

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Hassiba Benbouali de Chlef

Faculté des Sciences Exactes et Informatique

Département de Physique



THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT LMD

Filière : Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Par

Ahmed AZZOUZ RACHED

Thème :

**L'étude des propriétés structurales, mécaniques, électroniques
et thermodynamiques de la phase MAX Zr_2AlC dopée par les
métaux de transition.**

Soutenue le 12/07/2021, devant le jury composé de :

khaled EL-MILOUDI	Professeur	U.H.B-Chlef	Président
Habib RACHED	Professeur	U.H.B-Chlef	Rapporteur
Oussama BARAKA	MCA	U.H.B-Chlef	Examineur
Samih DERGAL	MCA	U.H.B-Chlef	Examineur
Ali BENTOUAF	Professeur	U.M.T-Saida	Examineur
Mostafa DJARMOUNI	MCA	U.A.Z-Relizane	Examineur

Année Universitaire 2020-2021

Remerciement

Je remercie d'abord Allah, tout puissant, de m'avoir donné la force pour suivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Ce travail de recherche a été réalisé au laboratoire de Physique Théorique et de Physique des Matériaux (LPTPM), de la Faculté des Sciences Exactes et Informatique de l'Université Hassiba Benbouali de Chlef (UHBC) sous la direction de Monsieur le Professeur **HADJ MELIANI Mohammed**.

Je remercie particulièrement mon directeur de thèse, Monsieur **Habib RACHED**, Professeur à l'université de Hassiba Benbouali (Chlef). Ses idées, ses conseils et surtout la confiance qu'il m'a témoignée m'ont permis de mener à bien ces recherches. Je remercie donc aussi bien le scientifique que l'homme.

J'exprime ici, mes sincères remerciements à toute l'équipe du laboratoire de Physique Théorique et de Physique des Matériaux, en particulièrement l'équipe (**TDOS**) surtout le Professeur **Hafid Khalfoun** et le doctorant **Tariq HADJI** pour les précieux conseils qu'ils m'ont apportés.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur **Khaled EL-MILOUDI** à l'université de Hassiba Benbouali (Chlef) pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail, et pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury de cette thèse. Je remercie infiniment monsieur le Professeur **Ali BENTOUAF** de l'Université Dr Moulay Tahar (Saida) pour accepter notre invitation et de pouvoir le compter parmi les membres du jury. J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le docteur (MCA) **Mostefa DJERMOUNI** de l'Université Ahmed ZABANA (Relizane) d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je tiens également à remercier Madame le docteur (MCA) **Samaha DERGAL** et Monsieur le docteur (MCA) **Oussama BARAKA** de l'université de Hassiba Benbouali (Chlef) d'avoir tous accepté d'examiner le travail de ma thèse.

Un remerciement spécial s'adresse à Monsieur le docteur **Abdul HADI** et le docteur **Madjibul Haque BABU** du Bangladesh pour leurs fructueuses discussions que nous avons eu sur quelques parties de mon travail et leurs remarques intéressantes ; Ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude

Enfin, les grands remerciements à mes chers parents, à mes sœurs, à mes frères et à tous les amis pour tous les encouragements et soutiens.

Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées

DFT Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)

LDA Approximations de la densité locale (Local Density Approximation)

LSDA Approximations de la densité de spin locale (Local Spin Density Approximation)

GGA Approximations du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)

APW Onde plane augmentées (Augmented Plane Wave)

LAPW Onde plane augmentées linéarisées (Linearised Augmented Plane Wave)

FP-(L)APW Full potentiel (linéarisées) onde plane augmentées plus local orbitals

PBE Perdew-Burke-Ernzerhof

SCF Self Consistent Field

ZB Zone de Brillouin (Brillouin Zone)

EOS Equation d'état (Equation of state)

B₀ Module de compressibilité (Bulk modulus)

B'₀ Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité

E_{xc} Energie d'échange-corrélation (Exchange-Correlation energy)

E_F Energie de Fermi (Fermi energy)

SG Groupe d'espace (Space Group)

G module de cisaillement (Shear Modulus)

E Module de Young (Young Modulus)

DOS Densité d'états (Density of states)

TDOS/ PDOS Densité d'états totale/ partielle (Total/ Partial Density of States)

Résumé

L'objectif principal de cette thèse est de donner un rapport sur les propriétés physiques des composés phase MAX Zr_2AlC dopée par les métaux de transition. Cette étude a été réalisée par la méthode *ab-initio* des ondes planes (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dans cette méthode, les potentiels d'échange-corrélation (XC) sont considérés dans l'approximation de la densité locale (LDA). Les paramètres structuraux optimisés tels que les paramètres de réseau sont en bon accord avec les résultats expérimentaux pour les composés ternaires, et diminuer régulièrement avec l'augmentation de Y dans les composés $(Zr_{1-x}Y_x)_2AlC$ avec $Y=Ti, V, \text{ and } Cr$. Après cela, les constants élastiques C_{ij} et d'autres coefficients élastiques ont été calculés, et la stabilité thermodynamique et la stabilité mécanique de ces composés ont été théoriquement confirmées par des valeurs négatives d'énergie de formation et les constantes élastiques satisfont complètement aux critères de stabilité mécanique, respectivement. En utilisant les valeurs des C_{ij} et en se basant sur l'approximation de Voigt-Reuss-Hill, nous avons étudié les propriétés mécaniques macroscopiques classant nos composés comme matériaux fragile. Les structures électroniques indiquent que tous nos composés présentent un comportement métallique et cette métallicité est due à la forte liaison covalente *p-d*. De plus, l'effet de la température et de la pression sur la capacité calorifique, la température de Debye et le volume à condition ambiante sont calculés par le modèle quasi-harmonique de Debye. Par conséquent, nos résultats peuvent être considérés comme une première prédiction théorique quantitative pour les composés quaternaires, notre ambition est que ces calculs inspirent de nouvelles recherches expérimentales sur ces composés.

