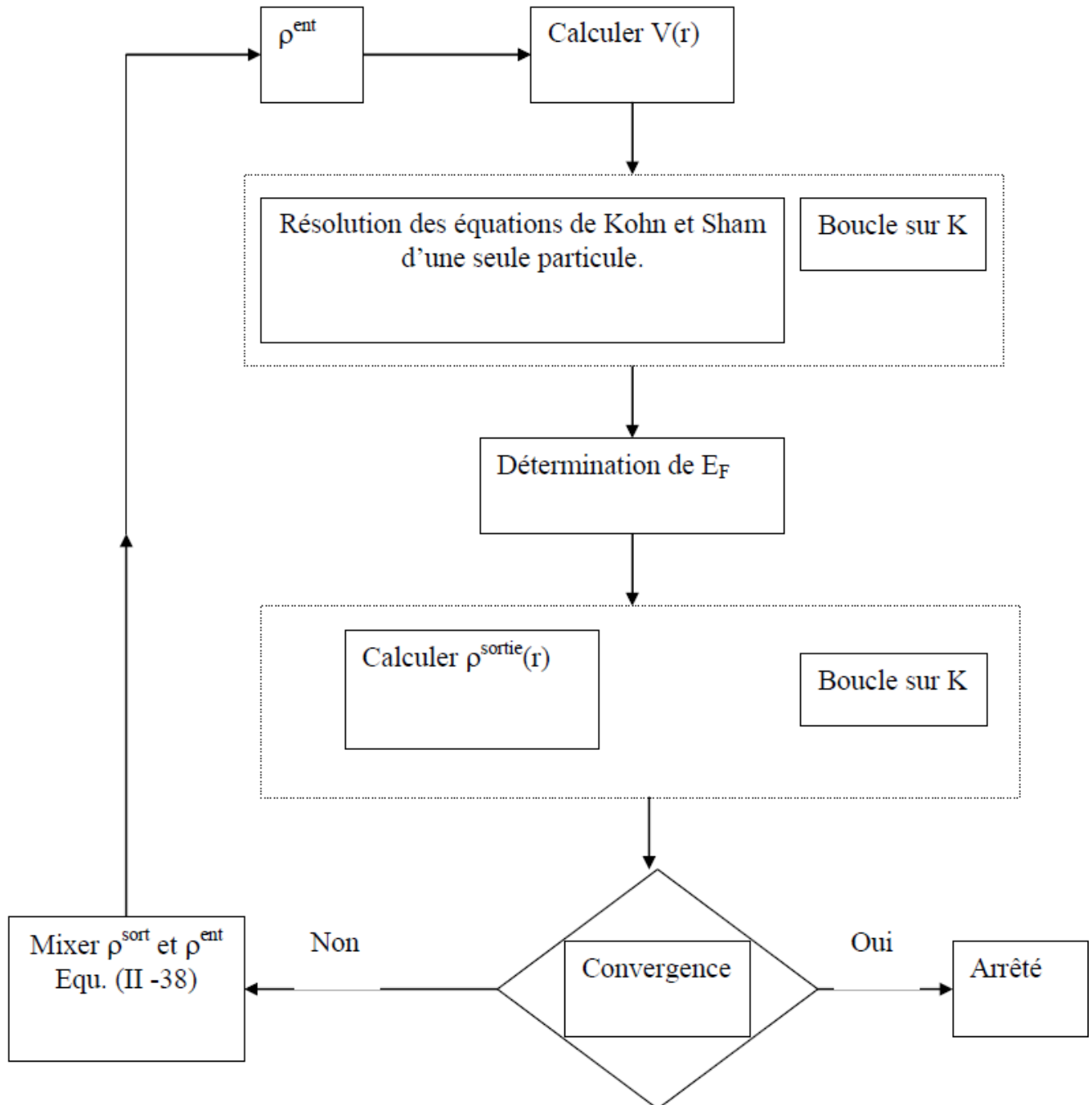


Figure (II.1): Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité [42].



RÉFÉRENCES:

- [1] M. Mattesini. Thèse de Doctorat. Proposition et modélisation ab-initio de nouveaux matériaux ultras durs dans le ternaire BCN. 2003.
- [2] J. C. Slater Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [3] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928).
- [4] F. Bloch, Z. Phys. **52**, 555(1928).
- [5] J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. **8**(1965).
- [6] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [7] J.C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [8] J. Korryng, Physica **13**, 392 (1947).
- [9] F. S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. **124**, 1786 (1961).
- [10] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [11] H. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [12] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, 1133 (1965).
- [13] R. M. Dreigh and E. K. U. Gross, Density functional Theory (Springer. Verlap, Berlin. 1991) ; R. G. Parr and W. Yang, Density Functional Theory of atoms and molecules (Oxford, New York, 1989).
- [14] J. C. Slater, Phys. Rev. **81**, 385 (1951).
- [15] R. Doversi, C. Pasami, F. Ricca, C. Roelti, and V. R. Samder, Phys. Rev. B **30**, 972 (1984).
- [16] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928).
- [17] G. Ortiz, Phys. Rev. B**45**, 11328 (1992).

- [18] C. Bowen, G. Supiyama, and B. J. Alder, *Phys. Rev. B* **50**, 14838 (1994) ; S. Moroni, D. M. Ceperley, and G. Senatore, *Phys. Rev. Lett.* , 689 (1995).
- [19] E. I. Proynor, E. Pwiz, A. Vela, and D.R. Salahud. *Int. J. Quantum Chem. S* 29, 61 (1995).
- [20] V. Ozolin and M. Körling. *Phys. Rev. B* **48** ; 18304 (1993).
- [21] C. Filippi, D. J. Singh, and C. Umrigar, *Phys. Rev. B* **10**, 14947 (1994).
- [22] Hartree and Molecule.
- [23] J. C. Slater *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [24] L. F. Matheiss, J. H. Wood, and A.C Switendick, *A procedure for calculating electron energy bands using the symmetrized augmented plane wave in methods in computational physics*, vol **8**, academic press, New york,**63** ,1968,
- [25] Korringa.J, on the calculation of a Bloch wave in a metal, *physica*, **13**, 392, 1947.
- [27] Kohn W. and Rostoker, N. Solution of the Schrödinger equation in periodic lattice with an application to mettalic lithium, *Phys. Rev.* **94**,1111,1954.
- [28] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F***5**. 2041 (1975).
- [29] O.K. Andersen, *Phys. Rev.***B12**, 3060.
- [30] A. Zunger and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B***15**, 5049 (1977).
- [31] Moruzziet al *physics*, vol **8**, academic press, New york,**63** ,1968,
- [32] S. Lundqvist, and N. H. March, « Theory of the inhomogenous electron gas », Plenum, New York, (1983).
- [33] J. Callaway and N. H. March, *Solid State Physics*, **38**, 135 (1984).
- [34] R.M. Dreizler and J. Provincia, « density functional methods in physics », Plenum, New York, (1985).
- [35] R. G. Parr and W. Yang, « Density functional theory of atoms and molecules », Oxford University Press, New York, (1989).
- [36] L. Hedin and B. I. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [37] R. Gaspar, *Acta Phys. Hung.* **3**, 263 (1954).

- [38] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, Calculated Electronic properties of metals (Pergamon, New York) (1978).
- [39] U. Von Barth and L. Hedin, J. Phys. C **5**, 1629 (1972).
- [40] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett **45**, 566 (1980).
- [41] J.I. Perdew, in electronic structure of solids 91, edited by P. Zeische and H. Eschrig (Academic Verlag, Berlin, 1991) p.11.
- [42] C. G. Broyden. Math. Comp, 19, 577 (1965).
- [43] Langreth, D.C. and Mehl, M.J (1983) Phys. Rev. **B28**. 1809.
- [44] Becke, A.D. (1988). Phys. Rev. **A38**, 3098.
- [45] Singh, D.J and Ashkenazi.J. (1992) Phys. Rev. **B46**,11570.
- [46] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett **77**, 3865 (1996).

Chapitre III

La méthode
des ondes planes
linéairement
augmentées

III.1 Introduction:

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

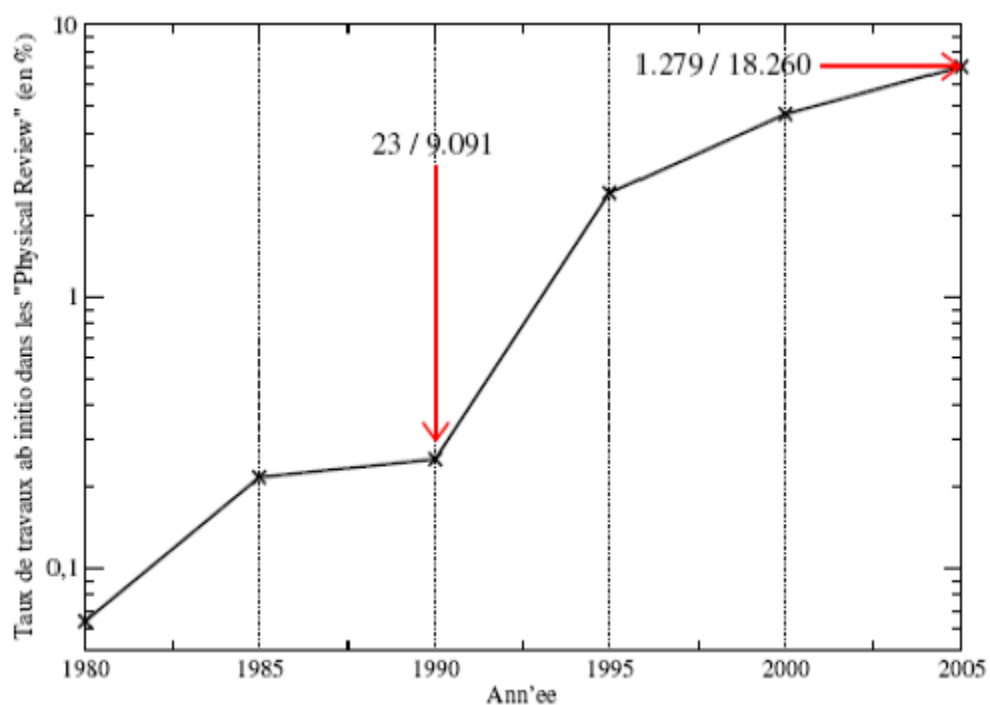


Figure (III.1) : Taux d'études ab-initio dans la revue "Physical Review".[7]

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

1- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [8, 9] utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.

2- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [9, 10] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.

3- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [11] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [12, 13] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [14], ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muç n-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul, ces méthodes originales de calcul sont développées, en pratique dans le contexte de la (DFT) avec ses fameuses approximations la LDA et la GGA, qui montre sa puissance d'accorde avec l'expérience, surtout au domaine de la matière condensée, il est important de noter que le meilleur choix des fonctions de base à une bonne efficacité sur les méthodes basées sur la DFT, le code qu'est réalisé pour les solide cristallins de plus de vingt ans, appeler WIEN, maintenant une nouvelle version, WIEN2k est disponible. Dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité, une description des principaux choix d'implémentation pour les calculs des surfaces, molécules et solides était fournie, ces principaux sont résumé au Figure (III.2).

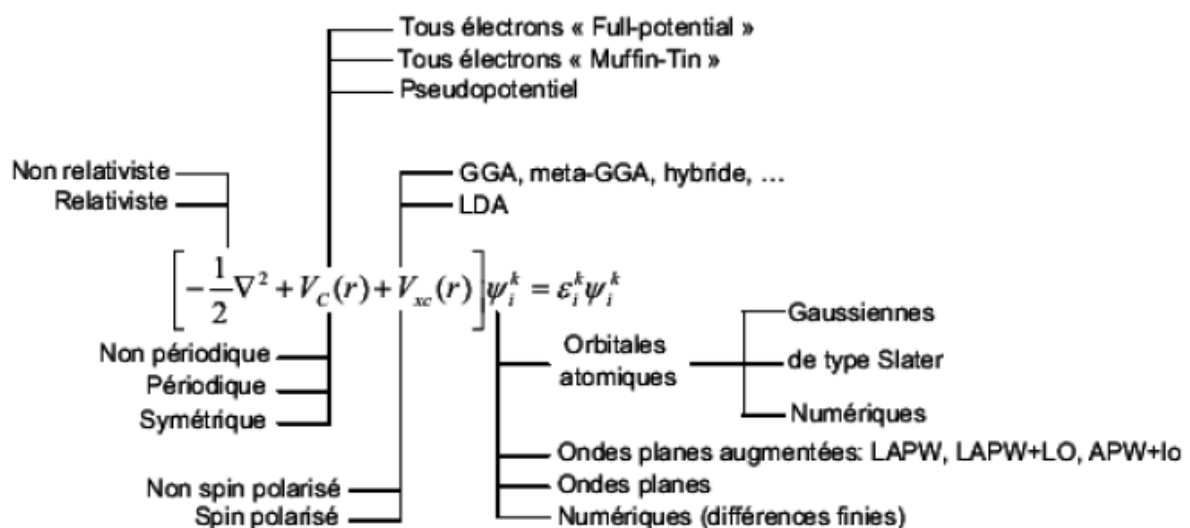


Figure (III.2) : Visualisation schématique des principaux choix d'implémentation dans la DFT. [7]

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

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

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

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

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

III.2 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes:

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

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad \text{(III-1)}$$

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

$$\varphi(\vec{r}) = U_g(\vec{r})e^{i\vec{g}\vec{r}} \quad \text{(III-2)}$$

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

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

$$\varphi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} U_{\vec{k}}^n \rightarrow (\vec{r}) \quad \text{(III-3)}$$

Avec :

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

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

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

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

$$U_{\vec{k}}^n = \Omega^{1/2} \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}}^{n,k} e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (\text{III-4})$$

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

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

$$\varphi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \Omega^{1/2} \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} \quad (\text{III-5})$$

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

L'une des propriétés du théorème de Bloch est de transformer le problème consistant à résoudre un nombre infini d'équation mono-électronique en celui de la résolution d'un nombre infini d'équation mono-électronique pour un nombre infini de points k dans un volume fini (zone de Brillouin), afin de réaliser une interpolation optimale des méthodes permettant de réaliser l'échantillonnage discret de l'espace des points k ont été développées (c'est-à-dire échantillonnage de type Monkhorst dans le code VASP [8]).

III.2.1 La méthode onde planes:

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

$$\varphi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \Omega^{1/2} \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} \quad \text{pour } n=1,2,\dots,N_e \quad (\text{III-6})$$

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

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

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

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k} + \vec{K}| < E_{cut} \quad (\text{III-7})$$

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

$$N_{pw} = N_k \times \frac{1}{2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (\text{III-8})$$

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

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

III.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW):

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [15, 16, 17]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

III.3.1 La méthode APW:

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [15], il introduisait en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham, dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

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

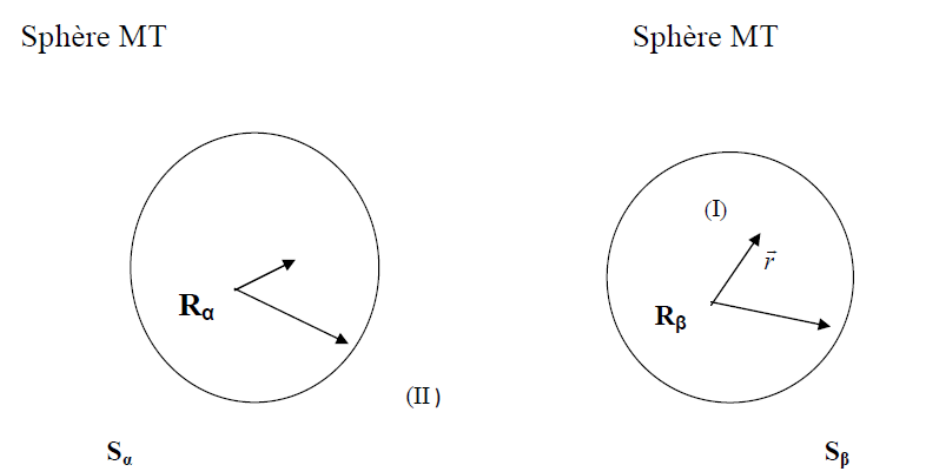


Figure (III.3) : Partition de l'espace selon la méthode APW.

(I) : Zone « Muffin-tin », (II) : Zone interstitielle. [15]

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

$$\phi_{\vec{k}} = \begin{cases} \varphi_I = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & \text{pour } r > R_\alpha \text{ (i.e } \vec{r} \in II) \\ \varphi_S = \sum_{l,m} A_{l,m}^\alpha U_l^\alpha(r, E) Y_{l,m}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \text{ (i.e } \vec{r} \in I) \end{cases} \quad (\text{III-9})$$

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

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

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r U_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (\text{III-10})$$

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

Les fonctions radiales définies par l'équation (III-10) sont orthogonales à tout état propre du cœur [14]. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{III-11})$$

où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 , le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (III-11) et en l'intégrant par parties, Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant, pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients $C_{\vec{K}}$ des ondes planes existantes

dans les régions interstitielles, ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm}^{\alpha} = \frac{A_l^2}{\Omega^{1/2} U_l(R_{\alpha})} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} J_l(|\vec{k} + \vec{K}| R_{\alpha}) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{K}) \quad (\text{III-12})$$

De ce fait, les coefficients A_{lm}^{α} sont complètement déterminés par les coefficients $C_{\vec{K}}$ et les mêmes paramètres E_l qui constituent les coefficients variationnels dans cette méthode APW, les fonctions individuelles, étiquetées par $C_{\vec{K}}$ deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs), ce sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie qui doit être égale à celle de la bande d'indice $C_{\vec{K}}$, ce qui implique les bandes d'énergies (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie, la méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l^{\alpha}(R_{\alpha})$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (III-12), en effet, suivant la valeur de paramètre E_l la valeur de $U_l^{\alpha}(R_{\alpha})$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonction radiales par rapport aux fonctions des ondes planes, pour résoudre ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [18] et par Andersen [14], la modification est effectuée de la manière suivante : les fonctions d'onde à l'intérieur des sphères sont écrite sous la forme d'une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leur dérivées par rapport à l'énergie $U_l(r)$ ce qui donne la naissance de la méthode FP-LAPW.

III.3.2 Principe de la méthode LAPW:

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base et leurs dérivées sont continues par adaptation à la fonction radiale et sa dérivée, avec la fixation du paramètre E_l , ce choix résous les problèmes rencontrés dans la méthode APW, car le problème était que

les doivent être construits à l'énergie propre de l'état propre recherché, il serait utile de récupérer parmi les quantités connues, c'est exactement ce que la méthode d'onde plane linéarisé augmentée permet de faire. Les fonctions $U_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $U_l(r)$. $Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) + E_l\right) rU = rU_l(r) \quad \text{(III-13)}$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & \text{pour } r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{(III-14)}$$

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

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

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - E_l)U_l(E, r) + o((E - E_l))^2 \quad \text{(III-15)}$$

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT, mais, avec cette procédure, les calculs perdent leur précision par rapport à la méthode APW, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$.

Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie, lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW, Takeda et Kubler [19] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées.

III.3.3 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l):

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

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [14], dans la plupart des matériaux, il suç t

de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes, ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [20, 14] et les métaux de transition [21, 22], c'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur, pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

III.3.4 La méthode LAPW + LO:

Le développement de la méthode LAPW consiste à utiliser deux fenêtres d'énergie et à résoudre séparément les équations séculaires associées, cependant, il existe un risque de rencontrer des problèmes d'orthogonalité entre les fonctions propres des deux fenêtres., pour résoudre ce problème une nouvelle méthode a été proposée par Singh [23], nommée la méthode des ondes planes augmentées en ajoutant les orbitales locales notées « LO », le principe de cette méthode est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie, elle peut constituer une limitation importante pour le traitement des états de valence de faible énergie, autrement dite les états de semi-cœur. Singh a donné les « LO » sous forme d'une combinaison linéaire d'une fonction radiale et leur dérivée par rapport l'énergie.

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & \text{pour } r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-16})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} . Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents), ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction, cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la

méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

III.3.5 La méthode APW + LO:

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base, cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW +LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW +LO acquièrent toutes deux une limitation importante. Sjusted, Nordstrom et Singh [24] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

Cette méthode est appelée « APW + lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+ LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW, elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres, mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales, une base « APW + lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \Omega^{1/2} \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & \text{pour } r > R_{\alpha} \\ \sum_{l,m} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_{\alpha} \end{cases} \quad \text{(III-17)}$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & \text{pour } r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-18})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW + lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l , en général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [25].

III.4 Le concept de la méthode FP-LAPW:

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves (FP - LAPW)) [26] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge, ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles, ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential » .

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{\vec{K}} V_{\vec{K}} e^{i\vec{K}r} & \text{pour } r > R_\alpha \\ \sum_{l,m} V_{lm} Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-19})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \Omega^{1/2} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}} & \text{pour } r > R_{\alpha} \\ \sum_{l,m} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III-20})$$

III.5 La structure du calcul:

Les simulations numériques permettent aujourd'hui de connaître les propriétés structurales et électroniques de la matière étudiée, parmi ces méthodes ab initio on a la méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui a utilisé pour calculer les structures électroniques, cette méthode est introduite dans le code wien2k qui est développé par Blaha et ces collaborations [27].

Les différentes étapes de ce programme sont montrées dans la Figure (III.4), le calcul se fait en trois étapes :

III.5.1 L'initialisation:

- La création du fichier case.structe qui contient le paramètre de réseau, les rayons muffin-tin et la structure cristalline.
- *NN* : Calcul de la distance entre les plus proches voisins jusqu'à une distance indiquée pour vérifier le non chevauchement des sphères muffin-tin.
- *LSTART* : pour le choix du potentiel d'échange et de corrélation.
- *SYMMETRY* : génération et vérification des opérations de symétrie spatiale.
- *KGEN* : génère des points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin.
- *DSTART* : calcul de la densité de charge du cristal par la superposition des densités atomiques.

III.5.2 Le cycle auto cohérent (SCF) :

Les étapes de l'initialisation sont établies pour la préparation du cycle auto cohérent (SCF), qui se fait avec un script des programmes comme suit :

- *LAPW0* : calcule le potentiel à partir de la densité calculée par LSTART.
- *LAPW1* : calcule les valeurs et les vecteurs propres.
- *LAPW2* : calcule la densité de charge de valence.
- *LCORE* : calcule les états du cœur.

III.5.3 Le calcul des propriétés :

- Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes suivants :
- *OPTIMIZE* : ce programme détermine l'énergie totale en fonction du volume pour trouver le paramètre de réseau et le module de compressibilité.
- *LAPW5* : ce programme génère la densité de charge.
- *TETRA* : ce programme détermine la densité d'état totale et partielle.
- *SPAGHETTI* : ce programme calcule la structure de bandes.
- *OPTIC* : calcule les propriétés optiques.

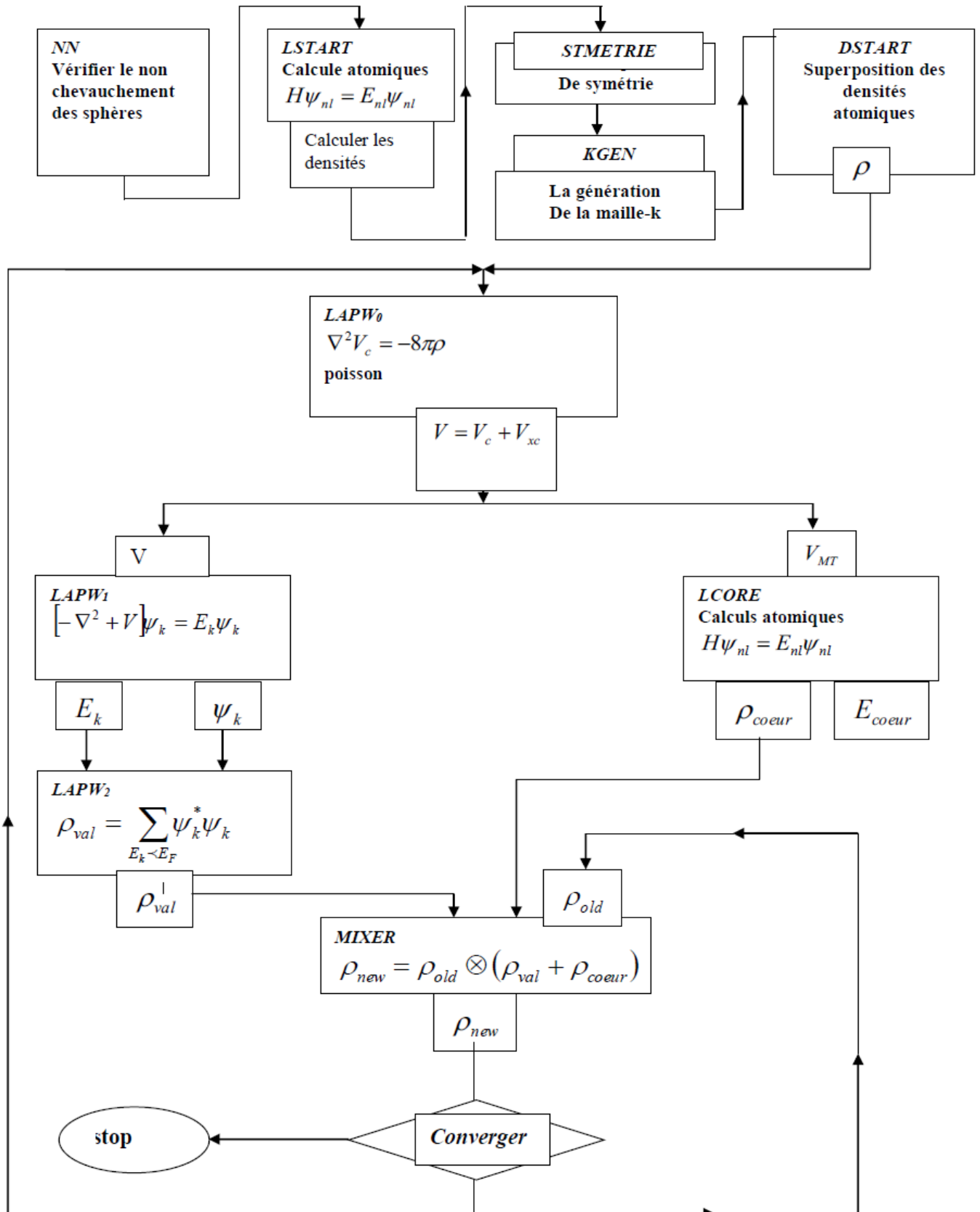


Figure (III.4): Les programmes du calcul auto-cohérent du code de code Wien2K.[27]



RÉFÉRENCES:

- [1] A. LAIO, S. BERNARD, G.L. CHIAROTTI, S. SCANDOLO et E. TOSATTI : Physics of iron at earth's core conditions. *Science*, 287:1027, 2000.
- [2] F.HUASHENG, B. JIANG et L. LEMIN: An efficient method for constructing nonorthogonal localized molecular orbitals. *Journal of Chemical Physics*, 120(20):9458, 2004..
- [3] J.G. CLEROUIN, E.L. POLLOCK et G. ZÉRAH: Thomas-fermi molecular dynamics. *Physical Review A*, 46(8):5130, 1992.
- [4] Y. LAUDERNET, J.G. CLEROUIN et S. MAZEVET: ab initio simulations of the electrical and optical properties of shock compressed SiO_2 . *Physical Review B*, 2004.
- [5] Zhigang WU, R.E. COHEN et D.J. SINGH: Comparing the weighted density approximation with the lda and gga for ground-state properties of ferroelectric perovskites. *Physical Review B*, 70:104112, 2004.
- [6] J.P. CROCOMBETTE, F. JOLLET, L. THIEN NGA et T. PETIT: Plane wave pseudopotential study of point defects in uranium dioxide. *Physical Review B*, 64:104107, 2001.
- [7] Y. Berrichi: Etude des phases MAX de type M_2PbC avec ($M= Ti, Zr$ et Hf), 2014.
- [8] F. Bloch, *Z. Phys.* 52, 555(1928).
- [9] J.C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [10] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940).
- [11] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [12] J. Koringa, *Physica* 13, 392 (1947).
- [13] F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* 124, 1786 (1961).
- [14] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [15] J.C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, 35 (1964).

- [16] T.L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method » , Benjamin, New York (1967).
- [17] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [18] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [19] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [20] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [21] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [22] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [23] Siostedt, Nordstrom et D.J.Singh, Solid State Commun., 114, 15 (2000).
- [24] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [25] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134 (2001).
- [26] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [27] P. Blaha , K. Schwarz, J. Luitz, WIEN97, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 1999.

Chapitre IV

Résultats
et discussions

IV.1 Détails de calcul:

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

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

L'approximation quantique utilisée dans notre étude est approximations de la densité locale (LDA).

Nous avons divisé ce chapitre en trois parties: Les propriétés structurales, électroniques et élastiques des trois phases MAX Mo₂GeC, Mo₃GeC₂, et Mo₄GeC₃.

Les configurations électroniques des phases MAX étudié sont: Mo ((Kr) 4d⁵5S¹), Ge ((Ar) 3d¹⁰4S²4P²), et C ((He) 2S²2P²).

Dans nos calculs, nous avons traité les états Mo (Ar), Ge (Kr), et C (He) comme étant des états de cœur, et les états Mo (4d⁵5S¹), Ge (3d¹⁰4S²4P²), et C (2S²2P²) comme étant des états de valence. La densité de charge a été expansée de Fourier et tronquée à $G_{\max}=12$ (Ryd)^{1/2}. L'intégration k sur la zone de Brillouin a été effectuée, en utilisant le schéma de Monkhorst et Pack [6] ; La convergence est achevée en utilisant les valeurs représentées dans le tableau IV.1 qui contient les rayons muffin-tin RMT, les configurations électronique, l'énergie de séparation, et $R_{MT} \times K_{\max}$, G_{\max} pour la région interstitielle. En utilisant les paramètre mentionnés ci-dessus, les itérations auto-cohérentes limitent la convergence jusqu'à 0,0001 Ry a été atteint.

Tableau (IV.1): Détails de calculs.

$R_{MT} \times K_{max}$	G_{max}	Configuration électronique	R_{MT}	K point	L'énergie de séparation
9	12 pour LDA	Mo: [Kr] 4d ⁵ 5S ¹ Ge:[Ar] 3d ¹⁰ 4S ² 4P ² C: [He] 2S ² 2P ²	Mo:1,9 Ge: 2,2 C: 1,6	n=1: 120 (19x19x4) n=2: 96 (21x21x3) n=3: 88 (20x20x2)	-6 Ry

IV.2 Propriétés structurales:

IV.2.1 Equation d'état :

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

Ces propriétés ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan [7] :

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

Avec E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement: l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre. Le module de compression est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation

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

et

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

Les Figures (IV.1), (IV.2), (IV.3) présentent l'énergie totale en fonction du volume et c/a des trois phases $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ ($n=1,2,\text{et }3$), Nous avons tracé l'évolution de l'énergie totale en fonction du volume suivant l'équation (IV.1), l'ensemble des points sont effectués par l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA) [3]. D'après nos calculs pour les phases Mo_3GeC_2 , et Mo_4GeC_3 , on peut voir que le polymorphe β des deux matériaux est plus stable.

Le tableau IV.2 présente les positions de coordination pour différents atomes pour tout les polymorphes. Nous voyons que nos résultats obtenus sont en accord raisonnable avec les données théoriques disponibles pour Mo_2GeC [8]. Pour Mo_3GeC_2 , et Mo_4GeC_3 , en raison de l'absence de résultats théoriques rapportés dans la littérature, notre calcul doit être considéré comme la première prédiction.

Les résultats concernant la stabilité de ces matériaux Mo_2GeC , Mo_3GeC_2 , et Mo_4GeC_3 , (Les paramètres de maille, les modules de compressibilités et leurs dérivées et énergie de formation, optimisés avec la LDA) sont regroupés dans le tableau IV.3 .

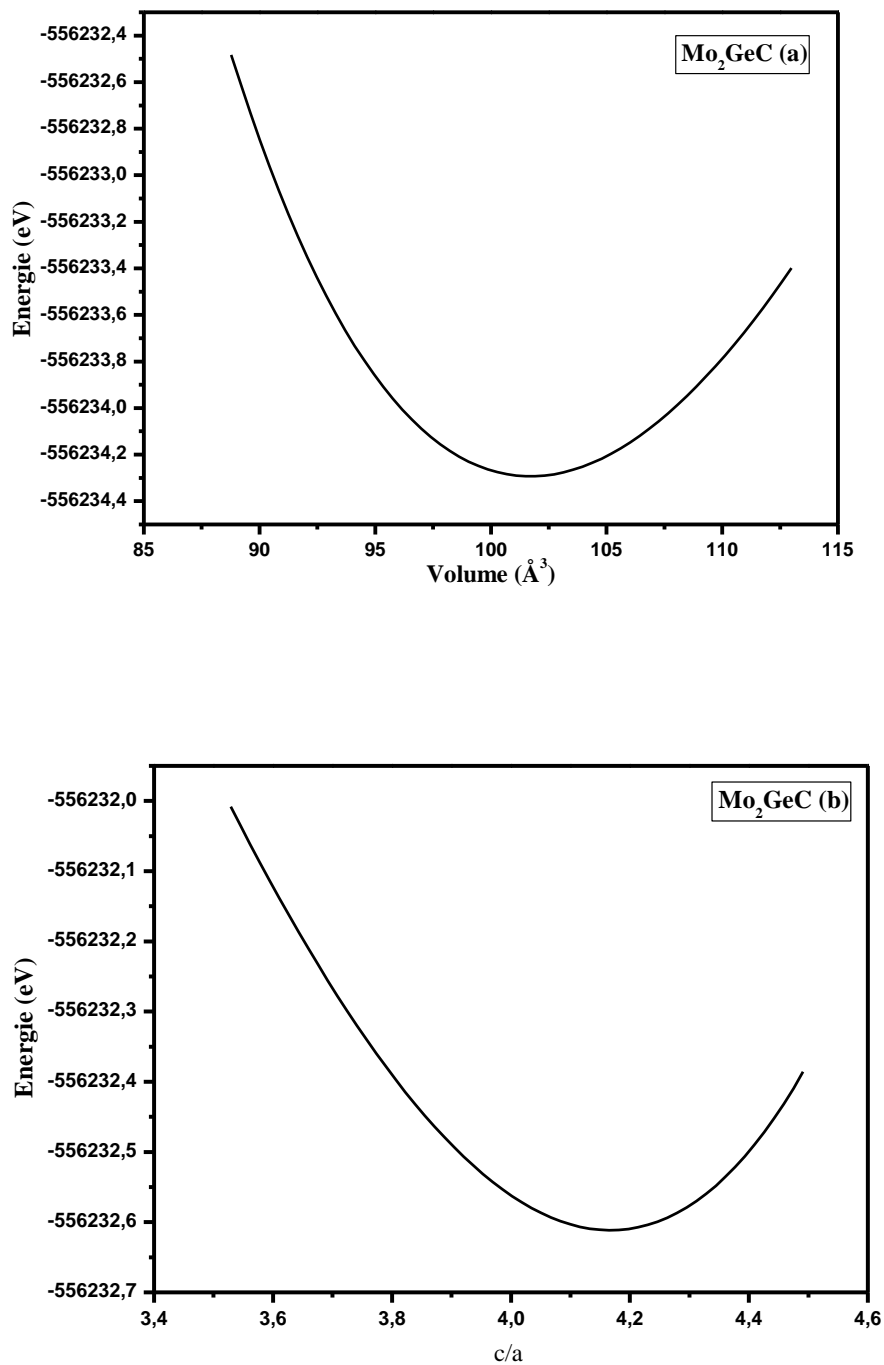


Figure (IV.1) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume (a) Mo₂GeC et (b) Mo₂GeC en fonction du c/a en utilisant LDA.

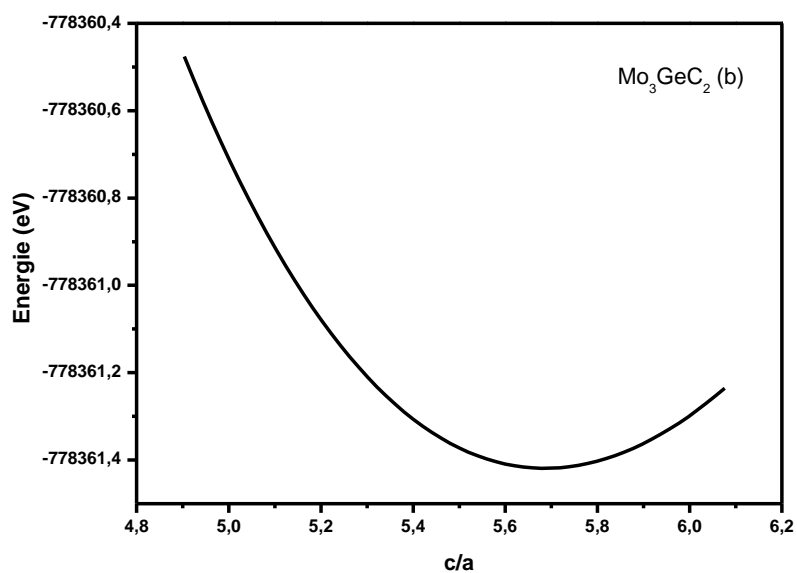
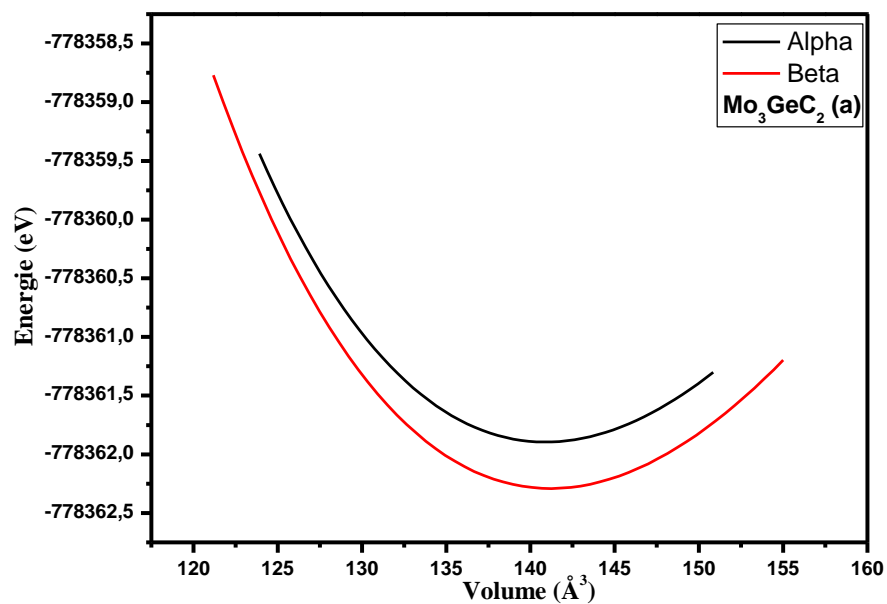


Figure (IV.2) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume (a) $\alpha\text{-Mo}_3\text{GeC}_2$ et $\beta\text{-Mo}_3\text{GeC}_2$ et (b) Mo_3GeC_2 en fonction du c/a en utilisant LDA .

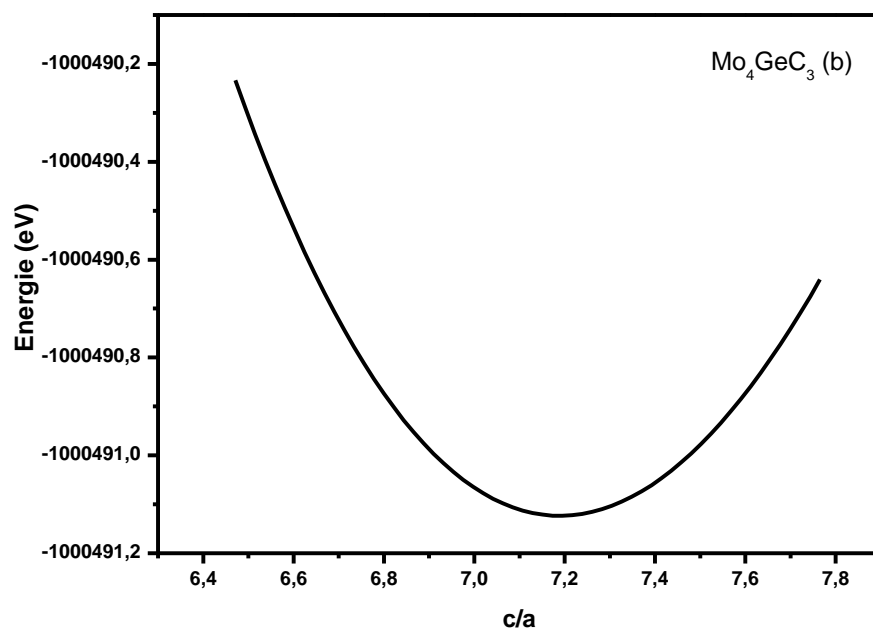
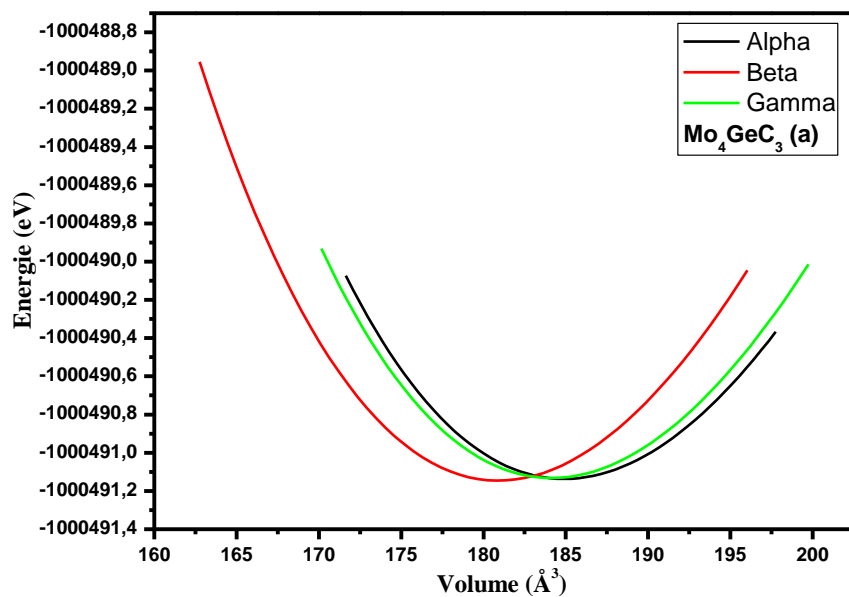


Figure (IV.3) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume (a) α - Mo_4GeC_3 , β - Mo_4GeC_3 , et γ - Mo_4GeC_3 et (b) Mo_4GeC_3 en fonction du c/a en utilisant LDA .

M ₂ AX	M	4f	2/3	1/3	Z _M	Z _M =0.0933 ^a
	A	2d	1/3	2/3	3/4	Z _M =0.0918 ^b
	X	2a	0	0	0	
α-M ₃ AX ₂	M I	4f	1/3	2/3	Z _M	Z _M =0.643 ^a
	M II	2a	0	0	0	
	A	2b	0	0	1/4	
	X	4f	2/3	1/3	Z _A	Z _A =0.574 ^a
β-M ₃ AX ₂	M I	4f	1/3	2/3	Z _M	Z _M =0.643 ^a
	M II	2a	0	0	0	
	A	2d	1/3	2/3	1/4	
	X	4f	2/3	1/3	Z _A	Z _A =0.574 ^a
α-M ₄ AX ₃	M I	4e	0	0	Z _{MI}	Z _M =0.558 ^a
	M II	4f	1/3	2/3	Z _{MII}	Z _M =0.657 ^a
	A	2c	1/3	2/3	1/4	
	X I	2a	0	0	0	
	X II	4f	2/3	1/3	Z _{XII}	Z _A =0.612 ^a
β-M ₄ AX ₃	M I	4e	1/3	2/3	Z _{MI}	Z _M =0.544 ^a
	M II	4f	2/3	1/3	Z _{MII}	Z _M =0.651 ^a
	A	2c	1/3	2/3	1/4	
	X I	2a	0	0	0	
	X II	4f	2/3	1/3	Z _{XII}	Z _A =0.605 ^a
γ-M ₄ AX ₃	M I	4e	0	0	Z _{MI}	Z _M =0.558 ^a
	M II	4f	1/3	2/3	Z _{MII}	Z _M =0.657 ^a
	A	2c	2/3	1/3	1/4	
	X I	2a	0	0	0	
	X II	4f	2/3	1/3	Z _{XII}	Z _A =0.612 ^a

Tableau (IV.2): Des coordonnées des polymorphes actuellement connus des phases M_{n+1}AX_n pour (n=1,2,et 3) (a : Nos calculs, b : LDA [8]).

		c/a (Å)	a (Å)	c (Å)	B (GPa)	B'	E _{for} (eV/atom)
Mo₂GeC		4.168	3.043	12.683	276.589	4.24	-8.46
LDA [7]			3.121	12.332	225		
GGA[7]			3.148	12.625	210		
Mo ₃ GeC ₂	Alpha	5.686	3.059	17.391	305.463	4.23	
	Beta	5.744	3.050	17.519	306.442	4.30	-8.73
Mo ₄ GeC ₃	Alpha	7.189	3.097	22.264	311.704	4.37	
	Beta	7.903	2.979	23.541	319.692	4.23	-8.95
	Gamma	7.199	3.091	22.253	313.124	4.41	

Tableau (IV.3) : Paramètres du réseau d'équilibre (a, c), module de compressibilité B (G.Pa) et la première dérivée (B'), et énergie de formation pour Mo₂GeC, Mo₃GeC₂, et Mo₄GeC₃.