Les Mots clés : Les composés Phase MAX ; Calculs de premier principe ; Propriétés Mécaniques ; Propriétés thermodynamiques.

ABSTRACT

The main investigation goal of this work is to give report on physical properties of transition metal-doped MAX phase Zr_2AlC . This study is achieved by means of the *ab-initio* plane wave method (FP-LAPW) in the framework of the density functional theory (DFT). In this method, the exchange-correlation (XC) potentials are considered within the local density approximation (LDA). The optimized structural parameters such as lattice parameters are found to be in good agreement with the experimental results for the ternary compounds, and decrease steadily with increase Y in $(Zr_{1-x}Y_x)_2AlC$ compounds with Y=Ti, V, and Cr. After that, elastic constants C_{ij} and other elastic coefficients have been calculated, and the thermodynamically stability and mechanical stability of these compounds have been theoretically firmly confirmed by negative values of formation energy and elastic constants completely satisfy the criteria of the mechanical stability, respectively. Using the C_{ij} values and based on the Voigt-Reuss-Hill approximation, we have investigated macroscopic mechanical properties class our compounds as brittle materials. The electronic structures indicate that all our compounds exhibit a metallic behavior and this metallicity is due to the strong *p-d* covalent bonding. Furthermore, the effect of temperature and pressure on the heat capacity, Debye temperature and the volume at ambient condition are calculated by the quasi-harmonic Debye model. Therefore, our results can be considered as a first quantitative theoretical prediction for the quaternary compounds, it is our ambition that these calculations will inspire further experimental research on these compounds.

Keywords: MAX phase compounds; First-Principle calculations; Mechanical properties; Thermodynamic properties.

ملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو إعطاء تقرير حول الخواص الفيزيائية لتهجين العناصر الانتقالية مع مركب Zr_2AlC phases MAX تمت هذه الدراسة عن طريقة (*ab-initio*) مع الموجات السطحية في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). في هذه الطريقة، يتم تعيين كمون التبادل والترابط (XC) ضمن تقريب الكثافة المحلية (LDA). تم العثور على المعلمات الهيكلية المحسنة مثل معلمات الشبكة لتكون متوافقة بشكل جيد مع النتائج التجريبية للمركبات الثلاثية، وتنخفض بثبات مع الزيادة Y في مركبات $(Zr_{1-x}Y_x)_2AlC$ مع $Y=Ti, V, Cr$. بعد ذلك، تم حساب الثوابت المرنة (C_{ij}) والمعلمات المرنة الأخرى، وتم تأكيد الاستقرار الديناميكي الحراري والاستقرار الميكانيكي لهذه المركبات من الناحية النظرية من خلال القيم السلبية لطاقة التكوين والثوابت المرنة التي تفي تمامًا بمعايير الثبات الميكانيكي، على التوالي. باستخدام قيم C_{ij} واستنادًا إلى تقريب Voigt-Reuss-Hill، قمنا بالتحقيق في الخصائص الميكانيكية العيانية التي تصنف مركباتنا على أنها مواد هش. تشير الهياكل الإلكترونية إلى أن جميع مركباتنا تظهر سلوكًا معدنيًا وأن هذه الفلزية ترجع إلى الترابط التساهمي القوي $p-d$. علاوة على ذلك، يتم حساب تأثير درجة الحرارة والضغط على السعة الحرارية ودرجة حرارة ديباي والحجم في الظروف المحيطة بواسطة نموذج ديباي شبه التوافقي. لذلك، يمكن اعتبار نتائجنا بمثابة أول تنبؤ نظري كمي للمركبات الرباعية، وطموحنا أن هذه الحسابات ستلهم المزيد من البحث التجريبي على هذه المركبات.

الكلمات المفتاحية: مركبات MAX phase, حسابات المبدأ الأول, الخواص الميكانيكية, الخواص الديناميكية الحرارية.