D'abord les phases MAX ont une structure hexagonale décrite par trois paramètres a , c et le paramètre interne z_M . Le paramètre interne libre noté z_M , il définit la distance entre l'élément M ($M=Mo$) et le plan des atomes X ($X=C$) (voir la Figure (IV.4)), sa formule donne comme suit $z_M = z_M/c$, dans le cas idéal z_M égal 0.083.

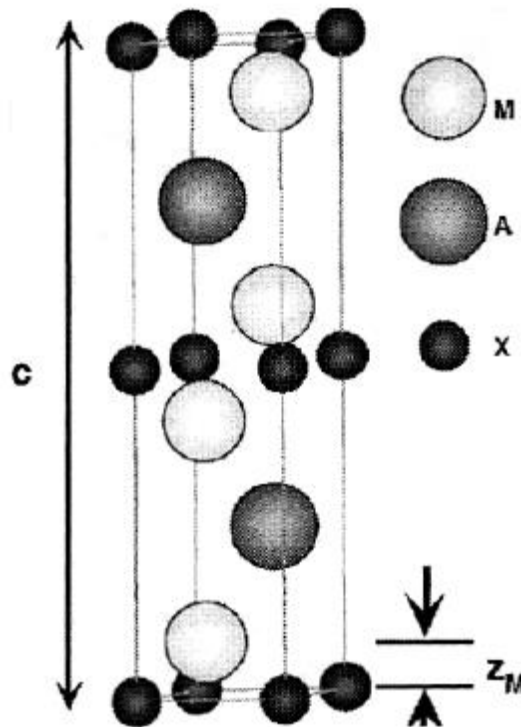


Figure (IV.4): Le paramètre interne z_M [9]:

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

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

En premier lieu, nous avons d'abord minimisé les paramètres internes libres z_M en prenant des paramètres de mailles aléatoires pour commencer nos calculs parce qu'il n'y a aucune indication au sujet de ces derniers. Nous avons donc exécuté des optimisations structurales détaillées en réduisant au minimum toutes les énergies.

on a trouvé une seule forme et ceci pour $n=1$, deux polymorphes pour $n=2$ (α et β), et trois polymorphes pour $n=3$ (α , β , et γ).

Nos calculs des modules de compressibilités B_0 ; 276.589 GPa pour Mo_2GeC , 305.463 GPa pour $\alpha\text{-Mo}_3\text{GeC}_2$, 306.442 GPa pour $\beta\text{-Mo}_3\text{GeC}_2$ et 311.704 GPa pour $\alpha\text{-Mo}_4\text{GeC}_3$, 319.692 GPa pour $\beta\text{-Mo}_4\text{GeC}_3$, 313.124 GPa pour $\gamma\text{-Mo}_4\text{GeC}_3$, les résultats indiquent que on augmentant le nombre n alors la phase devienne plus dure para port l'autre.

IV.2.2 L'énergies de formation:

Pour étudier les stabilités relatives des phases hexagonales, il est nécessaire de calculer l'énergie de formation (E_{Form}) par atome en utilisant l'équation (IV-4) [10]

$$E_{\text{for}}^{\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n} = \frac{E_{\text{total}}^{\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n} - xE_{\text{solid}}^{\text{Mo}} - yE_{\text{solid}}^{\text{Ge}} - zE_{\text{solid}}^{\text{C}}}{x + y + z} \quad \text{pour } n=1, 2, \text{ et } 3 \quad (\text{IV-4})$$

Où x , y et z indiquent un nombre d'atomes dans une cellule unitaire de Mo, Ge et C respectivement.

On a ($x = 4$, $y = 2$ et $z = 2$) pour $n = 1$, ($x = 6$, $y = 2$ et $z = 4$) pour $n = 2$, et ($x = 8$, $y = 2$ et $z = 6$) pour $n = 3$. $E_{\text{total}}^{\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n}$, $E_{\text{solid}}^{\text{Mo}}$, $E_{\text{solid}}^{\text{Ge}}$ et $E_{\text{solid}}^{\text{C}}$ represent les valeurs d'énergie totale des phases $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$, et Mo, Ge et C atoms solides à leurs état stable, respectivement .

Nos résultats de calcul pour énergie de formation, est représenter dans le tableau IV.3. Nos calculs montrent que énergie de formation est -8.46 ev/atome, -8.73 ev/atome, et -8.95 ev/atome respectivement pour Mo_2GeC , $\beta\text{-Mo}_3\text{GeC}_2$, et $\beta\text{-Mo}_4\text{GeC}_3$. A partir de ces résultats, on peut voir que toutes les valeurs sont négatives, ce qui implique que les phases $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$, pour la thermodynamique, sont énergétiquement favorable et ces structures peuvent être formées expérimentalement par synthèse chimique.

IV.3 Les propriétés électroniques:

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'il nous informe à propos de la conductivité électronique et thermique, ils permettent également d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau; ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charges.

IV.3.1 Structure de band:

Figure (IV.5) présente les structures de bandes des phases étudiées, calculées à partir des valeurs optimales, en utilisant l'approximation LDA. En remarquant bien le chevauchement des bandes de valences et de conduction au niveau de Fermi et l'absence d'une bande interdite ce qui indique clairement le caractère métallique. Les bandes de valence sont décalées vers les bandes de conduction pour ces composés.

Les trois matériaux sont caractérisés par l'existence des pseudo gaps, nous croyons que la présence de ces pseudo gaps contribuait à la stabilité de ces phases. De plus, on peut voir sur la même figure, un fort comportement anisotrope avec une moindre dispersion d'énergie le long de l'axe C, montrant que leur conductivité électrique est anisotrope et inférieure le long de l'axe C par rapport à celle à l'intérieur de leurs plans basaux.

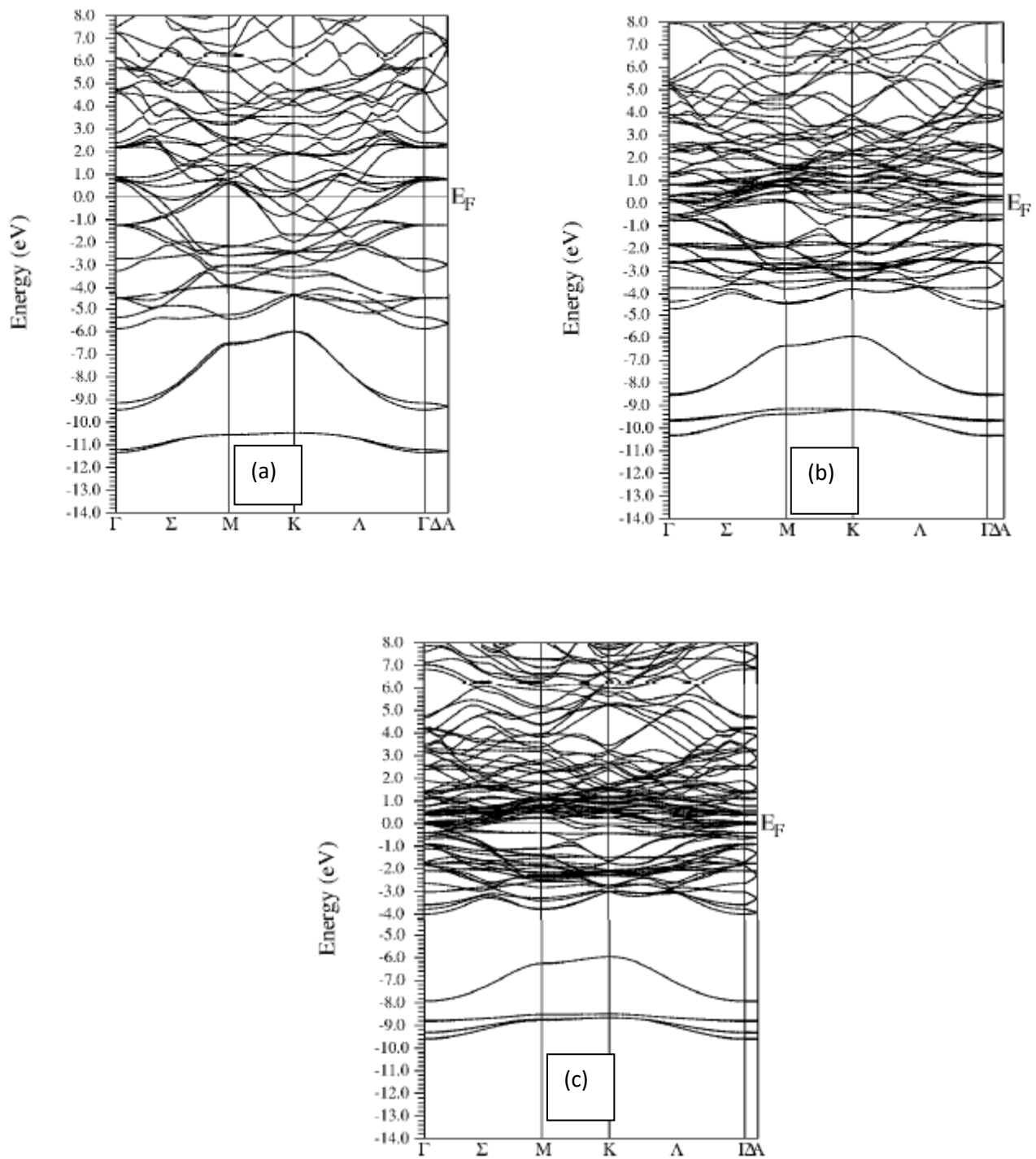


Figure (IV.5): les structures de bandes des phases (a) Mo_2GeC , (b) Mo_3GeC_2 , et (c) Mo_4GeC_3 .

IV.3.2 La densité d'états:

Les densités d'états (DOS) totales (DOST) et partielles (DOSP) projetées, entre -15 et 10 eV calculés par la LDA sont illustrées respectivement dans les Figures (IV.6), (IV.7a), (IV.7b) et (IV.7c), le niveau de Fermi est pris comme l'origine des énergies. L'analyse des figures de la densité totale et partielle du Mo_2GeC , $\beta\text{-Mo}_3\text{GeC}_2$, et $\beta\text{-Mo}_4\text{GeC}_3$ indique une densité non nulle au niveau de Fermi et l'absence de la bande interdite E_g ce qui nous permet de déduire que ces matériaux ont une nature métallique, les valeurs de DOS pour les phases Mo_2GeC , $\beta\text{-Mo}_3\text{GeC}_2$, et $\beta\text{-Mo}_4\text{GeC}_3$ sont de 3.54 états/eV/unité, de 7.56 états/eV/unité et de 14.44 état/eV/unité, ce qui reflète la différence pour $n=1, 2$ et 3 et, en conséquence, leurs conductivité se trouvent dans l'ordre: $\beta\text{-Mo}_4\text{GeC}_3 > \beta\text{-Mo}_3\text{GeC}_2 > \text{Mo}_2\text{GeC}$.

Il est en outre noté de l'analyse des tracés TDOS et PDOS que la contribution principale est des électrons Mo-4d au DOS à E_F et ces électrons dominent les propriétés de conduction. Les états Ge-4 et C-2 contribuent également sensiblement, mais leur contribution est inférieure à celle du Mo-4d. Néanmoins, dans l'ensemble, les états énergétiques se situent dans une fourchette de -15.

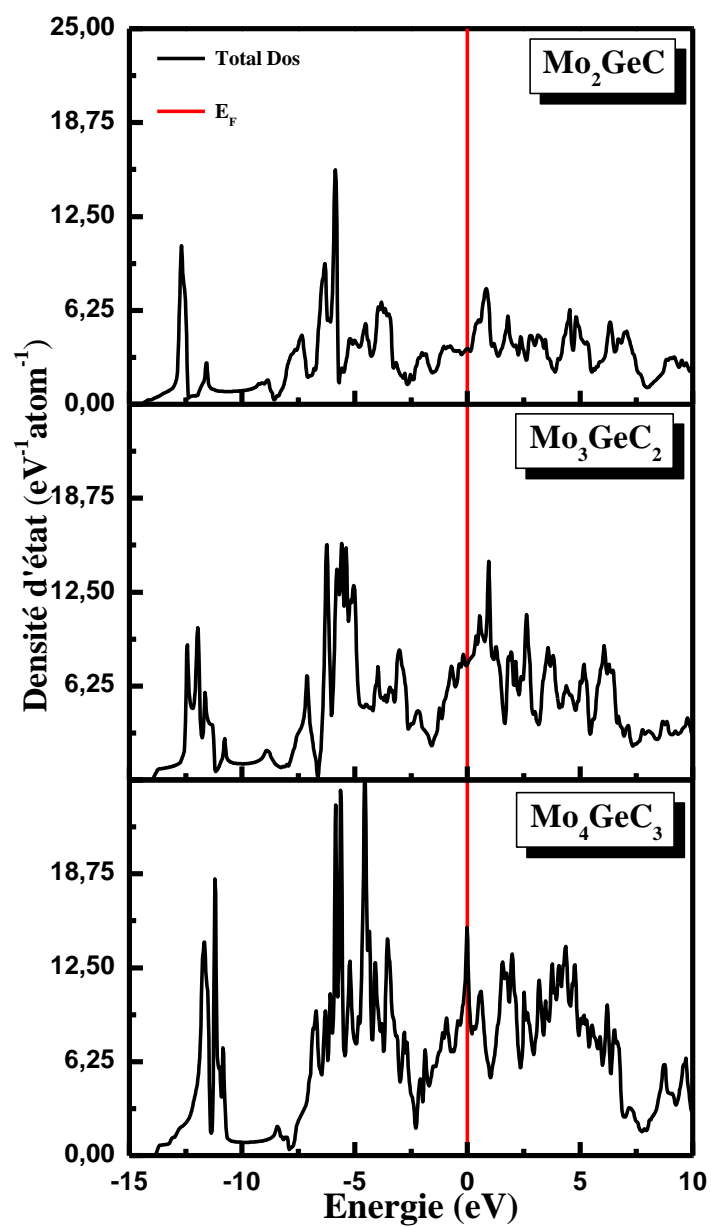


Figure (IV.6) : Les densités d'états totales de Mo_2GeC , Mo_3GeC_2 , et Mo_4GeC_3 .

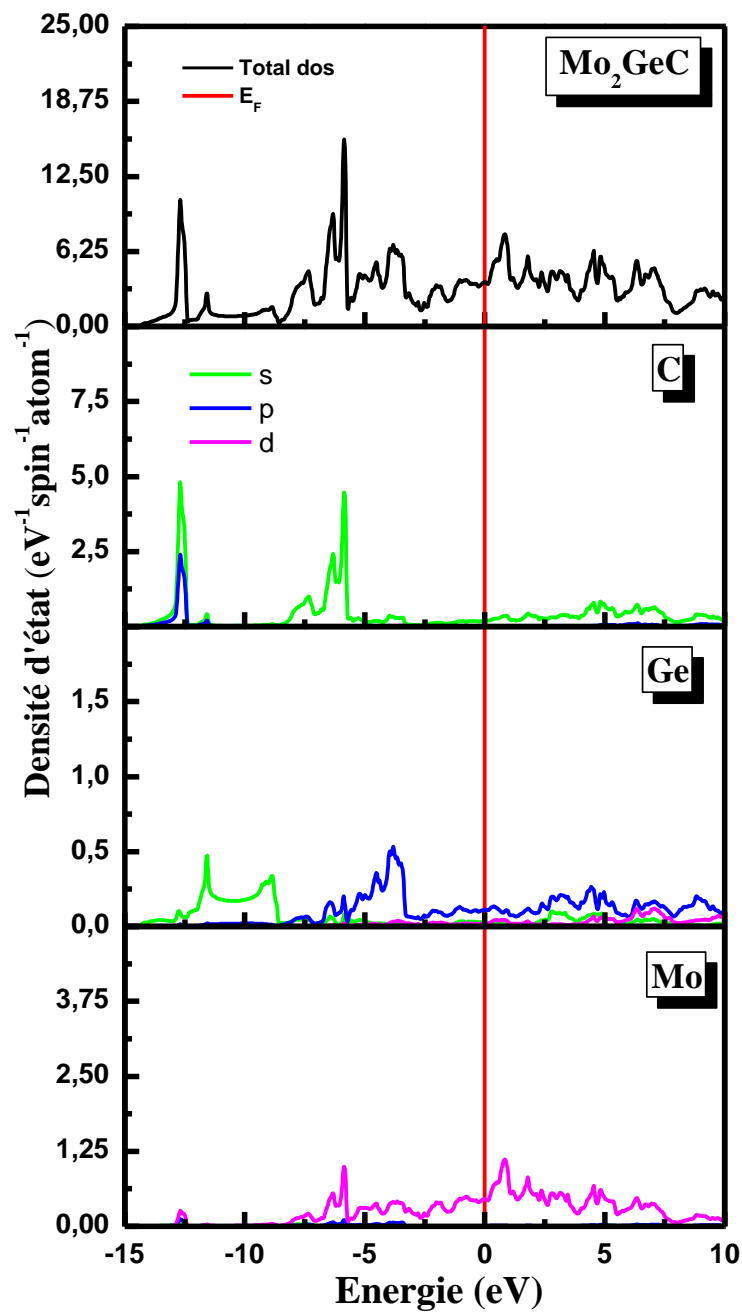


Figure (IV.7a) : Les densités d'états totales et partielles de Mo_2GeC .

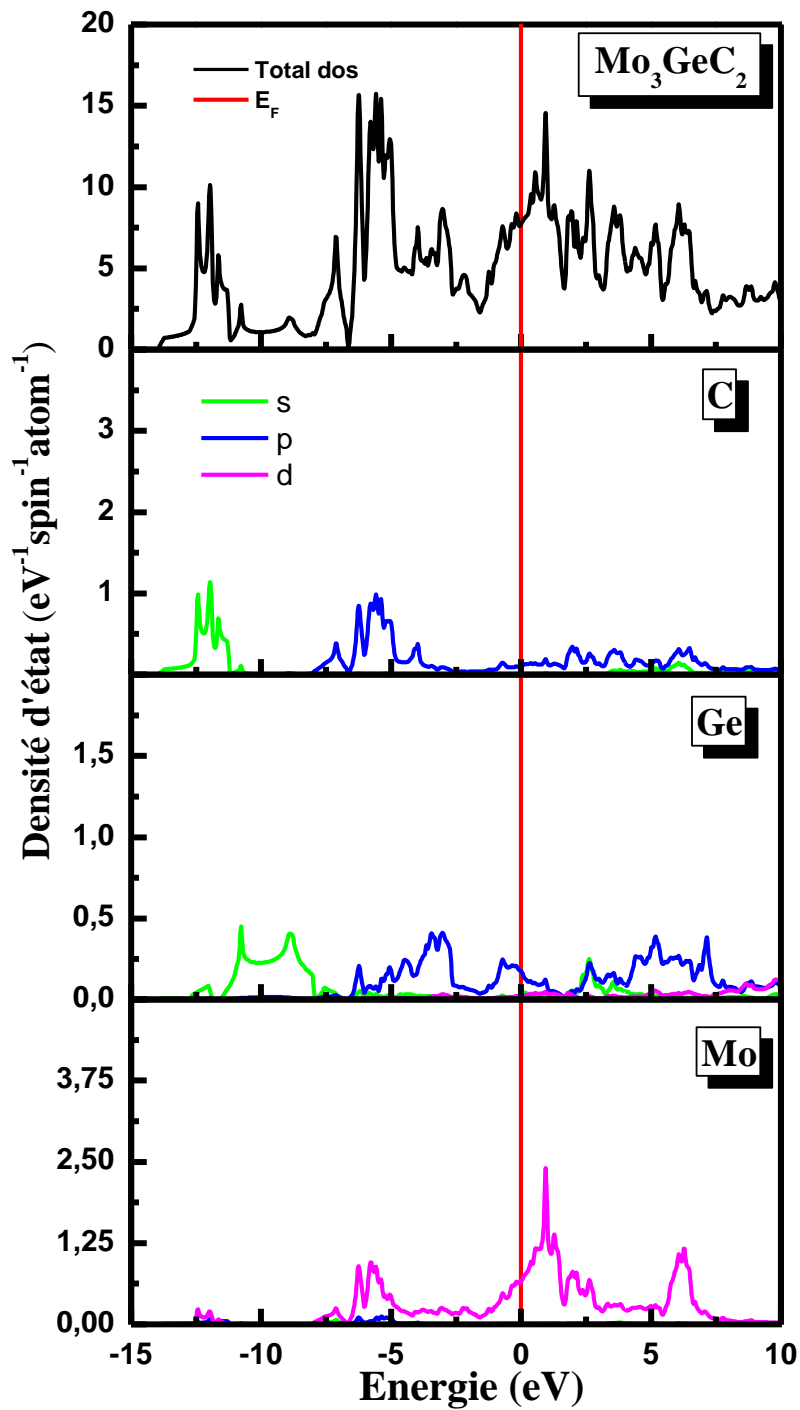


Figure (IV.7b) : Les densités d'états totales et partielles de Mo_3GeC_2 .

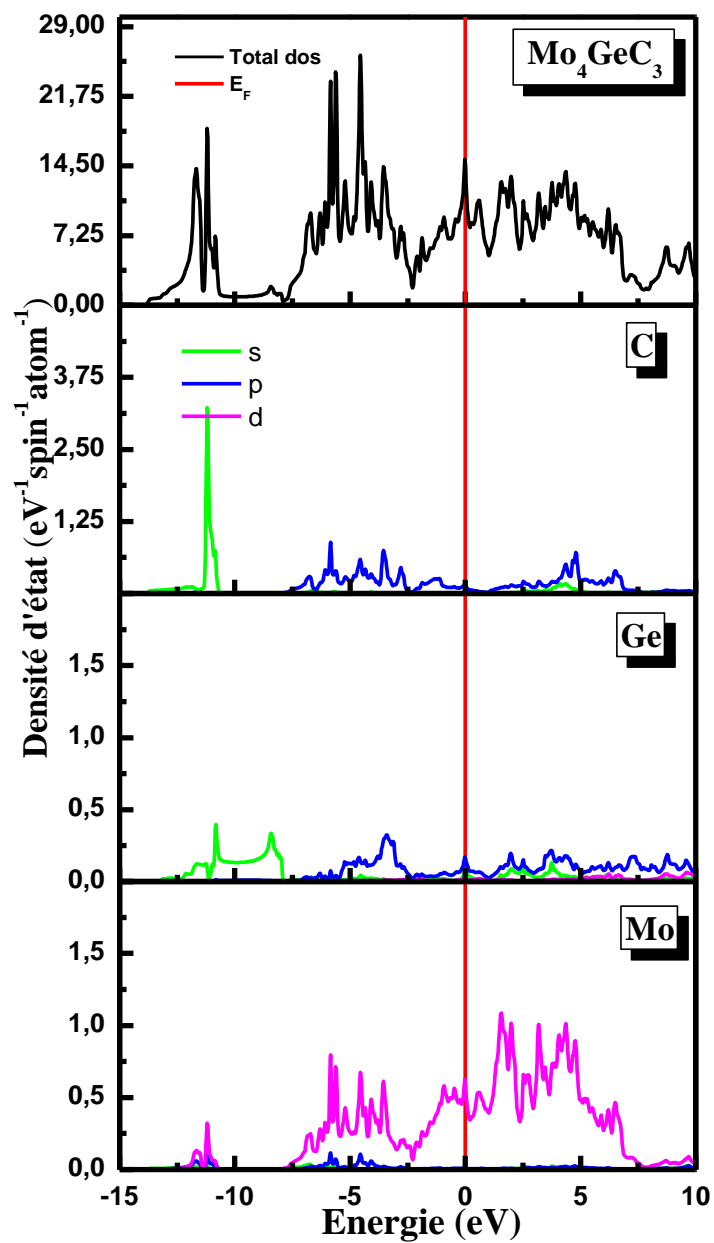


Figure (IV.7c) : Les densités d'états totales et partielles de Mo_4GeC_3 .

IV.4 Propriétés élastiques et mécaniques:

Les constantes élastiques sont des grandeurs macroscopiques reliant dans les solides homogènes, les contraintes aux déformations [11], le calcul des constantes élastiques permettront d'examiner la stabilité mécanique de l'état fondamental proposée par la méthode FP-LAPW.

Nous avons utilisé la méthode développée par Morteza Jamal [12], intégrée au code Wien2K comme package IRelst.

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

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

$$dE = \sigma_{ij} d\delta_{ij} \quad (\text{IV-5})$$

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

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

$$C_{ijkl} = \frac{\partial^2 E}{\partial \delta_{ij} \partial \delta_{kl}} \quad (\text{IV-6})$$

Avec

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \delta_{kl} \quad (\text{IV-7})$$

Selon Wallace [13], l'énergie interne d'un solide sous contrainte infinitésimale est:

$$E(V, 0) = E(V_0, 0) + V_0 \sum_{ij}^3 (\sigma_{ij})_0 \delta_{ij} + \frac{V_0}{2} \sum C_{ijkl} \delta_{ij} \delta_{kl} + \dots \quad (\text{IV-8})$$

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

En raison des symétries des tenseurs de déformation et de contrainte, ces tenseurs de rang 2 (3x3) peuvent être réduits en tenseurs de rang 1 (6x1) (c'est-à-dire des vecteurs-colonne), de même, le tenseur de raideur de rang 4(3x3x3) peut être en un tenseur de rang 2(6x6), l'expression (IV-7) se simplifie alors à: [14]

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{1111} & c_{1122} & c_{1133} & c_{1123} & c_{1131} & c_{1112} \\ c_{2211} & c_{2222} & c_{2233} & c_{2223} & c_{2231} & c_{2212} \\ c_{3311} & c_{3322} & c_{3333} & c_{3323} & c_{3331} & c_{3312} \\ c_{2311} & c_{2322} & c_{2333} & c_{2323} & c_{2331} & c_{2312} \\ c_{3111} & c_{3122} & c_{3133} & c_{3123} & c_{3131} & c_{3112} \\ c_{1211} & c_{1222} & c_{1233} & c_{1223} & c_{1231} & c_{1212} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta_{11} \\ \delta_{22} \\ \delta_{33} \\ 2\delta_{23} \\ 2\delta_{31} \\ 2\delta_{12} \end{bmatrix} \quad (\text{IV-9})$$

Enfin, comme il est d'usage dans la littérature, nous utilisons la notation de Voigt qui convertit les 2-uplets i, j en un 1-uplet k : $11 = 1$, $22 = 2$, $33 = 3$, $23 = 4$, $31 = 5$ et $12 = 6$. L'équation (IV-6) devient: [9]

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta_1 \\ \delta_2 \\ \delta_3 \\ 2\delta_4 \\ 2\delta_5 \\ 2\delta_6 \end{bmatrix} \quad (\text{IV-10})$$

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

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{55} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{IV-11})$$

L'expression de l'énergie interne (l'équation (IV-6)) se résume à :

$$E(V) = M_0 + M_1 \delta_i + M_2 \delta_i^2 + \dots \quad (\text{IV-12})$$

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

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

Où

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

et

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

Équation (IV-12) implique que les coefficients M_0 , M_1 et M_3 sont nuls. En réalité, ces coefficients n'atteignent pas zéro dans les calculs, mais approché au cas des petites déformations. Par conséquent, les petites contraintes élastiques i , $i = 1- 6$, peuvent être appliquées sur la maille primitive.

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

Le tableau IV.4 décrit Les matrices de déformation et les relations élastiques de rigidités pour un hexagonal.

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

Tableau (IV.4) : Les matrices de déformation et les relations élastiques de rigidités pour hexagonal [15].

Les résultats pour les cinq constantes élastiques indépendantes (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , et $C_{44} = C_{55}$) du $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ ($n=1, 2$, et 3) dans leur géométrie hexagonale sont présentés dans le tableau (IV.5).

Comme on peut le voir à partir du tableau (IV.5), les valeurs calculées de C_{ij} pour toute les phases étudiées sont positives. De plus, les critères standard de stabilité mécanique $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $(C_{11} - C_{12}) > 0$ et $(C_{11} - C_{12}) C_{33} > 2C_{13}^2$ [16] se révèlent également satisfaits, montrant que les phases étudiées du $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ ($n=1, 2$, et 3) sont mécaniquement stables.

Pour comprendre les propriétés mécanique avec clarté, nous avons calculé les modules d'élasticité (module d'Young (E), module de cisaillement (G) et module de masse (B)), G / B ou B / G (rapport de Pugh), coefficient de Poisson (ν) et l'indice d'anisotropie élastique (A).

Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau (IV.6). Afin de déterminer les paramètres concernant les propriétés mécaniques, Voigt (V) [17], Reuss (R) [18, 19] et Voigt-Reuss et Hill (VRH) [20, 21] des schémas d'approximation sont normalement utilisés. Pour un matériau polycristallin, dans le schéma de Voigt, la déformation des agrégats est considérée comme uniforme conformément à la déformation externe, tandis que dans le schéma d'approximation de Reuss, la contrainte des agrégats est considérée comme uniforme en fonction de la contrainte externe. En plus des matériaux polycristallins, les paramètres élastiques sont également calculés en utilisant le schéma VRH [20, 21]. Pour calculer les propriétés mécaniques, les équations suivantes sont utilisées:

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (\text{IV-13})$$

et

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (\text{IV-14})$$

ou

$$B_V = \frac{1}{9}(2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}) \quad (\text{IV-15})$$

et

$$G_V = \frac{1}{30}(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 12) \quad (\text{IV-16})$$

ou B_V et G_V sont les B et G en termes d'approximation de Voigt.

$$B_R = \frac{((C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{12}^2)}{((C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13}))} \quad (\text{IV-17})$$

$$G_R = \frac{\frac{5}{2}[(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{12}^2]^2 C_{55}C_{66}}{[3B_V C_{55}C_{66} + ((C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{12}^2)^2 (C_{55}+C_{66})]} \quad (\text{IV-18})$$

B_R et G_R sont les B et G en termes d'approximation de Reuss.

$$C_{66} = \frac{C_{11}-C_{12}}{2} \quad (\text{IV-19})$$

Le module de Young est utilisé comme

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{IV-20})$$

L'indice d'anisotropie élastique (A) est donné par :

$$A = \frac{4C_{44}}{C_{11}+C_{33}+2C_{13}} \quad (\text{IV-21})$$

Pour trouver le coefficient de Poisson (σ), on a la relation suivante:

$$\sigma = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{IV-22})$$

Parmi les paramètres calculés, B et G , mesurent respectivement la résistance du matériau à la rupture et à la déformation plastique. La valeur du module de masse obtenue à partir des constantes élastiques coïncide très bien avec celle obtenue en employant l'équation d'état (EOS) de Muranghan [5], montrons que nos résultats estimés des constantes élastiques pour Mo_2GeC , $\beta\text{-Mo}_3\text{GeC}_2$, et $\beta\text{-Mo}_4\text{GeC}_3$ sont précis et précis dans la nature.

La rigidité d'un solide est estimée par la valeur de son module d'Young (E). La valeur supérieure de E indique que le matériau est plus rigide. Selon les valeurs de E représentées dans le tableau IV.6, elles se trouvent dans l'ordre suivant: $E(\beta\text{-Mo}_3\text{GeC}_2) > E(\beta\text{-Mo}_4\text{GeC}_3) > E(\text{Mo}_2\text{GeC})$.

L'anisotropie élastique (A) est un paramètre important utilisé pour comprendre le caractère anisotrope d'un matériaux. Si la valeur de A est 1, le matériau est dit isotrope. Cependant, pour des valeurs de A supérieures ou inférieures à 1, il faut indiquer que le matériau est anisotrope. D'après nos résultats calculés pour A , présentés dans le tableau IV.6, les phases MAX (Mo_2GeC , $\beta\text{-Mo}_3\text{GeC}_2$, et $\beta\text{-Mo}_4\text{GeC}_3$) ont un caractère anisotrope.

Un autre paramètre élastique important, le coefficient de Poisson (σ), qui est lié à la stabilité du matériau contre la contrainte de cisaillement donne la connaissance de son collage. Le coefficient de Poisson est déterminé par le rapport de la déformation transversale à la déformation longitudinale pour une contrainte de traction donnée. De plus, à partir de la valeur du coefficient de Poisson (σ), la fragilité ou la nature ductile du matériau peut être comprise. En effet, pour les matériaux fragiles, cette valeur se révèle faibles, tandis que pour les matériaux métalliques ductiles, la valeur typique du coefficient de Poisson (σ) est de 0.33 [22].

Dans notre cas, la valeur de ce paramètre a été trouvée, pour les composés Mo_2GeC , $\beta\text{-Mo}_3\text{GeC}_2$, et $\beta\text{-Mo}_4\text{GeC}_3$, d'environ 0.33, ce qui montre leur nature ductile limite. Un autre paramètre, l'indicateur de Pugh, B / G ou G / B [23] expose également le caractère fragile ou ductile d'un matériau. Il est noté que si $B / G > 1.75$, le matériau sera ductile sinon le matériau sera cassant [24]. De même, si $G / B < 0.5$, le matériau sera ductile, sinon, le matériau devra être cassant. Les résultats de tous les composés Mo_2GeC , $\beta\text{-Mo}_3\text{GeC}_2$, et $\beta\text{-Mo}_4\text{GeC}_3$ dans le cadre de cette étude ont a $B / G > 1.75$ et $G / B < 0.5$, par conséquent, les composés devraient être ductile.

	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{13} (GPa)	C_{33} (GPa)	C_{55} (GPa)	C_{66} (GPa)
Mo_2GeC	295.419	268.572	242.074	400.010	29.158	13.424
LDA [7]	331	136	184	342	123	97.5
GGA[7]	296	152	175	323	95	72
Mo_3GeC_2	426.319	232.663	235.063	479.669	139.945	96.828
Mo_4GeC_3	416.679	246.219	255.232	479.891	115.054	85.230

Tableau (IV.5) : Les constantes élastiques calculés pour $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ ($n= 1, 2$ et 3) en utilisant LDA.

	E (GPa)	B (GPa)	G (GPa)	B/G	G/B	ν	A
Mo_2GeC	77.317	275.653	26.601	10.36	0.10	0.453	0.55
Mo_3GeC_2	341.745	303.700	130.193	2.33	0.43	0.312	1.28
Mo_4GeC_3	298.496	313.105	111.287	2.81	0.36	0.341	1.19

Tableau (IV.6) : le module de Young (E), Le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G), le coefficient de Poisson (ν), le facteur d'anisotropie de cisaillement AG, et le facteur d'anisotropie de compressibilité AB pour $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ ($n= 1, 2$ et 3) .

IV.5 Propriétés thermiques:

Dans cette étude, les propriétés thermiques du $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ ($n= 1, 2$ et 3) ont été calculées à l'aide du modèle quasi-harmonique Debye, dans la plage de température de 0K à 1000K, où ce modèle est tout à fait valide. L'effet de pression est étudié dans l'intervalle de 0 GPa à 40 GPa. La température de Debye (θ_D) est calculée à partir des constantes élastiques qui déterminent la vitesse du son dans le cristal. La température de Debye dépend de V_m , la vitesse moyenne de propagation du son. Les séries d'équations utilisées pour calculer θ_D sont données ci-dessous en suivant la procédure décrite dans les références [25, 26, 27] de la littérature:

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{-1/3} v_m \quad (\text{IV-23})$$

et

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{IV-24})$$

$$v_l = \left(\frac{B + \frac{4G}{3}}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{IV-25})$$

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{IV-26})$$

où N_A est le nombre d'Avogadro, K_B est la constante de Boltzmann, n représente le nombre d'atome par unité de formule, h est la constante de Planck, M est utilisé pour le poids moléculaire, ρ symbolise la densité, v_m représente la vitesse moyenne du son, v_t et v_l sont les vitesses du son transversal et longitudinal, respectivement. Les résultats obtenus à partir de nos calculs pour les capacités thermiques spécifiques à volume et pression constants (C_V et C_P) respectivement, les valeurs de coefficient de dilatation

thermique (α), θ_D , v_t , v_l et v_m à 300K pour $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ ($n= 1, 2$ et 3) sont présenter dans le tableau IV.7.

	v_t ($\cdot 10^3$ m/s)	v_l ($\cdot 10^3$ m/s)	v_m ($\cdot 10^3$ m/s)	θ_D (K)	α ($\cdot 10^{-5}$ K $^{-1}$)	C_v (J/mol K)	C_p (J/mol K)
Mo₂GeC	1.69	5.86	1.93	673.44	0.95	78.55	79.00
Mo₃GeC₂	3.58	7.11	4.01	728.93	0.85	113.35	113.90
Mo₄GeC₃	3.31	7.02	3.73	754.70	0.84	148.32	149.06

Tableau (IV.7) : Vitesse d'onde élastique trasversal (v_t), vitesse d'onde élastique longitudinale (v_l), la vitesse moyenne d'onde (v_m), température de Debye (θ_D), coefficient de dilatation thermique (α), contribution vibrationnelle aux capacités thermiques constantes de volume et de pression (C_v and C_p) à 300K pour $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ ($n= 1, 2$ and 3).

Les relations entre le volume et la température, le module en vrac B et la température, la température de Debye θ_D et la température, les capacités calorifiques et la température, et le coefficient de dilatation thermique α et la température à différentes pressions pour $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ ($n= 1, 2$ and 3) sont indiquées dans Figures (IV-8), (IV-9), (IV-10), (IV-11), et (IV-12), respectivement.

On peut noter que le volume a une augmentation linéaire avec la température. Alors que les modules de volume se sont avérés diminués avec l'augmentation de la température à pression fixe et augmentés avec la pression à température fixe. Pour la température Debye, nous voyons que la diminution des valeurs de θ_D est approximativement linéaire avec la pression.

Si l'on compare les résultats de θ_D à différentes températures et pressions pour les phases MAX de $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ ($n= 1, 2$ and 3), on note que les valeurs de θ_D suivent cet ordre: (β - Mo_4GeC_3) > θ_D (β - Mo_3GeC_2) > θ_D (Mo_2GeC). En général, la température Debye reflète la dureté d'un matériau. En termes de température Debye, on peut déduire l'ordre de dureté des composés étudiés comme: (β - Mo_4GeC_3) > (β - Mo_3GeC_2)

> (Mo_2GeC) car Mo_2GeC , $\beta\text{-Mo}_3\text{GeC}_2$, et $\beta\text{-Mo}_4\text{GeC}_3$ ont des valeurs de température Debye de 673.44 K, 728.93 K et 754.70 K, respectivement, à 0 GPa et à température ambiante.

La capacité thermique à volume constant est un paramètre essentiel utilisé pour décrire les propriétés thermiques des solides. On constate que les valeurs de capacité calorifique spécifique augmentent progressivement avec l'augmentation de la température et finalement convergent vers une valeur constante à une certaine température approuvant la limite classique de la loi de Dulong-petit, comme dans de nombreux autres solides à des températures suffisamment élevées [28]. Les valeurs de capacité calorifique spécifique obtenues correspondant à 0GPa et à la température ambiante, à volume constant pour Mo_2GeC , $\beta\text{-Mo}_3\text{GeC}_2$ et $\beta\text{-Mo}_4\text{GeC}_3$ sont respectivement de 78.55 J/mol.K, 113.35 J/mol.K et 148.32 J/mol.K . Le coefficient de dilatation thermique (α) est associé à l'asymétrie (anharmonicité) des vibrations thermiques des atomes.

A partir de la Figure (IV-12), on peut voir que, pour une température donnée, α est fortement diminué avec l'augmentation de la pression, alors que pour une pression donnée, α se révèle être augmenté avec la température, montrant que la compression et l'expansion d'un matériau avec la montée température et pression. Les résultats des coefficients de dilatation thermique à température ambiante et 0 GAa pour Mo_2GeC , $\beta\text{-Mo}_3\text{GeC}_2$ et $\beta\text{-Mo}_4\text{GeC}_3$ sont $0.95 \cdot 10^{-5} \cdot \text{K}^{-1}$, $0.85 \cdot 10^{-5} \cdot \text{K}^{-1}$ et $0.84 \cdot 10^{-5} \cdot \text{K}^{-1}$, respectivement. Il est instructif de noter que, contrairement aux capacités thermiques phonon, la variation des coefficients de dilatation thermique est faible parmi les composés de phases Mo_2GeC , $\beta\text{-Mo}_3\text{GeC}_2$ et $\beta\text{-Mo}_4\text{GeC}_3$. cela implique que le caractère vibrationnel des atomes de ces composé est presque identique.

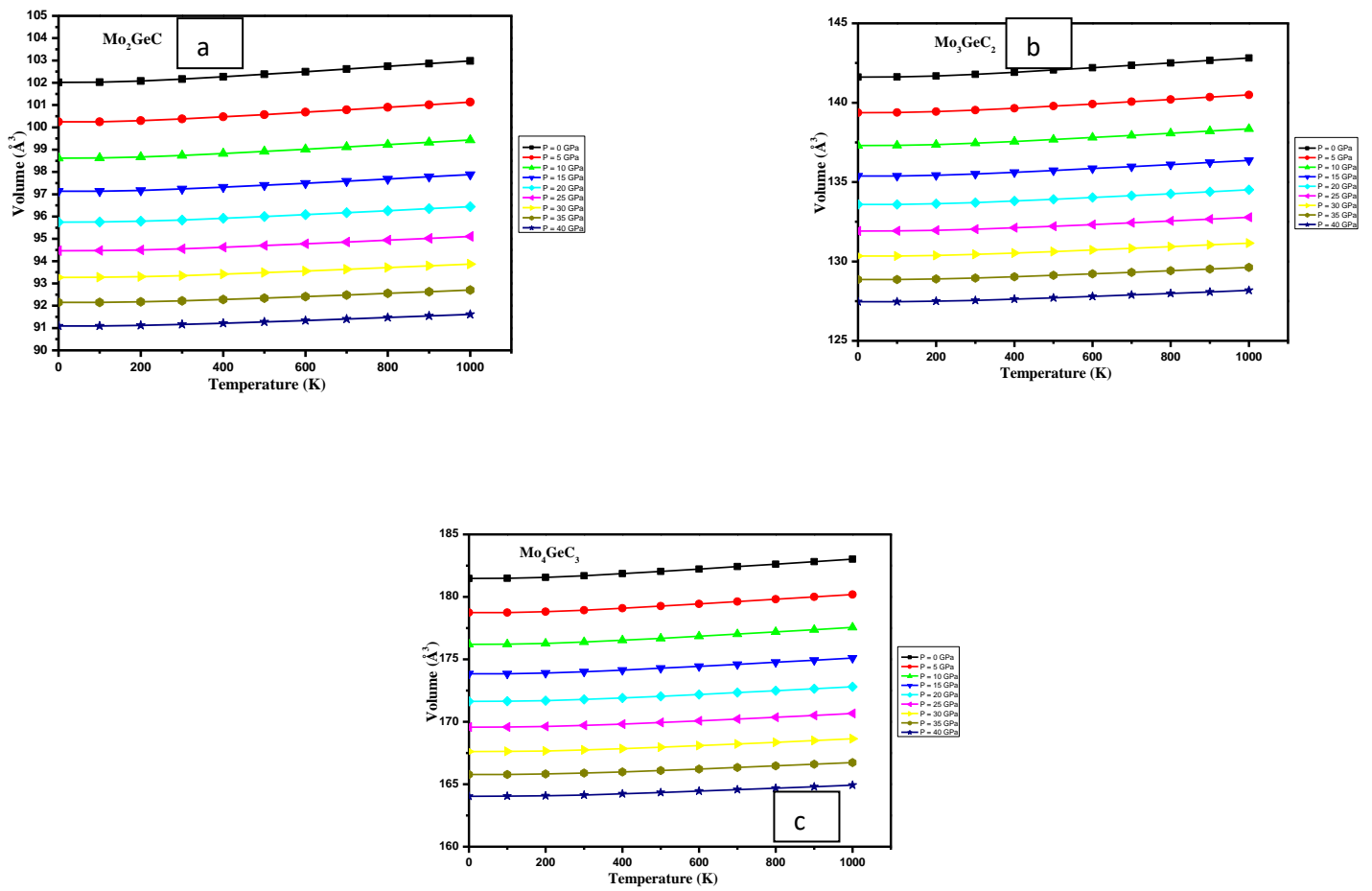


Figure (IV.8) : Volume en fonction de la température et à différents pressions pour (a) Mo₂GeC, (b) Mo₃GeC₂, et (c) Mo₄GeC₃.