Tables des matières

Introduction Générale

Introduction	1
Références bibliographiques	4

Chapitre I : Généralités sur les Phases MAX

I.1. Introduction	6
I.2. Historique des phases MAX	6
I.3. Définition des phases MAX	10
I.4. Structure cristallographique	10
I.5. Propriétés des phases MAX	13
I.6. Domaine d'applications	15
Références bibliographiques	17

Chapitre II : Approches et méthodes de Calcul

II.1. Approche ab-initio	19
II.1.1. Introduction	19
II.1.2. Equation de Schrödinger d'un cristal	19
II.1.3. Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer	23
II.1.4. Approximation de Hartree-Fock	23
II.1.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	24
II.1.5.1. Théorème de Hohenberg et Kohn	24
II.1.5.2. Les équations de Kohn et Sham	26
II.1.5.3. La fonctionnelle d'échange et corrélation	27
II.1.5.3.a- L'approximation de la densité locale (LDA)	28
II.1.5.3.b- L'approximation du gradient généralisé (GGA)	29
II.1.5.4. Le cycle auto-cohérent (Self Consistent Field SCF) dans les calculs de la DFT	29

II.2. Présentation de la FP-LAPW	30
II.2.1. Introduction	30
II.2.2. Les types de base des méthodes de premier principe	32
II.2.2.1. La base localisée autour d'un site atomique	32
II.2.2.2 La base délocalisée	32
II.2.2.3. La base mixte	33
II.2.3. Les caractéristiques générales de la méthode FP-LAPW	33
II.2.3.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	33
II.2.3.2. Le principe de la méthode LAPW	35
II.2.3.3. Le développement en orbitales locales	36
II.2.4. La méthode LAPW+LO	36
II.2.5. La méthode APW+lo	37
II.2.6. Le concept de la méthode FP-LAPW	38
II.2.7. Le code WIEN2K	39
II.2.7.1. L'initialisation	39
II.2.7.2. Le calcul auto-cohérent	39
II.2.7.3. La détermination des propriétés	40
Références bibliographiques	41

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction	43
III.2. Détails de calcul	43
III.3. Les propriétés structurales	47
III.3.1. Structure cristalline	47
III.3.2. Les paramètres structuraux	48
III.3.3. Les énergies de formation	55
III.4. Les propriétés élastiques	55

III.4.1. Stabilité mécanique.....	57
III.4.2. Méthode de Voigt-Reuss-Hill pour la structure poly-cristalline.....	57
III.4.3. Le comportement ductile/fragile des matériaux.....	58
III.4.4. Dureté.....	59
III.4.5. L'anisotropie des matériaux.....	59
III.4.6. La température de Debye.....	60
III.4.7. Les propriétés mécaniques du matériau $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$	61
III.4.8. Les propriétés mécaniques du matériau $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$	66
III.4.9. Les propriétés mécaniques du matériau $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$	72
III.5. Les propriétés électroniques	77
III.5.1. Etude des propriétés électroniques du matériau $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$	77
III.5.1.a. Structure de bandes du matériau $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$	77
III.5.1.b. Densité d'états du matériau $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$	79
III.5.2. Etude des propriétés électroniques du matériau $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$	81
III.5.2.a. Structure de bandes du matériau $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$	81
III.5.2.b. Densité d'états du matériau $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$	83
III.5.3. Etude des propriétés électroniques du matériau $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$	85
III.5.3.a. Structure de bandes du matériau $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$	85
III.5.3.b. Densité d'états du matériau $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$	87
III.6. Les propriétés thermodynamiques	89
III.6.1. Modèle quasi-harmonique de Debye	89
III.6.2. Les propriétés thermodynamiques du matériau $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$	91
III.6.2.1. Le volume sous température et pression	91
III.6.2.2. La capacité calorifique à volume constant (C_v)	92
III.6.2.3. La capacité calorifique à pression constante (C_p)	93

III.6.2.4. La température de Debye (Θ_D)	94
III.6.3. Etude des propriétés thermodynamiques du matériau $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$	95
III.6.3.1. Le volume sous température et pression	95
III.6.3.2. La capacité calorifique à volume constant (C_v)	96
III.6.3.3. La capacité calorifique à pression constante (C_p)	97
III.6.3.4. La température de Debye (Θ_D)	98
III.6.4. Etude des propriétés thermodynamiques du matériau $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$	99
III.6.4.1. Le volume sous température et pression	99
III.6.4.2. La capacité calorifique à volume constant (C_v)	100
III.6.4.3. La capacité calorifique à pression constante (C_p)	101
III.6.4.4. La température de Debye (Θ_D)	102
Références bibliographiques	104

Conclusion Générale

Conclusion Générale	109
---------------------------	-----

Liste des Travaux Scientifiques réalisés

1) Publications internationales	112
2) Communications nationales et internationales	113