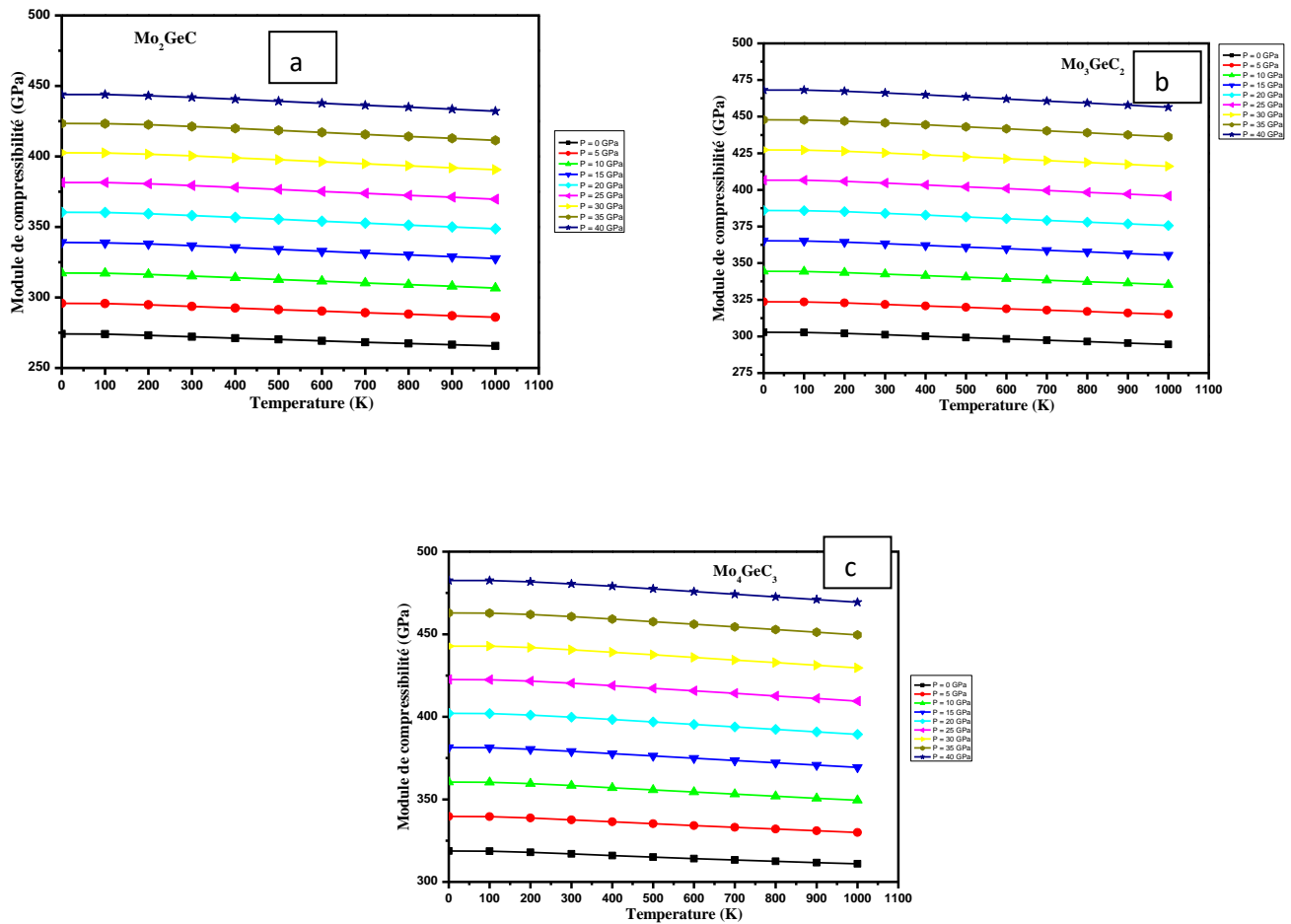
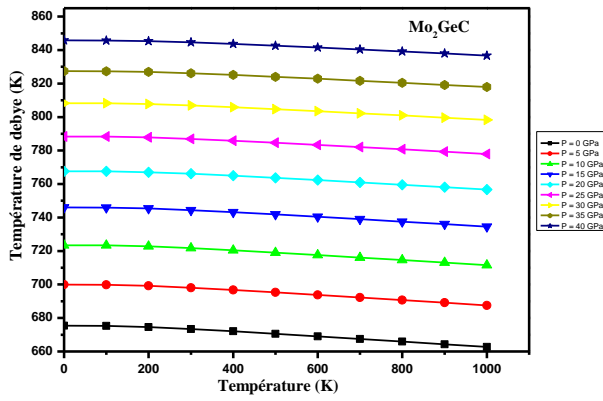
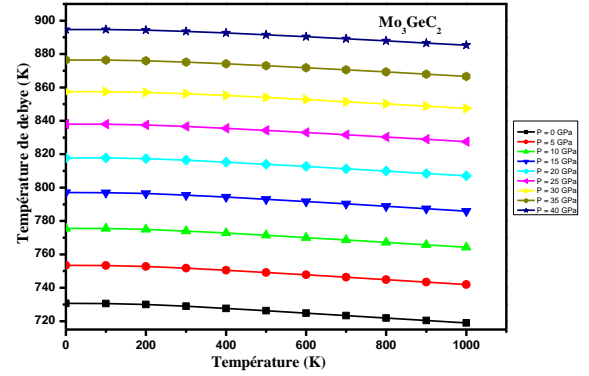


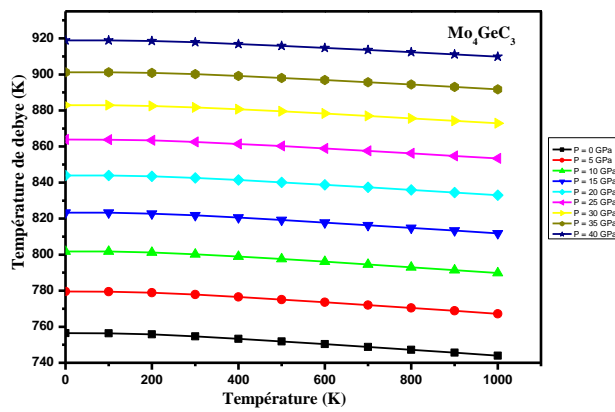
Figure (IV.9) : Le module de compressibilité en fonction de la température et à différents pressions pour (a) Mo_2GeC , (b) Mo_3GeC_2 , et (c) Mo_4GeC_3 .



a



b



c

Figure (IV.10) : Température de Debye en fonction de la température et à différents pressions pour (a) Mo_2GeC , (b) Mo_3GeC_2 , et (c) Mo_4GeC_3 .

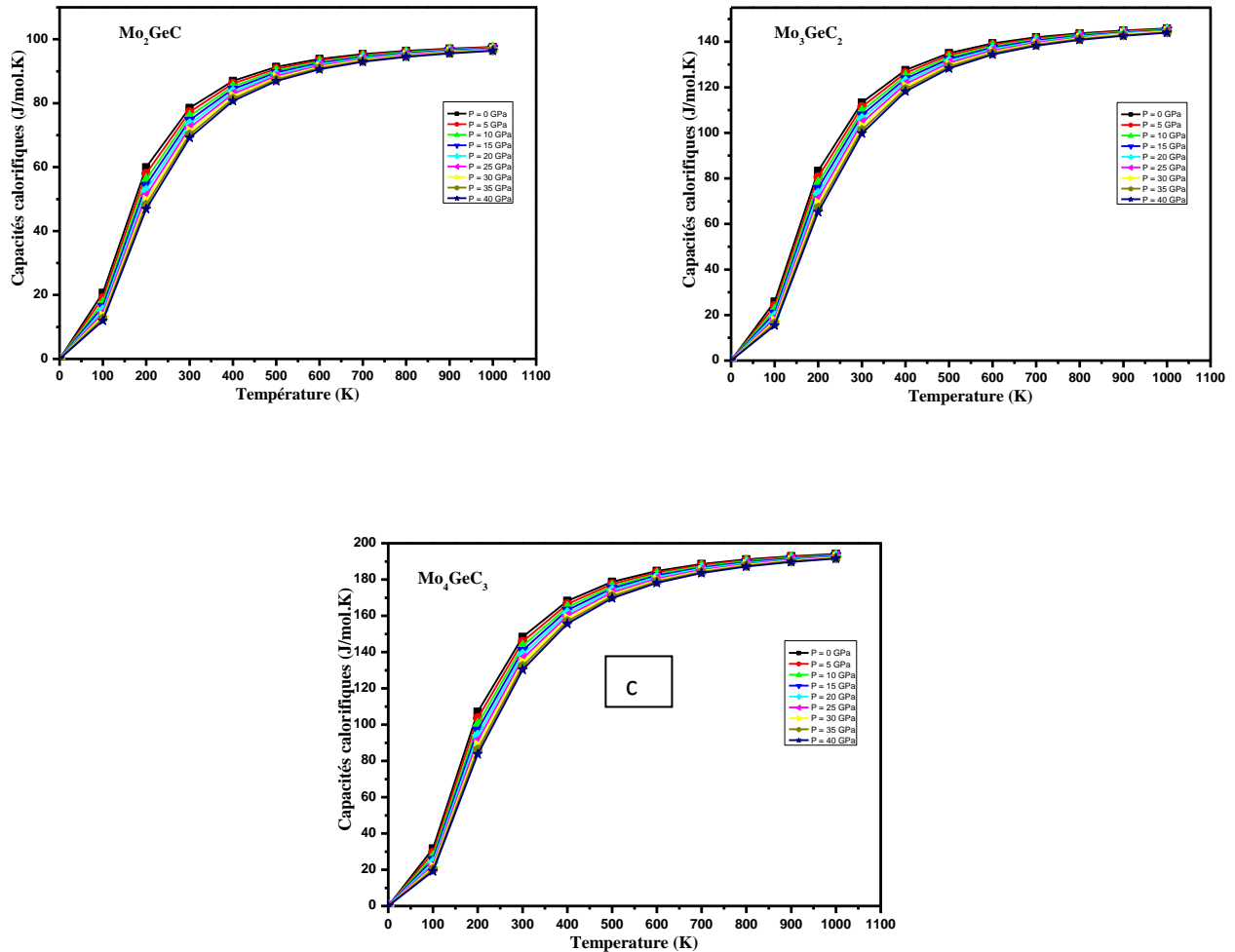


Figure (IV.11) : les capacités calorifiques en fonction de la température et à différents pressions pour (a) Mo_2GeC , (b) Mo_3GeC_2 , et (c) Mo_4GeC_3 .

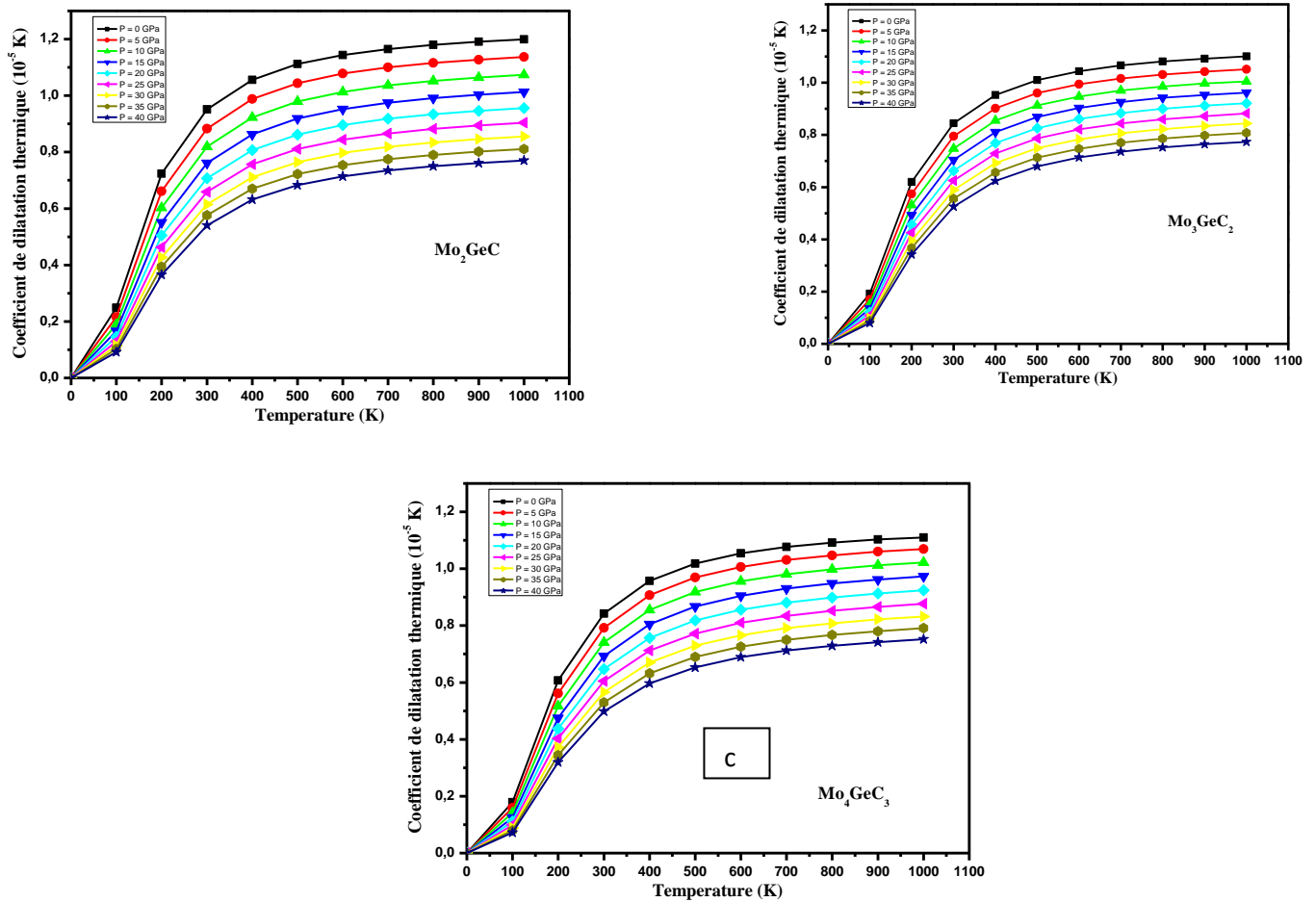


Figure (IV.12) : le coefficient de dilatation thermique en fonction de la température et à différents pressions pour (a) Mo_2GeC , (b) Mo_3GeC_2 , et (c) Mo_4GeC_3 .



RÉFÉRENCES:

- [1] An Augmented PlaneWave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystals Properties. Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz.(2008).
- [2] thèse doctorat : étude des propriétés structurales et thermodynamique des composés à base de carbone et de cuivre et de leurs alliages.
- [3] J.P.Perder and Wang, Phys.Rev.B45, 13244 (1992)
- [4] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [5] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390 (1944).
- [6] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
- [7] Métallurgie du minerai au matériau Jean, Philibert, Alain Vignes Yves Bréchet Pierre Combrade .
- [8] D. Huang, R. Qiu, C. Mo, T. Fa, Structural, mechanical, dynamical and electronic properties and high-pressure behavior of Mo_2GeC : A first-principles study, Computational Materials Science 137, 306–313, (2017).
- [9] X-ray absorption spectroscopy, EELS, and full-potential augmented plane wave study of the electronic structure of Ti_2AlC , Ti_2AlN , Nb_2AlC , and $(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{AlC}$.
- [10] A.yakoubi,O. Baraka, B. Bouhafs - Results in Physics, 2012 - Elsevier.
- [11] Etude par la Méthode Tight Binding d'Energie Totale des Propriétés Structurales, Elastiques et Electroniques du Cuivre(Cu), de l'Argent (Ag) et de l'Or (Au).
- [12] Morteza Jamal, User's guide, Hex-elastic_13.2 (Release 27.08.2013).
- [13] D.C. WALLACE : Thermoelastic theory of stressed crystals. In H. EHRENREICH, F. SEITZ et D. TURNBULL, éditeurs : Solid State physics, volume 25, pages 301.404. Academic Press, 1970.

- [14] Calcul de constantes élastiques de matériaux solides par simulations. Monte Carlo (2009).
- [15] Determination of elastic constants of titanium diboride (TiB₂) from first principles using FLAPW implementation of the density functional theory. K. B. Panda, K. S. Ravi Chandran.
- [16] D. C. Wallace, Thermodynamics of Crystals _Wiley, New York, (1972).
- [17] F. Mouhat, F.-X. Coudert Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems Phys Rev B, 90 (22), 224104, (2014).
- [18] V. Brazhkin, High-pressure synthesized materials: treasures and hints High-Pressure Res, 27 (3), 333-351, (2007).
- [19] A. Reuss, Computation of the yield point of mixed crystals due to hiring for single crystals Math Phys, 9, 49-58, (1929).
- [20] J.J. Gilman, Electronic basis of the strength of materials Cambridge University Press (2003).
- [21] R. Hill, The elastic behavior of a crystalline aggregate Proc Phys Soc London, Sect A, 65 (5), 349, (1952).
- [22] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, Ann. Rev. Mater. Res. 31, 1 (2001).
- [23] S. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine J Sci, 45 (367), 823-843, (1954).
- [24] X.-Q. Chen, et al. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses Intermetallics, 19 (9), 1275-1281, (2011).
- [25] Z. Sun, S. Li, R. Ahuja, JM. Schneider. Calculated elastic properties of M₂AlC (M = Ti, V, Cr, Nb and Ta) Solid State Commun, 129 (9), 589-592, (2004).
- [26] C. Jasiukiewicz, V. Karpus, Debye temperature of cubic crystals Solid State Commun, 128 (5), 167-169, (2003).
- [27] O. Anderson, E. Schreiber, N. Soga, Elastic constants, and their measurements, McGraw-Hill, New York (1973).
- [28] A.T. Petit, P.L. Dulong, Ann. Chim. Phys. 10, 95, (1819).

CONCLUSIÓN
générale

Conclusion générale

Notre travail est consacré à l'étude des phases MAX de type $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ ($n = 1, 2$ et 3). Nous avons utilisé une méthode de premiers principes basée de la Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT) à travers la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code de calcul Wien2k, en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) pour l'échange et corrélation.

Les caractéristiques structurales, électroniques, élastiques, mécaniques et thermodynamiques des matériaux de phase $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ ($n = 1, 2$ et 3) ont été calculées. Nos résultats calculés ont montré que les polymorphes β (Mo_3GeC_2 et Mo_4GeC_3) sont plus stables car leurs valeurs d'énergie de formation sont négatives. Les valeurs de DOS à E_F pour les phases Mo_2GeC , $\beta\text{-Mo}_3\text{GeC}_2$, et $\beta\text{-Mo}_4\text{GeC}_3$ se sont avérées être de 3.54 états / eV / unité, 7.56 états / eV / unité et 14.44 états / eV / unité qui ont indiqué leur niveau de puissance électrique prévu conductivité.

Les tracés de la structure des bandes, ainsi que la densité des états, ont également montré que ces phases MAX étudiées dans cette étude sont des conducteurs, avec une contribution majeure provenant des états électroniques Mo-4d. Le PDOS a également révélé une caractéristique intéressante de l'analyse des parcelles que la liaison entre Mo-4d et C-2p est plus forte que celle entre Mo-4d et Ge-4p dans la gamme de basses énergies.

Les critères de stabilité mécanique se sont avérés satisfaits, montrant que nos phases sont mécaniquement stables. De plus, à partir de nos calculs de paramètres mécaniques et élastiques, nous avons constaté que les phases MAX étudiées dans cette étude sont de nature anisotrope et ductile.

Les propriétés thermodynamiques de $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ ($n = 1, 2$ et 3), sur une plage de température de 0 K à 1000 K et de pression de 0 GPa à 40 GPa, ont confirmé la loi de Dulong-Petit à haute température. Des valeurs comparativement élevées de température Debye pour $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ ($n = 1, 2$ et 3) ont mis en évidence leur forte force

Conclusion générale

de liaison inter-atomique, leur dureté, leur point de fusion, etc...que de nombreux autres matériaux bien connus comme le fer, l'acier et le WO₃.

Pour autant que nous le sachions, il n'y a pas de valeurs pouvant faire une comparaison avec nos valeurs concernant les propriétés thermophysiques étudiées ici, par conséquent nos prédictions à cet égard peuvent servir de référence pour les recherches futures sur les composés de phase MAX Mo_{n+1}GeC_n (n= 1, 2 et 3).

publication

Résumé :

Nous avons effectué une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, et élastiques des phases MAX $Mo_{n+1}GeC_n$ pour $n=1,2$ et 3. Le potentiel d'échange-corrélation est traité par l'approximation de la densité locale (LDA), implémentées dans le code wien2k.

A partir de cette méthode nous allons identifier les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée qui sont en bon accord avec les données disponibles. Ainsi que la densité d'état totale et partielle. Nous avons calculé aussi les propriétés élastiques de ces même phases notamment l'effet de la pression et la température sur différents paramètres. les résultats obtenus sont représentés et interprétés.

Abstract

We have performed a theoretical study using the full potential linearized augmented plane wave approach (FP-LAPW) based on the density functional theory (DFT) to determine the structural, electronic, and elastic properties of MAX phases $Mo_{n+1}GeC_n$ for $n=1,2$ and 3. The exchange-correlation potential is treated by the local density approximation (LDA) and, implemented in the WIEN2k code.