Liste des Figures

Figure	Titre	Page
Chapitre I : Généralités sur les Phases MAX		
Figure (I.1)	Structures cristallines de diverses phases MAX.....	8
Figure (I.2)	Localisation dans le tableau périodique des éléments constitutifs des phases MAX.....	10
Figure (I.3)	La maille élémentaire des phases $M_{n+1}AX_n$ pour $n = 1-3$	12
Figure (I.4)	Structure de la phase Ti_3SiC_2 observée au METHR	13
Figure (I.5)	Quelques applications des phases MAX.....	16
Chapitre II : Approches et méthodes de Calcul		
Figure (II.1)	Interdépendance des équations de Kohn et Sham.....	27
Figure (II.2)	Schéma de cycle auto-cohérent (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham.....	30
Figure (II.3)	Les différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des fonctions d'ondes.....	31
Figure (II.4)	(a) Approximation Muffin-tin de la forme du potentiel, (b) Forme de la fonction d'onde dans les deux régions.....	34
Figure (II.5)	Potentiel «Muffin-Tin».....	34
Figure (II.6)	(a) Potentiel muffin-tin, (b) Potentiel complet.....	38
Figure (II.7)	L'organigramme des programmes du code Wien2k.....	40
Chapitre III : Résultats et discussions		
Figure (III.1)	La maille élémentaire des composés $(Zr_{1-x}Y_x)_2AlC$ avec $Y = (Ti, V, Cr)$ et la description de la maille des phases. (a) (b).....	48
Figure (III.2)	Variation de l'énergie totale et de c/a en fonction du volume pour le matériau $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$	52
Figure (III.3)	Variation de l'énergie totale et de c/a en fonction du volume pour le matériau $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$	52

Figure (III.4)	Variation de l'énergie totale et de c/a en fonction du volume pour le matériau $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$	53
Figure (III.5)	Variation des paramètres de réseau d'équilibre des trois alliages $(Zr_{1-x}Y_x)_2AlC$ en fonction de la concentration x	54
Figure (III.6)	Variation de l'énergie totale des trois alliages en fonction de la concentration x	54
Figure (III.7)	Variation des coefficients élastiques en fonction de la concentration $[Ti(x)]$	62
Figure (III.8)	Variation des modules élastiques en fonction de la concentration $[Ti(x)]$	63
Figure (III.9)	Variation des facteurs anisotropes en fonction de la concentration $[Ti(x)]$	65
Figure (III.10)	Variation des vitesses du son et les températures de Debye en fonction de la concentration $[Ti(x)]$	66
Figure (III.11)	Variation des coefficients élastiques en fonction de la concentration $[V(x)]$	68
Figure (III.12)	Variation des modules élastiques en fonction de la concentration $[V(x)]$	69
Figure (III.13)	Variation des facteurs anisotropes en fonction de la concentration $[V(x)]$	70
Figure (III.14)	Variation des vitesses du son et les températures de Debye en fonction de la concentration $[V(x)]$	71
Figure (III.15)	Variation des coefficients élastiques en fonction de la concentration $[Cr(x)]$	72
Figure (III.16)	Variation des modules élastiques en fonction de la concentration $[Cr(x)]$	74
Figure (III.17)	Variation des facteurs anisotropes en fonction de la concentration $[Cr(x)]$	75
Figure (III.18)	Variation des vitesses du son et les températures de Debye en fonction de la concentration $[Cr(x)]$	76
Figure (III.19)	La zone de Brillouin et les points de haute-symétrie pour la structure hexagonale [52].....	77
Figure (III.20)	Structures de bandes pour $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$ avec (a) $x=0$ et (b) $x=1$.	78

Figure (III.21)	Structures de bandes pour le composé $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$ avec (a) $x=0.25$, (b) $x=0.50$ et (c) $x=0.75$	78
Figure (III.22)	Densité d'états totale et partielle du composé $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$ avec (a) $x=0$ et (b) $x=1$	80
Figure (III.23)	Densité d'états totale et partielle du composé $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$ avec (a) $x=0.25$, (b) $x=0.50$ et (c) $x=0.75$	81
Figure (III.24)	Structures de bandes pour $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$ avec (a) $x=0$ et (b) $x=1$...	82
Figure (III.25)	Structures de bandes pour le composé $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$ avec (a) $x=0.25$, (b) $x=0.50$ et (c) $x=0.75$	82
Figure (III.26)	Densité d'états totale et partielle du composé $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$ avec (a) $x=0$ et (b) $x=1$	84
Figure (III.27)	Densité d'états totale et partielle du composé $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$ avec (a) $x=0.25$, (b) $x=0.50$ et (c) $x=0.75$	85
Figure (III.28)	Structures de bandes pour $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$ avec (a) $x=0$ et (b) $x=1$.	86
Figure (III.29)	Structures de bandes pour le composé $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$ avec (a) $x=0.25$, (b) $x=0.50$ et (c) $x=0.75$	87
Figure (III.30)	Densité d'états totale et partielle du composé $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$ avec (a) $x=0$ et (b) $x=1$	88
Figure (III.31)	Densité d'états totale et partielle du composé $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$ avec (a) $x=0.25$, (b) $x=0.50$ et (c) $x=0.75$	89
Figure (III.32)	Variation du volume (V) en fonction de : (a) la température, (b) la pression pour le matériau $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$	92
Figure (III.33)	Variation de la capacité calorifique (C_V) en fonction de : (a) la température, (b) la pression pour le matériau $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$	93
Figure (III.34)	Variation de la capacité calorifique (C_p) en fonction de : (a) la température, (b) la pression pour le matériau $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$	94
Figure (III.35)	Variation de la température de Debye (θ_D) en fonction de : (a) la température, (b) la pression pour le matériau $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$	95
Figure (III.36)	Variation du volume (V) en fonction de : (a) la température, (b) la pression pour le matériau $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$	96
Figure (III.37)	Variation de la capacité calorifique (C_V) en fonction de : (a) la température, (b) la pression pour le matériau $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$	97

Figure (III.38)	Variation de la capacité calorifique (C_p) en fonction de : (a) la température, (b) la pression pour le matériau $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$	98
Figure (III.39)	Variation de la température de Debye (θ_D) en fonction de : (a) la température, (b) la pression pour le matériau $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$	99
Figure (III.40)	Variation du volume (V) en fonction de : (a) la température, (b) la pression pour le matériau $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$	100
Figure (III.41)	Variation de la capacité calorifique (C_v) en fonction de : (a) la température, (b) la pression pour le matériau $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$	101
Figure (III.42)	Variation de la capacité calorifique (C_p) en fonction de : (a) la température, (b) la pression pour le matériau $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$	102
Figure (III.43)	Variation de la température de Debye (θ_D) en fonction de : (a) la température, (b) la pression pour le matériau $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$	103

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Chapitre I : Généralités sur les Phases MAX		
Tableau (I.1)	Liste des phases MAX ternaires actuellement connue.....	09
Tableau (I.2)	Sites et coordonnées des polymorphes actuellement connus des phases $M_{n+1}AX_n$ pour $n = 1-3$	12
Chapitre III : Résultats et discussions		
Tableau (III.1)	Détails de calcul des composés $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$	45
Tableau (III.2)	Détails de calcul des composés $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$	45
Tableau (III.3)	Détails de calcul des composés $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$	46
Tableau (III.4)	Les paramètres de réseau d'équilibre (a , c), c/a , V_0 , paramètres internes (z), modules de compressibilité (B) et leurs dérivées (B') pour $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$	49
Tableau (III.5)	Les paramètres de réseau d'équilibre (a , c), c/a , V_0 , paramètres internes (z), modules de compressibilité (B) et leurs dérivées (B') pour $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$	50
Tableau (III.6)	Les paramètres de réseau d'équilibre (a , c), c/a , V_0 , paramètres internes (z), modules de compressibilité (B) et leurs dérivées (B') pour $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$	51
Tableau (III.7)	L'énergie de formation (E_{form}) en (eV/atome) pour le composé $(Zr_{1-x}Y_x)_2AlC$ où $Y = (Ti, V \text{ et } Cr)$	55
Tableau (III.8)	Les constants élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{55} et C_{66}) (en GPa) pour le matériau $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$	61
Tableau (III.9)	Le module de compressibilité (B) en (GPa), le module de cisaillement (G) en (GPa), le rapport G/B , le module d'Young (E) en (GPa), la dureté (H_v) en (GPa), le coefficient de Poisson (ν) et la pression de Cauchy (P_X^{Cauchy} et P_Z^{Cauchy}) pour le composé $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$	63
Tableau (III.10)	Les facteurs d'anisotropie (de Zener) (A_1, A_2, A_3 et kc/ka) pour le composé $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$	64

Tableau (III.11)	Les valeurs calculées de la densité [ρ (en g/cm ³)], des vitesses du son [v_l, v_t, v_m (en m/s)] et de la température de Debye (θ_D en K) pour le composé (Zr _{1-x} Ti _x) ₂ AlC.....	65
Tableau (III.12)	Les constants élastiques (C ₁₁ , C ₁₂ , C ₁₃ , C ₃₃ , C ₅₅ et C ₆₆) (en GPa) pour le matériau (Zr _{1-x} V _x) ₂ AlC.....	66
Tableau (III.13)	Le module de compressibilité (B) en (GPa), le module de cisaillement (G) en (GPa), le rapport G/B, le module d'Young (E) en (GPa), la dureté (Hv) en (GPa), le coefficient de Poisson (ν) et la pression de Cauchy (P _X ^{Cauchy} et P _Z ^{Cauchy}) pour le composé (Zr _{1-x} V _x) ₂ AlC.....	68
Tableau (III.14)	Les facteurs d'anisotropie (de Zener) (A ₁ , A ₂ , A ₃ et kc/ka) pour le composé (Zr _{1-x} V _x) ₂ AlC.....	70
Tableau (III.15)	Les valeurs calculées de la densité [ρ (en g/cm ³)], des vitesses du son [v_l, v_t, v_m (en m/s)] et de la température de Debye (θ_D en K) pour le composé (Zr _{1-x} V _x) ₂ AlC.....	71
Tableau (III.16)	Les constants élastiques (C ₁₁ , C ₁₂ , C ₁₃ , C ₃₃ , C ₅₅ et C ₆₆) (en GPa) pour le matériau (Zr _{1-x} Cr _x) ₂ AlC.....	72
Tableau (III.17)	Le module de compressibilité (B) en (GPa), le module de cisaillement (G) en (GPa), le rapport G/B, le module d'Young (E) en (GPa), la dureté (Hv) en (GPa), le coefficient de Poisson (ν) et la pression de Cauchy (P _X ^{Cauchy} et P _Z ^{Cauchy}) pour le composé (Zr _{1-x} Cr _x) ₂ AlC.....	73
Tableau (III.18)	Les facteurs d'anisotropie (de Zener) (A ₁ , A ₂ , A ₃ et kc/ka) pour le composé (Zr _{1-x} Cr _x) ₂ AlC.....	75
Tableau (III.19)	Les valeurs calculées de la densité [ρ (en g/cm ³)], des vitesses du son [v_l, v_t, v_m (en m/s)] et de la température de Debye (θ_D en K) pour le composé (Zr _{1-x} Cr _x) ₂ AlC.....	76