From this method we will identify the structural properties such as the equilibrium lattice parameter, the bulk modulus and its pressure derivative are in good agreement with the available data. As well as the total and partial density of states. We have also calculated the elastic properties of these MAX phases especially the effect of pressure and temperature on different parameters. the results are represented and interpreted.

ملخص:

قمنا في هذا العمل بانجاز دراسة نظرية للمركبات بالاعتماد على طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطى-FP-LAPW في إطار نظرية تابعة الكثافة المنجزة في برنامج Wien2k لتعيين الخواص البنيوية والالكترونية و المرونية للمركبات $Mo_{n+1}GeC_n$ مع $n=1,2,3$. تم حساب كمون التبادل و التعالق باستعمال تقريب الكثافة المحلية (LDA) الخواص البنيوية مثل مقادير ثابت الشبكة ومعامل الانضغاط مع مشتقاته موافقة للقيم المتوفرة , كذلك حددنا كثافة الحالات الكلية والجزئية. قمنا كذلك بحساب الخواص المرونية لهذه المركبات و تأثير الضغط و الحرارة على مختلف العوامل. سيتم عرض و مناقشة كل النتائج المتحصل عليها.



First-principles calculations of the structural, electronic, mechanical and thermodynamic properties of MAX phase $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ ($n = 1-3$) compounds

H. Mebtouche^a, O. Baraka^{a,b}, A. Yakoubi^{a,*}, R. Khenata^c, S.A. Tahir^d, R. Ahmed^{d,e}, S.H. Naqib^f, A. Bouhemadou^g, S. Bin Omran^h, Xiaotian Wang^{i,*}

^a Laboratoire d'étude des Matériaux & Instrumentations Optiques, Djillali Liabès University, Sidi Bel-Abbès 22000, Algeria

^b Process Engineering Department, Faculty of Technology, Hassiba Benbouali University of Chlef, 02000, Algeria

^c Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique (LPQ3M), Département de Technologie, Université de Mascara, 29000 Mascara, Algeria

^d Centre for High Energy Physics, University of the Punjab, Quaid-e-Azam Campus, 54590 Lahore, Pakistan

^e Department of Physics, Faculty of Science, University Teknologi Malaysia, 81310 Johor Bahru, Johor, Malaysia

^f Department of Physics, University of Rajshahi, Rajshahi 6205, Bangladesh

^g Laboratory for Developing New Materials and their Characterizations, University Ferhat Abbas Setif 1, 19000 Setif, Algeria

^h Department of Physics and Astronomy, College of Science, King Saud University, P.O.Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia

ⁱ School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China

ARTICLE INFO

Keywords:

MAX phase materials
Elastic properties
WIEN2k code
FP-LAPW+ DFT
Thermal properties

ABSTRACT

A novel class of nitrides and carbides called MAX phase materials offers an exceptional blend of metal and ceramic properties together with new guidelines to structure modifications for a variety of technological and engineering applications. In this study, we predict the structural, electronic, elastic, mechanical, and thermodynamic properties of the $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ ($n = 1, 2, \text{ and } 3$) MAX phase materials via first-principles (density functional theory (DFT)) calculations. The lattice parameters and formation energies are calculated for the simulated MAX phases under consideration. Five independent elastic constants (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , and $C_{44} = C_{55}$) are determined and we have used them to calculate the bulk modulus (B), Young's modulus (E), shear modulus (G), Poisson's ratio (ν) and anisotropy index (A). From our calculations, the predicted electronic band structure and density of states plots show that for the investigated MAX phases, a major contribution in the electronic density of states around the Fermi energy originates from the Mo-4d states. The investigated compounds are metallic with electrical conductivity arising primarily due to the Mo-4d electrons. Thermal effects on some macroscopic properties (lattice constants, Debye temperature, heat capacity, and thermal expansion coefficient) of $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ ($n = 1, 2, \text{ and } 3$) are investigated by employing the quasi-harmonic Debye model in a temperature range from 0 K to 1000 K and in the pressure range from 0 GPa to 40 GPa as well.

1. Introduction

Different classes of the materials have been explored, and are used intensively for different applications successfully but still, there is scope for materials having large elastic moduli, resistive to corrosion, tough, machinable, lightweight, and which can be used in different environments, for example, at high and low temperatures. Additionally, reasonable thermal and electrical conductivity are also desirable for many applications. Such materials, showing their robustness for versatile applications from microelectronics to aerospace, are subject to substantial research. Although some alloys and ceramics show their potential for sustainable physical properties at very high temperatures, by and large, these are not very tolerant for thermal shock and show brittle

nature and are difficult to be machined. In this regard, a new class of the materials emerged with the synthesis of Ti_3SiC_2 by Barsoum et al. [1]. This new class of materials is called now as the MAX phases materials and has established itself as an important subfield of materials science.

The term "MAX phase" for this class of materials has become a famous one since the late 1990s because for their common chemical formula, $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$, where M stands for an early transition metal, A is for Group-A elements, particularly for the subset of the elements from 13 to 16, and X stands for carbon or nitrogen and $n = 1, 2, 3$. These materials are found in the form of ternary nitrides or carbides with hexagonal layered structure as shown in Fig. 1 [1]. Although a large number of MAX phase materials in both bulk and thin-film have been

* Corresponding authors.

E-mail addresses: yakoubi_aek@yahoo.fr (A. Yakoubi), xiaotianwang@swu.edu.cn (X. Wang).

<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101420>

Received 1 June 2020; Received in revised form 29 June 2020; Accepted 30 June 2020

Available online 02 July 2020

2352-4928/ © 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

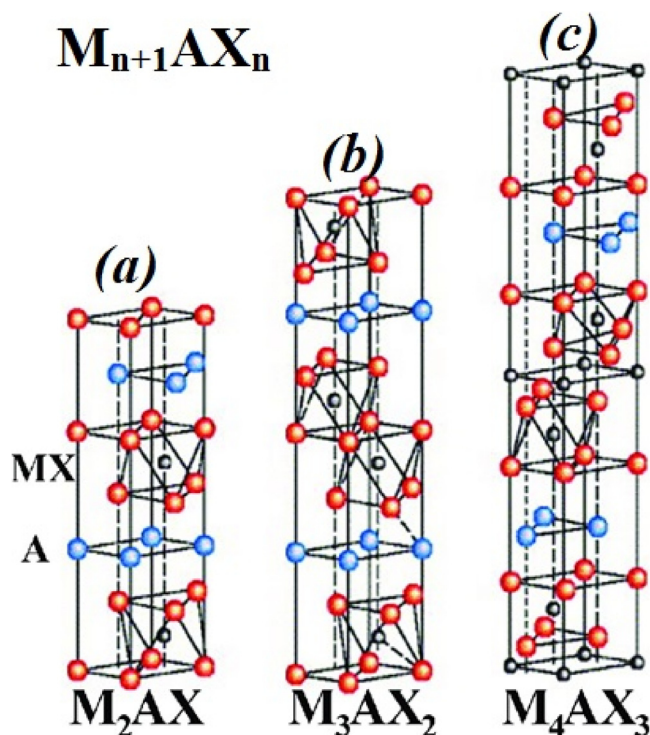


Fig. 1. Unit cells of the $M_{n+1}AX_n$ phases for (a) $n = 1$ or M_2AX , (b) $n = 2$ or M_3AX_2 , and (c) $n = 3$ or M_4AX_3 phases.

known to date, the first discovery of a big group of these materials, called H-phases, was made by Nowotny and co-workers about forty years ago [2,3]. All the nominators of the MAX phase materials show their nano-laminated structure with the MX slabs interleaved by a single layer of an element from group-A, as it can be seen from the Fig. 1. All three representing compositions of MAX phases belong to the same space group ($D_{6h}^{3d} - P6_3/mmc$) with hexagonal unit cells. For $n = 1$, these are recognized in the H-phases; M_2AX , characterized by Jeitschko, Nowotny, Toth, and co-workers during 1960 [4]. For $n = 2$, the M_3AX_2 structure was found the first time with the detection of Ti_3SiC_2 and Ti_3GeC_2 [5,6] H-phases materials because of the M_3X_2 layers between the A-layers. For the composition M_4AX_3 ($n = 3$), there is only one compound, Ti_4AlN_3 , reported so far by Procopio et al. in 1999 [7,8]. This phase has layers of M_4X_3 which separate the hexagonal nets of A-layers. In addition to the above mentioned MAX phases, MAX phases with the stoichiometry of X_5AX_4 , X_6AX_5 , and X_7AX_6 have also been reported in the literature. Interestingly, the number of MAX phases and their solid solutions are expanding rapidly.

The MAX phase materials exhibit unique and extraordinary physical properties including the amazing blend of metals and ceramics like properties. They conduct electricity and heat like metals [9–12], at the same time showing ceramic-like properties such as high stiffness, heat tolerance, and brittleness with a fair degree of machinability. Besides, these materials show resistance to oxidation and resistance to chemical and thermal degradation, and are damage-tolerance and sometimes resistant to fatigue and creep. Moreover, they show other technologically important features, for example, low-friction gliding contacts, self-lubricating wear surfaces, and corrosion protective coatings in thin-film forms.

Because of such attractive and atypical properties, MAX phase materials are extensively investigated both experimentally and theoretically. Many researchers have devoted their attention in recent times to the investigations of elastic, mechanical, electronic, optical and other physical properties of the MAX phase materials by the density functional theory (DFT) approaches to explore their further potential.

In this research work, we have investigated the structural,

mechanical, elastic and electronic properties of the $Mo_{n+1}GeC_n$ ($n = 1, 2$, and 3) MAX phase materials by employing the DFT approach embodied in the quantum mechanical WIEN2k computational package. The motivation of this study is to provide some new information to these MAX phases, due to their many interesting properties and possible technological applications. Besides, these phases have never been studied for $n = 2$ and 3 so our results can serve a reference for upcoming theoretical and experimental studies.

2. Computational details

In this study, the crystal properties at the atomic scale are explored by employing full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) first-principles method (advantage of the first-principles methods lies in the fact that they can be carried out without the knowledge of any experimental data) embodied in the computer code WIEN2k framed within DFT [13–15]. DFT is thought of as the most precise scheme for solving the Kohn-Sham equations. In this approach of first-principles calculations, the representative unit cell of the MAX phase materials under investigation was simulated using the xcrystden visualization program. We used the local density approximation (LDA) to incorporate the part of the exchange-correlation energy functional into the total energy calculations of the crystal unit cell. In this scheme, the unit cell is divided into two parts: interstitial and Muffin tin spheres centered at atomic nuclei positions, and both parts of the unit cell are treated differently. Further details of this methodology can be seen from the WIEN2k website and references [13–15]. However, the following values of the parameters were used to achieve the required convergence criteria and reliable results: $R_{MT}K_{MAX} = 9$ was used to expand the plane-wave basis functions in the interstitial region of the unit cell, where K_{MAX} represents the largest K-vector value and R_{MT} is for atomic Muffin tin radii. Atomic sphere Muffin tin radii (R_{MT}) of 1.6 bohr, 2.2 bohr, and 1.9 bohr were chosen for C, Ge, and Mo atoms, respectively. The l_{max} (maximum value of the angular momentum) was set equal to 10 inside the atomic spheres. The charge density was Fourier expanded and truncated at $G_{max} = 12$ (Ryd) $^{1/2}$. Brillouin zone integration was performed on a regular mesh of size $19 \times 19 \times 4$ k points with 120 k points in the irreducible part of the Brillouin zone for $n = 1$, $21 \times 21 \times 3$ k points with 96 k points in the irreducible part of the Brillouin zone for $n = 2$ and $20 \times 20 \times 2$ k points with 88 k points in the irreducible part of the Brillouin zone for $n = 3$. By using the above-mentioned parameters, self-consistent iterations convergence limit up to 0.0001 Ry was achieved.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

3.1.1. Lattice parameters and bulk modulus

Fig. 1 shows the simulated unit cell, by using experimental data, for $M_{n+1}AX_n$ phases materials with space group $P6_3/mmc$ in hexagonal symmetry. The unit cells for $n = 1, 2$, and 3 were found with three, four, and five inequivalent atomic positions, respectively, similar to those in references [16,17]. It was found that there was only one form for $n = 1$, two polymorphs (α and β) for $n = 2$, and three polymorphs (α , β , and γ) for $n = 3$. The coordination positions for different atoms in all the polymorphs are tabulated in Table 1.

The first step in any of the ab-initio calculations is to determine the stable structure and finding the optimized geometry of the crystalline structure. In this work, atomic positions, c/a ratio, and a-parameter were relaxed for each structure under investigation. To determine the equilibrium cell volume, cell geometry corresponding to different volumes was optimized by employing the conjugate gradient approach of the total energy minimization, and then the total energy of the optimized structure was determined. The obtained data of the energy versus volume for each structure is plotted and then by fitting the data to the

Table 1
Sites and coordinates of the currently known polymorphs of $M_{n+1}AX_n$ phases for $n = 1, 2,$ and 3 [16,17] (^a: our results and ^b: LDA [19]).

M_2AX	M	4f	2/3	1/3	z_M	$z_M = 0.0933^a$
	A	2d	1/3	2/3	3/4	$z_M = 0.0918^b$
	X	2a	0	0	0	
$\alpha\text{-}M_3AX_2$	M I	4f	1/3	2/3	z_M	$z_M = 0.643^a$
	M II	2a	0	0	0	
	A	2b	0	0	1/4	
$\beta\text{-}M_3AX_2$	X	4f	2/3	1/3	z_A	$z_A = 0.574^a$
	M I	4f	1/3	2/3	z_M	$z_M = 0.643^a$
	M II	2a	0	0	0	
$\alpha\text{-}M_4AX_3$	A	2d	1/3	2/3	1/4	
	X	4f	2/3	1/3	z_A	$z_A = 0.574^a$
	M I	4e	0	0	z_{MI}	$z_M = 0.558^a$
$\beta\text{-}M_4AX_3$	M II	4f	1/3	2/3	z_{MII}	$z_M = 0.657^a$
	A	2c	1/3	2/3	1/4	
	X I	2a	0	0	0	
$\gamma\text{-}M_4AX_3$	X II	4f	2/3	1/3	z_{XII}	$z_A = 0.612^a$
	M I	4e	1/3	2/3	z_{MI}	$z_M = 0.544^a$
	M II	4f	2/3	1/3	z_{MII}	$z_M = 0.651^a$
$\alpha\text{-}M_4AX_3$	A	2c	1/3	2/3	1/4	
	X I	2a	0	0	0	
	X II	4f	2/3	1/3	z_{XII}	$z_A = 0.605^a$
$\beta\text{-}M_4AX_3$	M I	4e	0	0	z_{MI}	$z_M = 0.558^a$
	M II	4f	1/3	2/3	z_{MII}	$z_M = 0.657^a$
	A	2c	2/3	1/3	1/4	
$\gamma\text{-}M_4AX_3$	X I	2a	0	0	0	
	X II	4f	2/3	1/3	z_{XII}	$z_A = 0.612^a$

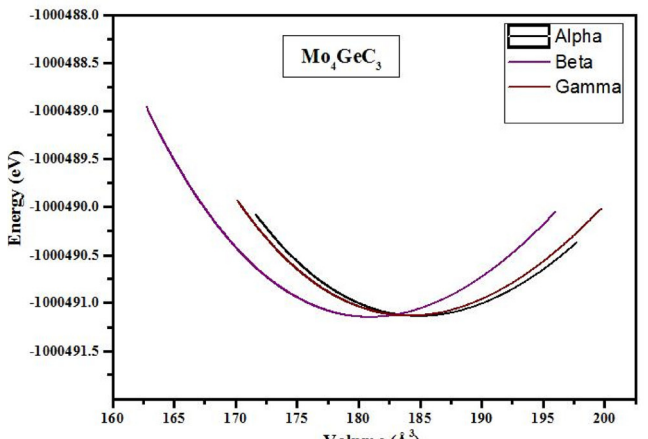
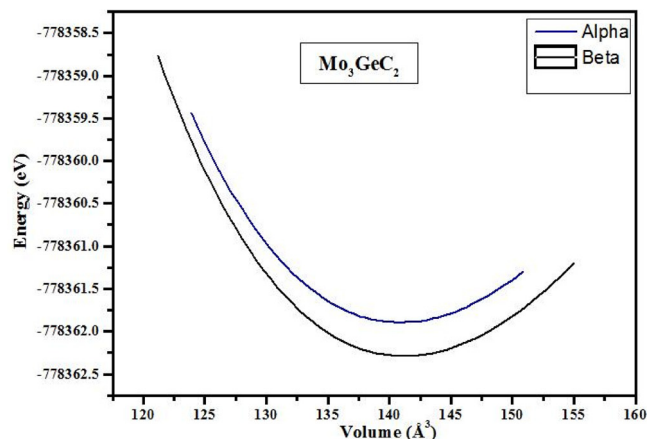


Fig. 3. Total energy as a function of the unit cell volume for $Mo_{n+1}GeC_n$, a) $n = 2$ and b) $n = 3$.

Table 2
Calculated values for the lattice parameter a and c (both in Å), c/a , bulk modulus (GPa), the pressure derivative, and the formation energy E^{for} of $Mo_{n+1}GeC_n$ ($n = 1-3$) obtained using the LDA.

	c/a (Å)	a (Å)	c (Å)	B (GPa)	B'	E^{for} (eV/atom)	
Mo_2GeC	4.168	3.043	12.683	276.589	4.24	-8.46	
LDA [19]		3.121	12.332	225			
GGA [19]		3.148	12.625	210			
Mo_3GeC_2	Alpha	5.686	3.059	17.391	305.463	4.23	
	Beta	5.744	3.050	17.519	306.442	4.30	-8.73
Mo_4GeC_3	Alpha	7.189	3.097	22.264	311.704	4.37	
	Beta	7.903	2.979	23.541	319.692	4.23	-8.95
	Gamma	7.199	3.091	22.253	313.124	4.41	

equation of state (EOS) due to Birch-Murngham, equilibrium lattice parameters and bulk moduli are determined [18]. The plots of the total energy versus volume and energy versus c/a are shown in Fig. 2 and Fig. 3, respectively. From our calculations for the Mo_3GeC_2 and Mo_4GeC_3 phases, it can be seen that the β polymorph of both materials is more stable. Our obtained results with LDA functional for lattice parameters, bulk moduli, and their pressure derivatives are reported in Table 2, whereas, in Table 1, our obtained results for the optimized values of free internal parameters within LDA functional are reported. We see that results obtained here are in reasonable agreement with the available theoretical data for Mo_2GeC [19]. For Mo_3GeC_2 and Mo_4GeC_3 , because of no reported theoretical results in the literature, our

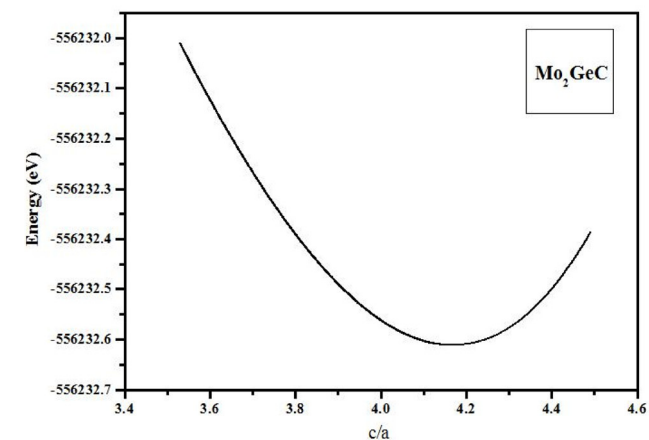
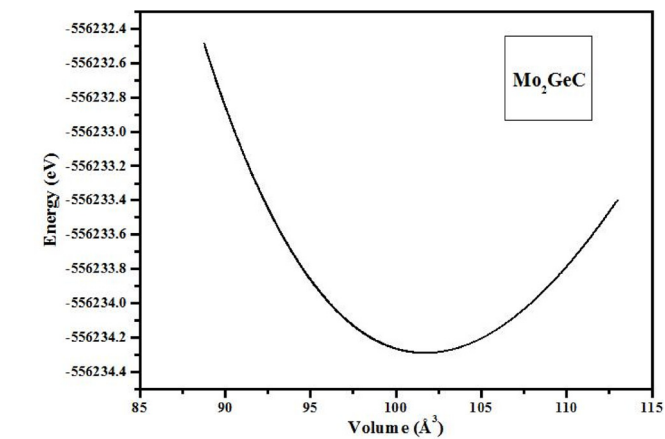


Fig. 2. Total energy as a function of a) the unit cell volume and b) c/a , for Mo_2GeC .