Introduction générale



Introduction générale

Depuis sa naissance, l'homme a cherché à améliorer et développer ses conditions de vie en créant, à partir de son environnement, où nous avons remarqué que toujours l'évolution perceptible dans sa vie, il n'en reste pas moins vrai que l'on est toujours à la recherche du parfait. Malheureusement, il marque bien souvent que les nouveaux résultats ne peuvent être optimaux dans tous les domaines. Ceci est similaire aux chercheurs en science des matériaux, bien que des progrès aient 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 éléments du tableau périodique, il est possible de les agencer pour fabriquer des outils ayant des propriétés adaptées à leur objet et rechercher toujours des matériaux ayant un des propriétés le plus étendu possible. Il est très difficile de concilier plusieurs propriétés par exemple une forte résistance mécanique avec une faible densité. Axé notre travail sur ce côté de développer et afficher une classe de ces matériaux, relativement récente, présentant un éventail de propriétés suffisamment large pour que l'on leur prête attention.

Depuis quelques années, une partie de la communauté scientifique (chimistes, physiciens et technologues) ont examiné et élaboré de nouvelles substances parmi lesquelles les phases MAX [1]. Récemment, un grand nombre de phases MAX a été théoriquement et expérimentalement étudiés en raison de leurs propriétés qui combinent à la fois des comportements métalliques et céramiques [2-4]. C'est grâce à les lois de la mécanique quantique; parce que les propriétés de la matière dépendent des lois qui gouvernent les interactions des électrons et des noyaux atomiques, car ces particules constituent la matière ordinaire. Nous pensons que pour une meilleure compréhension de la nature des propriétés des phases MAX, il est important de continuer à chercher et à découvrir de nouvelles structures et compositions MAX. Il est encourageant, car, Il existe de nombreuses autres phases MAX théoriquement stables.

Les phases $M_{n+1}AX_n$, ou MAX, sont des nanolamellaires, hexagonales, usinables, des carbures et nitrures de métaux de transition, où $n = 1, 2$ ou 3 , M est un métal de transition, A est un élément du groupe A (principalement des groupes 13 et 14), et X est C et/ou N [5 -9]. Ces phases sont caractérisées par une combinaison unique de propriétés à la fois métalliques et céramiques : très bonne conductivité électrique et thermique, excellente résistance aux chocs thermiques, etc.... Le fait que ces phases soient des précurseurs pour les $MX^{\text{ènes}}$ et l'augmentation spectaculaire de l'intérêt pour ces derniers pour un grand nombre d'applications rendent les premiers encore plus précieux [10, 11]. Nous décrivons ici la structure de la plupart,

sinon de toutes, les phases MAX connues à ce jour. Actuellement, il existe plusieurs centaines de compositions MAX dont, environ 16 éléments A et 14 éléments M ont été incorporés dans ces phases. La découverte récente des phases MAX quaternaires à partir des dopages à l'intérieur et hors du plan dans les composés conduira à la découverte de bien d'autres. La diversité chimique des phases MAX détient la clé pour éventuellement optimiser les propriétés pour les applications potentielles. Étant donné que de nombreuses phases quaternaires plus récentes (et supérieures) n'ont pas encore été caractérisées, il reste encore beaucoup à faire [12].

L'objectif de cette thèse est l'étude des propriétés physiques de la phase MAX Zr_2AlC pur et dopée aux métaux de transition, [Titane $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$, Vanadium $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$ et Chrome $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$ avec $(0 \leq x \leq 1)$]. L'étude de ce type d'alliage quaternaire est très récente. Ce travail contient trois grandes parties :

Dans la première partie, nous rassemblons les résultats des calculs effectués sur les propriétés structurales de nos composés. Nous avons déterminé les paramètres de maille, le volume de la maille ainsi que les positions internes (a , c , V et z), le module de compressibilité et sa dérivée (B et B'), la variation de l'énergie totale ainsi que les paramètres du réseau en fonction de la concentration. Une étape incontournable dans l'évaluation de notre étude est la détermination des propriétés mécaniques où nous avons développé les calculs des constantes élastiques. Puis, en utilisant l'approximation de Hill [13], qui donne la moyenne arithmétique des valeurs obtenues par les deux approximations de Voigt et Reuss [14-16], nous avons calculé les modules d'élasticité pour la forme poly-cristalline à partir des constantes élastiques : le module de compression (B), le module de cisaillement (G), le module d'Young (E), les facteurs d'anisotropie (A_i à $i=1-3$ et k_c/k_a), les pressions de Cauchy (P_x^{Cauchy} et P_y^{Cauchy}), la dureté (H_v) et le rapport de Poisson (ν). À partir des modules d'élasticité, nous avons aussi déterminé les vitesses des ondes longitudinales et transversales (V_l et V_t), et la température de Debye (θ_D).

La deuxième partie fait le point sur les propriétés électroniques, où nous avons étudié les structures de bandes, la contribution des différentes orbitales de chaque atome, les densités d'états, et les différentes hybridations observées en utilisant la méthode du tétraèdre qui a été développée par Blöck et al. [17]

Enfin, nous avons calculé les propriétés thermodynamiques avec le modèle quasi harmonique de Debye [18, 19]. Nous avons étudié les effets de la température et de la pression sur le volume de la maille (V), les capacités calorifiques (C_v et C_p) et la température de Debye (θ_D) dans les conditions ambiantes.

Le but principal des méthodes du premier principe devait atteindre la self consistance. Cet effet est d'une grande importance pour les systèmes qui présentent un transfert de charge entre les différents types d'atomes. L'amélioration la plus importante qui a été élaborée dans les approches du premier principe, a été le développement récent de la méthode linéaire de potentiel total à base des ondes planes augmentées (FP-LAPW). Cette dernière est l'une des méthodes les plus exactes en ce qui concerne le calcul de la structure électronique des solides et ceci en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) établie en 1964 par Hohenberg & Kohn [20]. Son but principal est la modélisation de l'interaction électron-électron. Elle décrit le comportement des électrons fortement liés en présence du champ électrostatique des ions, ainsi l'électron se trouve plongé dans un potentiel effectif non local. Cependant, la connaissance de ce potentiel reste inaccessible, alors des approximations sont entreprises pour donner un potentiel local où ces derniers ne dépendent que de la densité de charge locale dite l'approximation de la densité locale (LDA) [21].

Le présent manuscrit est structuré autour de trois chapitres, une introduction générale et une conclusion.

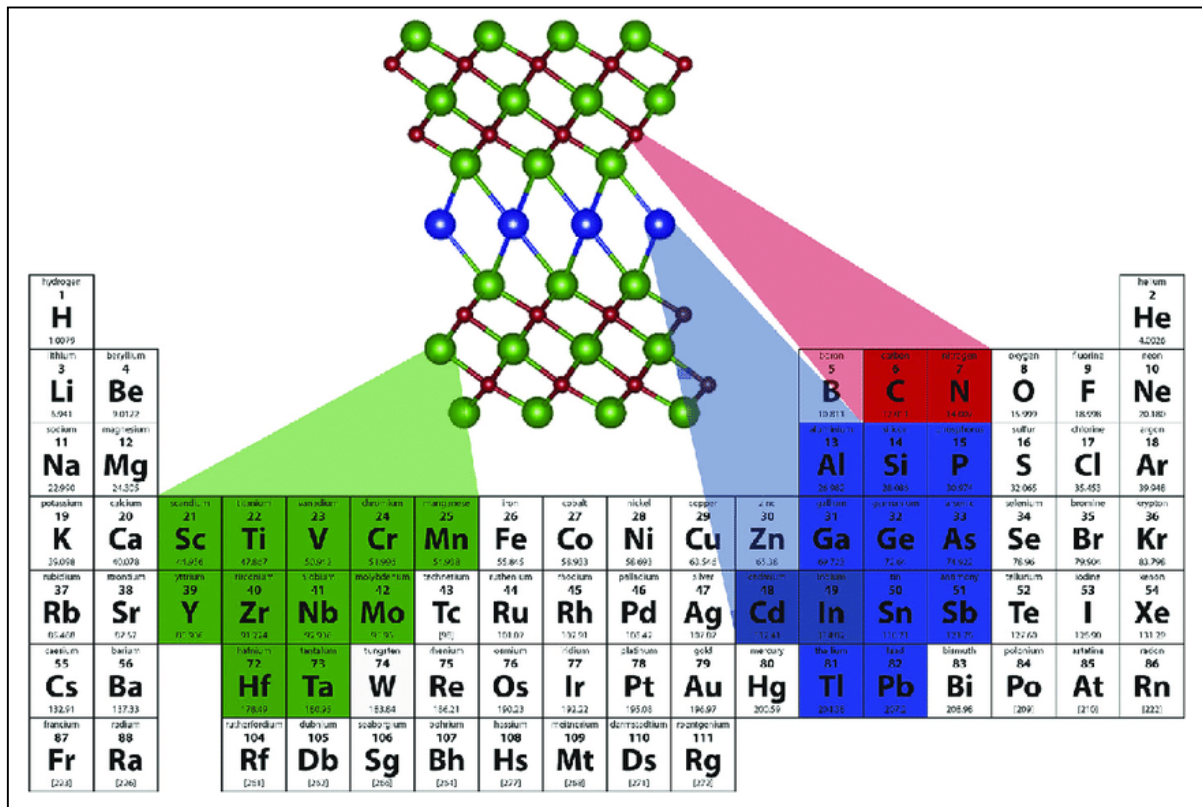
- ✓ Afin de se familiariser avec les phases MAX, nous présenterons dans le premier chapitre, la structure cristallographique des phases MAX de manière générale ainsi que quelques méthodes de préparation de cette phase MAX.
- ✓ Dans le deuxième chapitre, nous fournirons l'ensemble des approches de calcul à la compréhension de la méthode de calcul utilisée FP-LAPW.
- ✓ Le troisième chapitre résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec d'autres travaux théoriques disponibles dans la littérature.
- ✓ Le manuscrit est clôturé par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats obtenus.