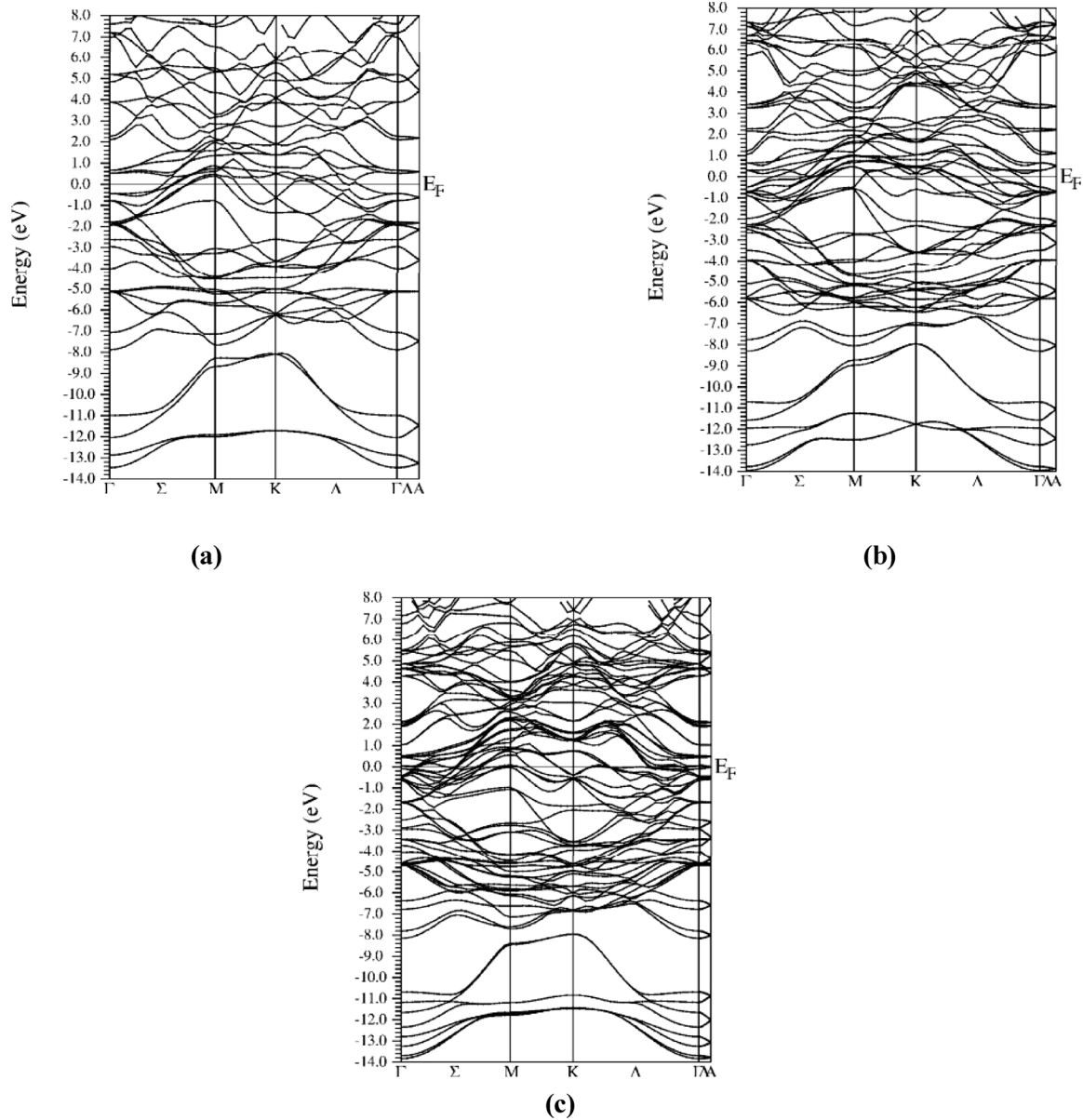


Fig. 4. The calculated LDA band structure of $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$, a) $n = 1$, b) $n = 2$ and c) $n = 3$.

calculated values should be considered as the first prediction.

3.1.2. Formation energy

In order to investigate the phase stability for the studied MAX phases i.e. $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ phases ($n = 1, 2$, and 3), their formation energies are calculated. The energy of formation per atom is defined as [20]:

$$E_{\text{for}}^{\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n} = \frac{E_{\text{total}}^{\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n} - xE_{\text{solid}}^{\text{Mo}} - yE_{\text{solid}}^{\text{Ge}} - zE_{\text{solid}}^{\text{C}}}{x + y + z} \text{ with } n=1,2 \text{ and } 3. \quad (1)$$

where x stands for Mo, y for Ge, and z for C atoms in the unit cell. We have ($x = 4, y = 2$ and $z = 2$) for $n = 1$, ($x = 6, y = 2$ and $z = 4$) for $n = 2$ and ($x = 8, y = 2$ and $z = 6$) for $n = 3$. $E_{\text{total}}^{\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n}$, $E_{\text{solid}}^{\text{Mo}}$, $E_{\text{solid}}^{\text{Ge}}$ and $E_{\text{solid}}^{\text{C}}$ represents the total energy values for the $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ phases, and Mo, Ge and C atoms in the solid form, respectively, in their stable structures. Our calculated results for the formation energy are displayed in Table 2. Our calculations show the formation energies of -8.46 eV/atom, -8.73 eV/atom and -8.95 eV/atom, respectively, for Mo_2GeC , $\beta\text{-Mo}_3\text{GeC}_2$ and $\beta\text{-Mo}_4\text{GeC}_3$. From these results, one can see that all values are negative, which implies that $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ MAX phases, from the

thermodynamic point of view, are energetically favorable and these structures are possible to be formed experimentally by chemical synthesis.

3.2. Electronic properties

3.2.1. Band structure

By using the results of equilibrium lattice parameters obtained in this study, calculations concerning the electronic band structures of $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ ($n = 1, 2$, and 3) were performed in the Brillouin zone along with the high symmetry directions. The obtained band structures show considerable overlapping of the conduction and valence bands without having any bandgap at the Fermi level as shown in Fig. 4, confirming the metallicity of Mo_2GeC , $\beta\text{-Mo}_3\text{GeC}_2$, and $\beta\text{-Mo}_4\text{GeC}_3$ MAX phases. Moreover, one can see from Fig. 4, a strong anisotropic behavior with minor energy dispersion along c -direction, showing their electrical conductivity is anisotropic and lower in the c -direction as compared to that inside their basal planes. This is a consequence of the nano-laminated structure of the MAX phases under investigation.

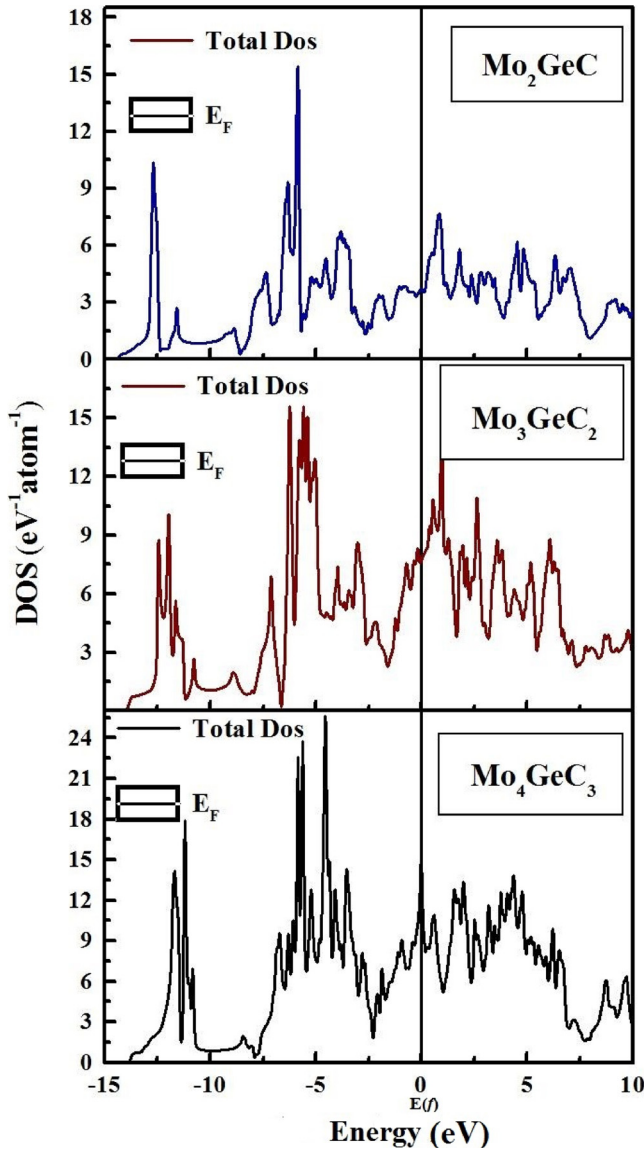


Fig. 5. The total density of states (DOS) obtained using the LDA for $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$, a) $n = 1$, b) $n = 2$ and c) $n = 3$, as a function of energy (E). Fermi level is set to 0 eV.

3.2.2. Electronic densities of states (DOS)

In Figs. 5 and 6, the calculated total and partial DOS of $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ ($n = 1, 2$, and 3) are shown. It can be seen that at the E_F , the values of DOS for Mo_2GeC , $\beta\text{-Mo}_3\text{GeC}_2$, and $\beta\text{-Mo}_4\text{GeC}_3$ phases are 3.54 states/eV/unit, 7.56 states/eV/unit and 14.44 states/eV/unit, respectively, reflecting the differences for $n = 1, 2$ and 3 . Accordingly, their conductivity results are found in order: $\beta\text{-Mo}_4\text{GeC}_3 > \beta\text{-Mo}_3\text{GeC}_2 > \text{Mo}_2\text{GeC}$. It is further noted from the analysis of the TDOS and PDOS plots that the major contribution comes from the Mo-4d electrons to the DOS at the E_F , which resultantly dominate the conduction properties. The Ge-4s and C-2s states also contribute noticeably but their contribution is lesser than that of the Mo-4d orbitals. The energy states lying in a range from -15 eV to 0 eV are due to the hybridization of the Mo-4d, Ge-4s, Ge-4p, C-2s, and C-2p states. The analysis of the PDOS plots discloses another attractive characteristic of the Mo-4d and C-2p states; the hybridizing peak of the bonding between Mo-4d and C-2p states is stronger compared to the hybridization between Mo-4d and Ge-4p states in the lower energy range.

3.3. Elastic and mechanical properties

The knowledge of the elastic constants of a crystalline material is very important because one can predict the response of a material when the external stress is applied and provides with critical understanding about many of the solid-state properties of the material including brittleness, ductility, stiffness, structural stability, normal modes of oscillations, propagation of elastic waves and anisotropy. We have used the method developed by Morteza Jamal [21], integrated into WIEN2k code as the IRelast package to investigate the elastic behavior of $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ ($n = 1, 2$ and 3) compounds. The results for the five independent elastic constants (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , and $C_{44} = C_{55}$) of the $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ ($n = 1, 2$, and 3) in their hexagonal geometry are listed in Table 3. As can be seen from Table 3, the calculated values of the C_{ij} for all phases under study are positive. Furthermore, the standard criteria for the mechanical stability $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $(C_{11} - C_{12}) > 0$ and $(C_{11} - C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2$ [22] is also found to be satisfied, showing that the investigated phases of $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ ($n = 1, 2$ and 3) are mechanically stable. To comprehend the mechanical properties with clarity, elastic moduli (E , B , and G), G/B or B/G (Pugh ratio), Poisson's ratio (ν), and elastic anisotropy index (A) are also calculated. The obtained values are shown in Table 4. In order to determine the parameters concerning mechanical properties, Voigt (V) [23], Reuss (R) [24,25], and Voigt-Reuss and Hill (VRH) [26,27] approximation schemes are normally used. For a polycrystalline material, in the Voigt scheme, the aggregate strain is considered uniform in line with the external strain whereas in the Reuss approximation scheme, aggregate stress is considered uniform in line with the external stress. Polycrystalline elastic parameters are computed by employing the VRH scheme as well [26,27]. To calculate the mechanical properties, the following equations are used:

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (2)$$

and

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (3)$$

where

$$B_V = \frac{1}{9}(2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}) \quad (4)$$

and

$$G_V = \frac{1}{30}(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 12C_{66}) \quad (5)$$

where B_V and G_V are the B and G in terms of the Voigt approximation.

$$B_R = \frac{((C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2)}{(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13})} \quad (6)$$

$$G_R = \frac{\frac{5}{2}[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2]C_{55}C_{66}}{[3B_V C_{55}C_{66} + ((C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2)^2(C_{55} + C_{66})]} \quad (7)$$

B_R and G_R are the B and G in terms of the Reuss approximation.

$$C_{66} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (8)$$

Young's modulus is used as

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

The anisotropy index (A) is given by

$$A = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \quad (10)$$

To find the Poisson ratio (σ), the relation,

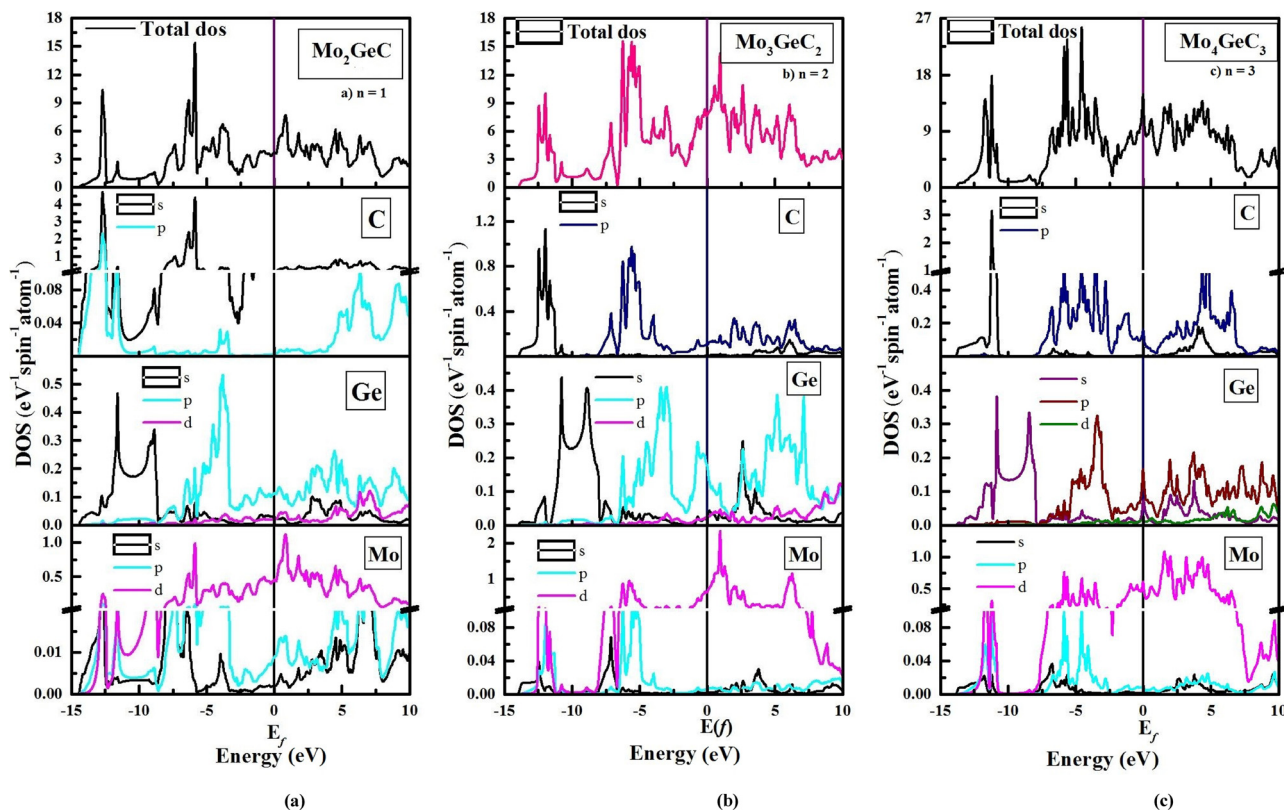


Fig. 6. Total and partial density of states (PDOS) obtained using the LDA for $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$, a) $n = 1$, b) $n = 2$ and c) $n = 3$, as a function of energy (E). Fermi level is set to 0 eV.

Table 3

The calculated elastic constants for $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ ($n = 1-3$) obtained using the LDA.

	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{13} (GPa)	C_{33} (GPa)	C_{55} (GPa)	C_{66} (GPa)
Mo_2GeC	295.419	268.572	242.074	400.010	29.158	13.424
LDA [19]	331	136	184	342	123	97.5
GGA [19]	296	152	175	323	95	72
Mo_3GeC_2	426.319	232.663	235.063	479.669	139.945	96.828
Mo_4GeC_3	416.679	246.219	255.232	479.891	115.054	85.230

Table 4

The calculated Young's modulus (E), bulk modulus (B), shear modulus (G), Poisson's ratio (ν), and the anisotropic index (A) for $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ ($n = 1-3$).

	E (GPa)	B (GPa)	G (GPa)	B/G	G/B	ν	A
Mo_2GeC	77.317	275.653	26.601	10.36	0.10	0.453	0.55
Mo_3GeC_2	341.745	303.700	130.193	2.33	0.43	0.312	1.28
Mo_4GeC_3	298.496	313.105	111.287	2.81	0.36	0.341	1.19

$$\sigma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (11)$$

is used. Among the calculated parameters, B and G , measure the material's resistance to fracture and plastic deformation, respectively.

Table 5

The calculated transverse elastic wave velocity (v_t), longitudinal elastic wave velocity (v_l), the average wave velocity (v_m), Debye temperature (θ_D), thermal expansion coefficient (α), and phonon heat capacities at constant volume and constant pressure (C_v and C_p) at 300 K for $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ ($n = 1-3$).

	v_t (10^3 m/s)	v_l (10^3 m/s)	v_m (10^3 m/s)	θ_D (K)	α (10^{-5} K^{-1})	C_v (J/mol K)	C_p (J/mol K)
Mo_2GeC	1.69	5.86	1.93	673.44	0.95	78.55	79.00
Mo_3GeC_2	3.58	7.11	4.01	728.93	0.85	113.35	113.90
Mo_4GeC_3	3.31	7.02	3.73	754.70	0.84	148.32	149.06

The results of B obtained in terms of elastic constants agree very well with the results obtained by employing the Muraghan equation of state (EOS) [18], showing that our estimated results of elastic constants for Mo_2GeC , $\beta\text{-Mo}_3\text{GeC}_2$ and $\beta\text{-Mo}_4\text{GeC}_3$ are accurate and precise. The stiffness of a solid is estimated by the value of its Young modulus (E). The higher value of E indicates that the material is stiffer. According to the values of E -listed in Table 4, they are found in the following order: $E(\beta\text{-Mo}_3\text{GeC}_2) > E(\beta\text{-Mo}_4\text{GeC}_3) > E(\text{Mo}_2\text{GeC})$.

Elastic anisotropy index (A) is an important parameter that is used to understand the anisotropic character of a material. If the value of A is 1, the material is said to be isotropic. However, if the values of A are higher or lower than 1, reflect that the material is an anisotropic one. From our computed results for A , shown in Table 4, MAX phases (Mo_2GeC , $\beta\text{-Mo}_3\text{GeC}_2$, and $\beta\text{-Mo}_4\text{GeC}_3$) have anisotropic character.

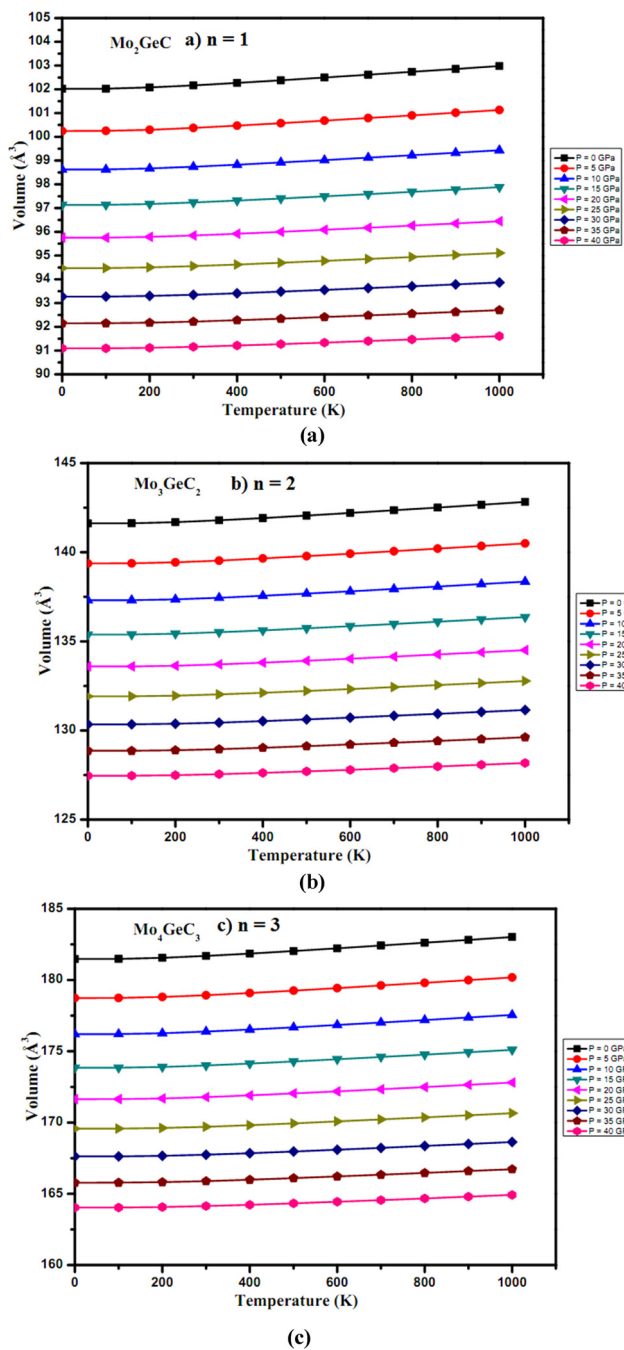


Fig. 7. Temperature effects on the lattice parameter at different pressures for $Mo_{n+1}GeC_n$, a) $n = 1$, b) $n = 2$ and c) $n = 3$.

Another important elastic parameter, the Poisson's ratio (σ), is linked to the material's stability against the shearing stress which gives the knowledge regarding its chemical bonding. Poisson's ratio is determined by the ratio of transverse strain to longitudinal strain for a given tensile stress. Moreover, from the Poisson ratio (σ) value, the brittleness or ductile nature of the material can be understood. Indeed, for brittle materials, this value is found to be small, whereas, for ductile metallic materials, the typical value of the Poisson ratio (σ) is found to be 0.33 [28]. In our case, the value of this parameter was found for Mo_2GeC , $\beta-Mo_3GeC_2$, and $\beta-Mo_4GeC_3$ compounds, approximately 0.33, which shows their borderline ductile nature. Another parameter, the Pugh's indicator, B/G , or G/B [29] also exposes the brittle or ductile nature of a material. It is recorded that if $B/G > 1.75$, the material will be ductile otherwise the material will be brittle [30]. Similarly, if G/B

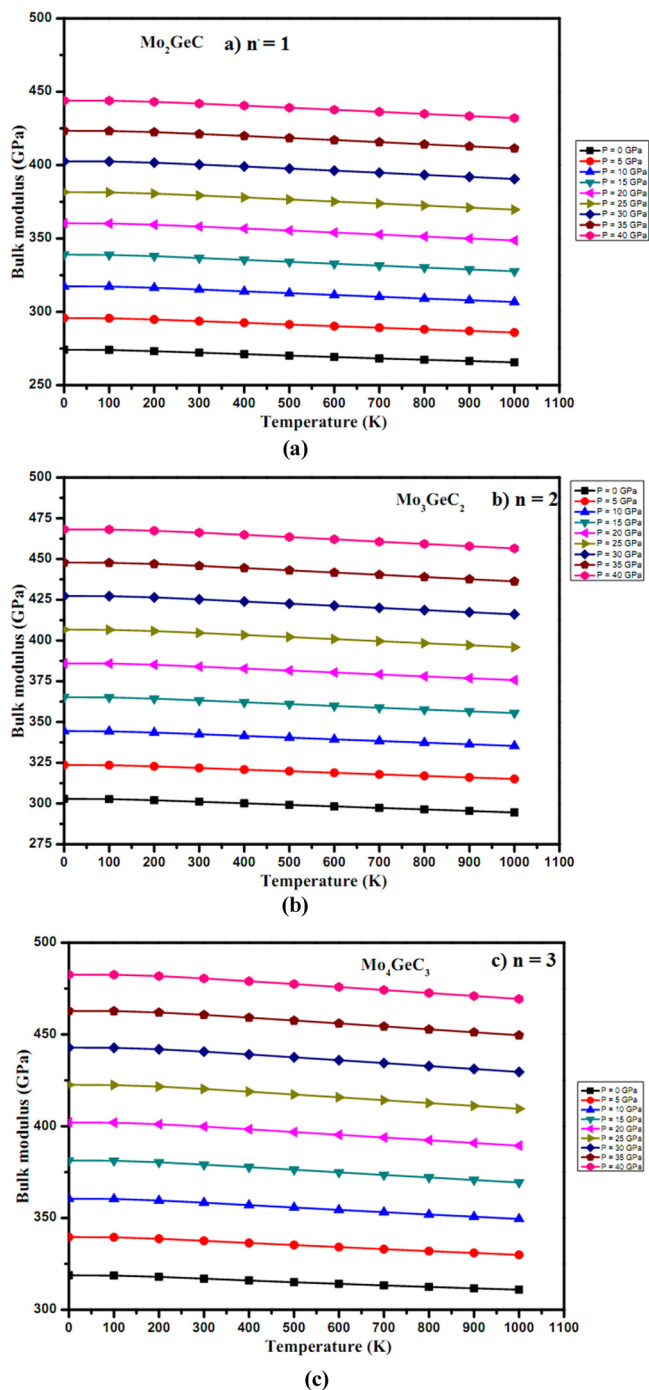


Fig. 8. Temperature effects on bulk modulus at different pressures for $Mo_{n+1}GeC_n$, a) $n = 1$, b) $n = 2$ and c) $n = 3$.

$B < 0.5$, the material will be ductile, if not, the material should be brittle. The results of all Mo_2GeC , $\beta-Mo_3GeC_2$, and $\beta-Mo_4GeC_3$ compounds under this study have $B/G > 1.75$ and $G/B < 0.5$, consequently, compounds are predicted to be ductile.

4. Thermal properties

In this study, the thermal properties of the $Mo_{n+1}GeC_n$ ($n = 1, 2$, and 3) are computed by the "quasi-harmonic Debye model", in the temperature range from 0 K to 1000 K as this model demonstrates its complete suitability in this range. This model is successfully applied for the study of different materials [31–33]. The pressure effect on the title

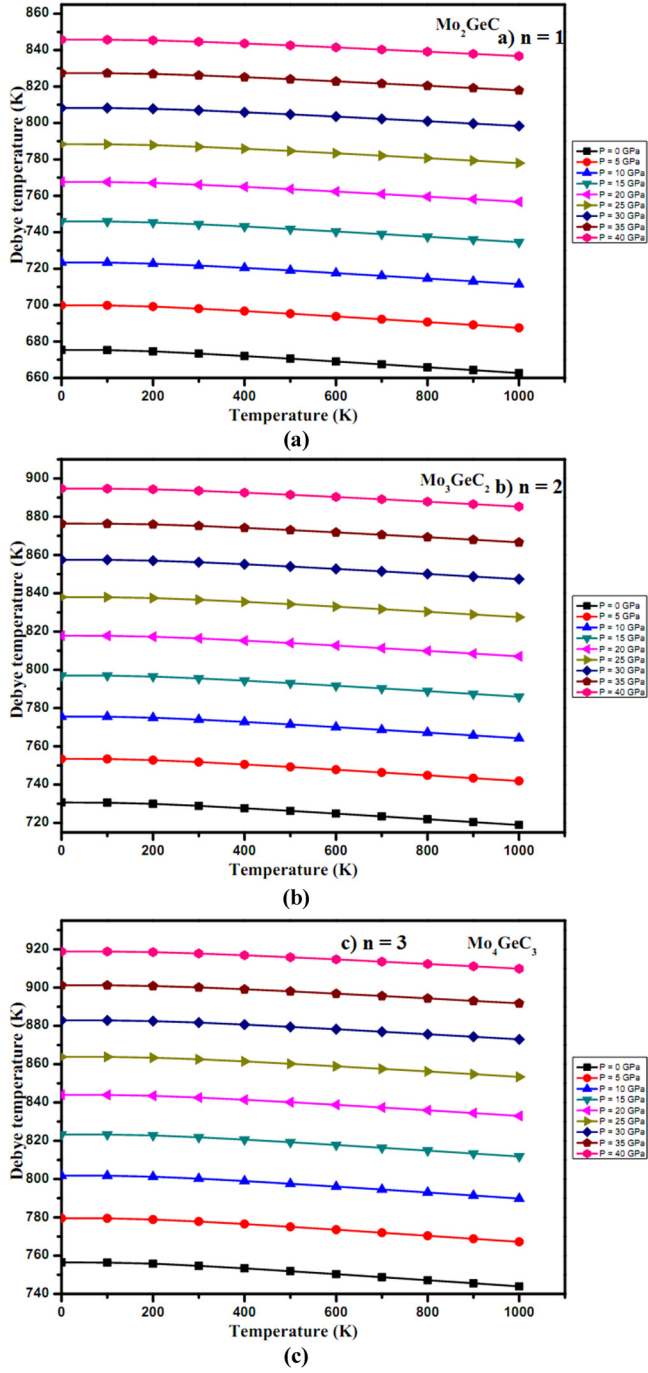


Fig. 9. Variation of the Debye temperature with temperature at different pressures for $Mo_{n+1}GeC_n$, a) $n = 1$, b) $n = 2$ and c) $n = 3$.

materials is studied in a range from 0 GPa to 40 GPa. The Debye temperature (θ_D) is calculated from the elastic constants which determine the velocity of sound in the crystal. Debye temperature depends on v_m , the mean propagation velocity of sound. The series of equations used to calculate θ_D are given below following the procedure as reported in references [34–36] in literature:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{-1/3} v_m \quad (12)$$

with,

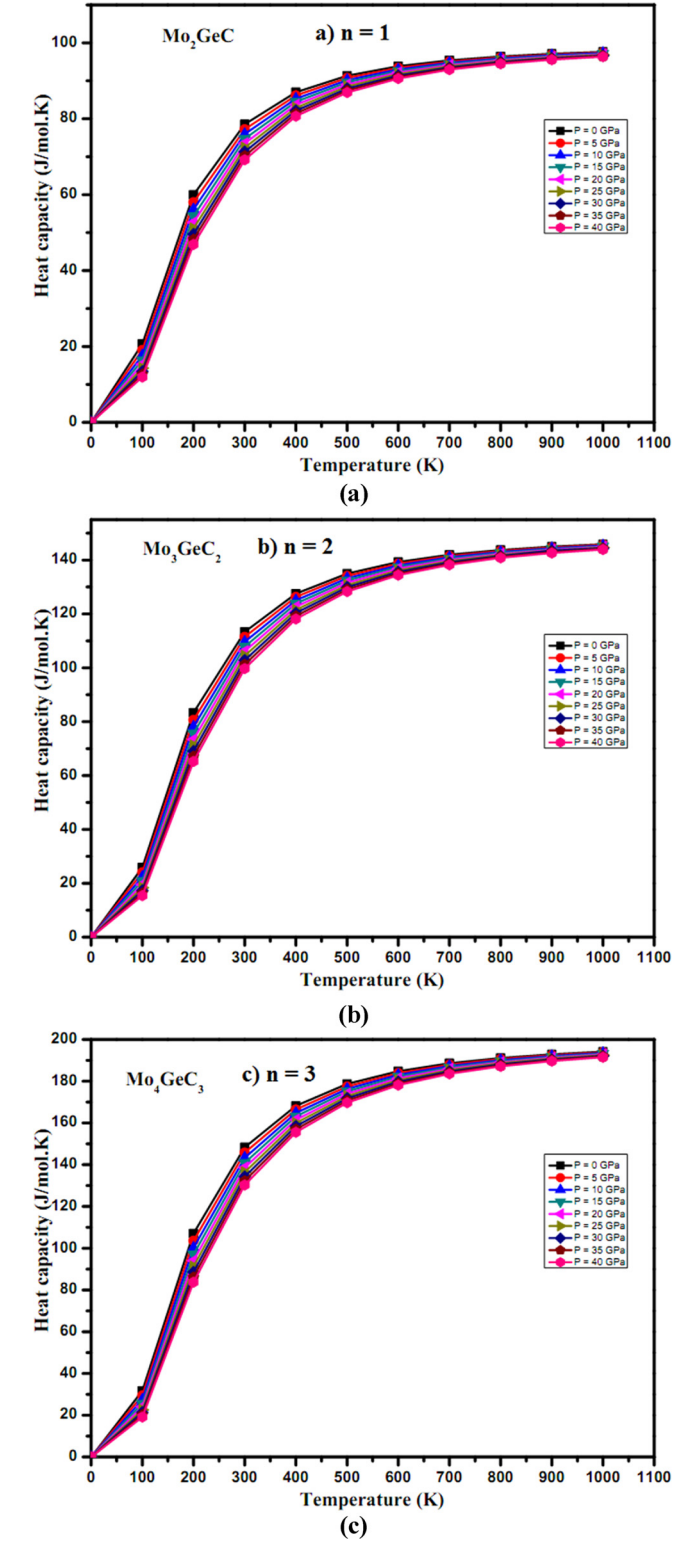


Fig. 10. Heat capacity depending on the temperature at different pressures for $Mo_{n+1}GeC_n$, a) $n = 1$, b) $n = 2$ and c) $n = 3$.

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (13)$$

$$v_l = \left(\frac{B + \frac{4G}{3}}{\rho} \right)^{1/2} \quad (14)$$

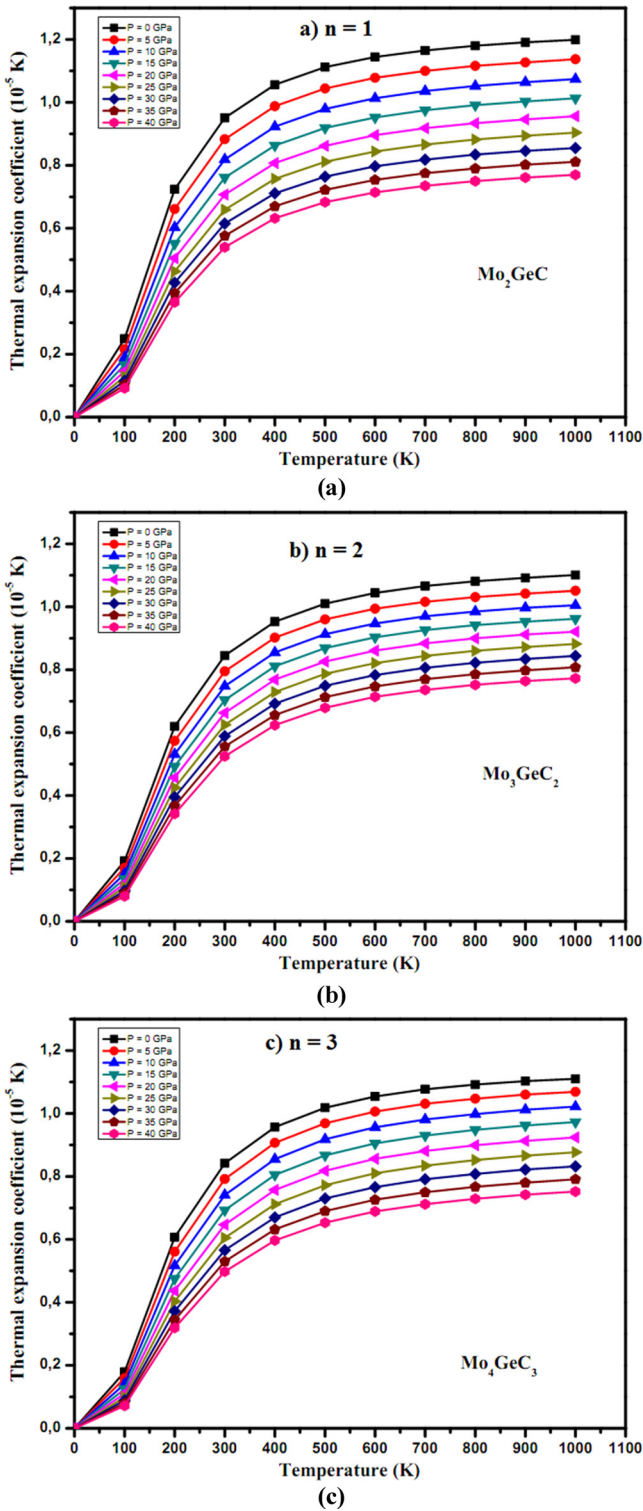


Fig. 11. Thermal expansion coefficient depending on the temperature at different pressures for $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$, a) $n = 1$, b) $n = 2$ and c) $n = 3$.

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (15)$$

where N_A is the Avogadro's number, k_B is the Boltzmann constant, n represents the number of atoms per formula unit, h is the Planck's constant, M is used for the molecular weight, ρ symbolizes the density, v_m represents the average sound velocity, and v_t and v_l are the transverse and longitudinal sound velocities, respectively. The results obtained

from our calculations for specific heat capacities at constant volume & pressure (C_V & C_P), respectively, thermal expansion coefficient values (α), θ_D , v_T , v_l , and v_m at 300 K for $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ ($n = 1, 2$ and 3) are presented in Table 5.

The relationships between volume and temperature, bulk modulus B and temperature, Debye temperature θ_D and temperature, heat capacities and temperature, and thermal expansion coefficient α and temperature at different pressures for $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ ($n = 1, 2$ and 3) are shown in Figs. 7–11, respectively. It should be noted that the volume has an almost linear increase with the temperature. Whereas the bulk moduli were found to be decreased with increasing temperature at fixed pressure and increased with pressure at a fixed temperature. For Debye temperature, we see that the decrease in the values of θ_D is approximately linear with pressure. If we compare the results of θ_D at different temperatures and pressures for MAX phases of $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ ($n = 1, 2$ and 3), we note that the values of θ_D obey the following order: (β - Mo_4GeC_3) > θ_D (β - Mo_3GeC_2) > θ_D (Mo_2GeC). In general, Debye temperature reflects the hardness of a material. In terms of Debye temperature, one can infer the order of hardness of the compounds under study as: (β - Mo_4GeC_3) > (β - Mo_3GeC_2) > (Mo_2GeC) because Mo_2GeC , β - Mo_3GeC_2 , and β - Mo_4GeC_3 have Debye temperature values of 673.44 K, 728.93 K, and 754.70 K, respectively, at 0 GPa and ambient temperature.

To describe thermal properties of solids, the determination of specific heat at constant volume (C_V) is crucial. C_V values are found to increase gradually with increasing temperature and finally found to converge to a constant value at certain temperature endorsing the classical Dulong-petit law limit, like for many other solids at sufficiently high temperatures [37]. The obtained specific heat capacity values corresponding to 0 GPa and ambient temperature, at constant volume for Mo_2GeC , β - Mo_3GeC_2 , and β - Mo_4GeC_3 are 78.55 J/mol.K, 113.35 J/mol.K and 148.32 J/mol.K, respectively. The coefficient of thermal expansion (α) is associated with the asymmetry (anharmonicity) of the thermal vibrations of the atoms. From Fig. 11, it can be seen that, for a given temperature, α is strongly decreased with rising pressure, whereas for a given pressure, α is found to be increased with temperature. The results of the coefficients of the thermal expansion at ambient temperature and 0 GPa for Mo_2GeC , β - Mo_3GeC_2 , and β - Mo_4GeC_3 are $0.95 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $0.85 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, and $0.84 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, respectively. It is instructive to note that unlike phonon heat capacities, the variation in the coefficients of thermal expansion is small among the Mo_2GeC , β - Mo_3GeC_2 and β - Mo_4GeC_3 MAX phase compounds. This implies that the vibrational characters of the atoms in these compounds are almost identical.

5. Conclusions

The structural, mechanical, elastic, electronic, and thermodynamic characteristics of the $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ ($n = 1, 2$, and 3) MAX phase materials were computed by employing the first principles FP-LAPW method based on the DFT. Our computed results showed that the β polymorphs (Mo_3GeC_2 and Mo_4GeC_3) are more stable as their formation energy values are more negative. The values of DOS at the E_F for Mo_2GeC , β - Mo_3GeC_2 , and β - Mo_4GeC_3 phases were found to be 3.54 states/eV/unit, 7.56 states/eV/unit and 14.44 states/eV/unit which indicated their predicted level of electrical conductivity. The plots of the band structure, as well as the density of states, also showed that these MAX phases under investigation are conductors, with a major contribution coming from the Mo-4d electronic states. The PDOS also exposed an interesting feature that the bonding between Mo-4d and C-2p states is stronger than that between the Mo-4d and Ge-4p in the low energy range. The criteria for mechanical stability were found to be satisfied, showing that our phases are mechanically stable. Moreover, from our calculations of mechanical and elastic parameters, we found that the MAX phases investigated in this study are anisotropic and ductile. The thermodynamic properties of $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ ($n = 1, 2$, and 3), over a range of temperature

0 K to 1000 K and pressure 0 GPa–40 GPa, endorsed Dulong-Petit law at high temperature. Comparatively high values of Debye temperature for $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ ($n = 1, 2, \text{ and } 3$) highlighted their strong inter-atomic binding force, hardness, melting point, etc. than many other well-known materials like iron, steel, and WO_3 . As far as we know, there is no data to be found in existing literature concerning the thermo-physical properties studied here. Hence, our predictions in this regard are expected to serve as a reference for future research on the MAX phase compounds belonging to the $\text{Mo}_{n+1}\text{GeC}_n$ ($n = 1, 2, \text{ and } 3$) family.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationships that could be construed as a potential conflict of interest.

Acknowledgments

Bin-Omran acknowledges the financial support of Research Supporting project number (RSP-2020-82), at King Saud University, Riyadh, Saudi Arabia.

References

- [1] M.W. Barsoum, MAX Phases: Properties of Machinable Carbides and Nitrides, Wiley VCH, 2013.
- [2] H. Nowotny, Prog. Solid State Chem. 2 (1970) 27–62.
- [3] H. Nowotny, J.C. Schuster, P. Rogl, J. Solid State Chem. 44 (1982) 126–133.
- [4] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, J. Less Common Met. 7 (1964) 133–138.
- [5] W. Jeitschko, H. Nowotny, Monatschrift für Chemie 98 (1966) 329–337.
- [6] H. Wolfsgruber, H. Nowotny, F. Benesovsky, Monatschrift für Chemie 98 (1967) 2403.
- [7] A.T. Procopio, M.W. Barsoum, T. El-Raghy, Metall. Mater. Trans. 31A (2000) 333–337.
- [8] A.T. Procopio, T. El-Raghy, M.W. Barsoum, Metall. Mater. Trans. 31A (2000) 373–378.
- [9] M.W. Barsoum, Prog. Solid State Chem. 28 (2000) 201.
- [10] M. Sundberg, G. Malmqvist, A. Magnusson, T. El-Raghy, Ceram. Int. 30 (2004) 1899–1904.
- [11] M.W. Barsoum, D. Brodtkin, T. El-Raghy, Scr. Mater. 36 (1997) 535.
- [12] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, Metall. Mater. Trans. A 30 (1999) 1727.
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, 2001.
- [14] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [15] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [16] M.W. Barsoum, Structure, bonding, and defects, MAX Phases, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013, p. 13.
- [17] Y. Bai, N. Srikanth, C. Kai Chua, K. Zhou, Crit. Rev. Solid State 10 (2017) 1080.
- [18] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 30 (1944) 5390.
- [19] D. Huang, R. Qiu, C. Mo, T. Fa, Comput. Mater. Sci. 137 (2017) 306–313.
- [20] Z.W. Huang, Y.H. Zhao, P.D. Han, H. Hou, Physica B. (2012).
- [21] J. Morteza, IRelast Package: User's guide, Elastic Hexagonal.12.1, (2012).
- [22] D.C. Wallace, Thermodynamics of Crystals, Wiley, New York, 1972.
- [23] F. Mouhat, F.-X. Coudert, Phys. Rev. B 90 (2014) 224104.
- [24] V. Brazhkin, High-Pressure Res. 27 (2007) 333–351.
- [25] A. Reuss, Math Phys 9 (1929) 49–58.
- [26] J.J. Gilman, Electronic Basis of the Strength of Materials, Cambridge University Press, 2003.
- [27] R. Hill, The elastic behavior of a crystalline aggregate, Proc. Phys. Soc. Lond., Sect. A 65 (5) (1952) 349.
- [28] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, Ann. Rev. Mater. Res. 31 (2001) 1.
- [29] S. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, the London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine J Sci 45 (367) (1954) 823–843.
- [30] X.Q. Chen, H.Y. Niu, D.Z. Li, Y.Y. Li, Intermetallics 19 (2011) 1275–1281.
- [31] Shakeel Ahmad Khandy, Jeng-Da Chai, J. Magn. Magn. Mater. 487 (2019) 165289.
- [32] Mohammed M. Obeid, Majid M. Shukur, Shaker J. Edrees, R. Khenata, M.A. Ghebouli, Shakeel Ahmad Khandy, A. Bouhemadou, Hamad Rahman Jappor, Xiaotian Wang, Chem. Phys. 526 (2019) 110414.
- [33] Sajad Ahmad Dar, Shakeel Ahmad Khandy, Ishtihadah Islam, Dinesh C. Gupta, Umesh Kumar Sakalle, Vipul Srivastava, Khursheed Parrey, Chin. J. Phys. 55 (2017) 1769.
- [34] Z. Sun, S. Li, R. Ahuja, J.M. Schneider, Solid State Commun. 129 (2004) 589–592.
- [35] C. Jasiukiewicz, V. Karpus, Solid State Commun. 128 (2003) 167–169.
- [36] O. Anderson, E. Schreiber, N. Soga, Elastic Constants, and Their Measurements, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [37] A.T. Petit, P.L. Dulong, Ann. Chim. Phys. 10 (1819) 95.