Références bibliographiques

- [1] T. Lapauw, K. Lambrinou, T. Cabioc'h, J. Halim, Lu, J., A. Pesach, J. Vleugels, *Journal of the European Ceramic Society* **36** (2016) 1847–1853.
- [2] M.W. Barsoum, *Progress in Solid State Chemistry* **28** (2000) 201–281.
- [3] M.W. Barsoum, *MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, Germany (2013).
- [4] I. Ouadha, H. Rached, A. Azzouz-Rached, A. Reggad and D. Rached, *Computational Condensed Matter* **23**, (2020) e00468.
- [5] M.W. Barsoum, M. Radovic. *Annu Rev Mater Res* **41** (2011) 195-227.
- [6] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, *Monatsh. Chem* **94** (1963) 1201.
- [7] H. Nowotny, *Prog. Solid State Chem* **2** (1970) 27.
- [8] A. Azzouz-Rached, Md. M. H. Babu, H. Rached, T. Hadji, D. Rached, *Materials Today Communications* **27**, (2021) 102233
- [9] M.W. Barsoum, L. Farber, I. Levin, A. Procopio, T. El-Raghy, A. Berner. *American Ceramic Society* **82** (1999) 2545-2547.
- [10] M.W. Barsoum, T. El-Raghy. *American Scientist* **89** (2001) 334-343.
- [11] H. Yoo, M.W. Barsoum, T. El-Raghy. *Nature* **407** (2000) 581.
- [12] M. Sokol, V. Natu, S. Kota, and M. W. Barsoum, *Review Special Issue Part Two: Big Questions in Chemistry* **1** (2) (2019) 210-223.
- [13] R. Hill, *Proceedings of the Physical Society. A* **65** (1952) 349–354.
- [14] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik* (Teubner, Leipzig) (1928).
- [15] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* **9** (1929) 49.
- [16] M. A. Hadi, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **138**, (2020) 109275.
- [17] Peter E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen *Phys. Rev. B* **49** (1994) 16223
- [18] R. Fox, *the British Journal for the History of Science* **4** (1968) 1-22.
- [19] M.A. Hadi, M. Roknuzzaman, A. Chroneos, S.H. Naqib, A.K.M.A. Islam, R.V. Vovk, K. Ostrikov, *Computational Materials Science* **137** (2017) 318–326.
- [20] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** (1964) B864.
- [21] J.P. Perdew, Y. Wang, *Physical Review B* **46** (1992) 12947–12954.

Chapitre I

Généralités Sur Les Phases MAX



I.1 Introduction

Au cours des deux dernières décennies, les phases MAX ont attiré une attention considérable de la communauté scientifique en raison de leur combinaison unique et inhabituelle des propriétés métalliques et céramiques. Un autre avantage des phases MAX est la facilité avec laquelle on peut changer et ajuster leur chimie, tout en gardant leurs structures identiques. Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence la polyvalence chimique de cette classe fascinante des matériaux, avec un total de 155 compositions de phase MAX couvertes.

I.2 Historique des phases MAX

La plupart des 211 phases (par exemple, Ti_2AlC , alors appelée «phases Hägg») et 312 phases (à savoir, Ti_3SiC_2 et Ti_3GeC_2) ont été découvertes par le groupe de Nowotny à Vienne dans les années 1960 [1]. Schuster, un étudiant de Nowotny, a découvert Ti_3AlC_2 dans les années 1980 [2]. Par la suite, ces phases (plus ou moins) dormaient dans la littérature [3] jusqu'à ce que Barsoum et El-Raghy publient quelques articles en 1996 et 1997 [4,5] montrant que la plupart des phases MAX ont une combinaison remarquable de propriétés de métal et de céramique. Certains étaient légers, rigides, bons conducteurs électriques et thermiques, usinables et très résistants aux chocs thermiques et à l'oxydation. En 1999, le premier prototype d'une phase $n = 3$ (ou 413), Ti_4AlN_3 , a été découvert [6,7], ce qui a conduit au marquage de ces phases comme $M_{n+1}AX_n$ (ou MAX [8]).

En plus des phases MAX conventionnelles, des structures hybrides existent. Les premières phases hybrides ($Ti_5Si_2C_3$ et $Ti_7Si_2C_5$) ont été rapportées en 2004 par Palmquist et al [9]. Ces phases peuvent être décrites comme une combinaison de demi-cellules unitaires (UC) de phases MAX conventionnelles. Par exemple, la phase 523 (**Figure (I.1)** (G)) peut être considérée comme étant composée de deux demi-UC de 312 et 211 (**Figure (I.1)** (A, B)). De la même manière, la phase 725 a une structure hybride de deux demi-UC des phases 312 et 413 (**Figure (I.1)** (B, D)), avec une alternance de trois et quatre couches de carbure entre les couches A. Jusqu'à récemment, ces phases hybrides MAX étaient considérées comme métastables et n'étaient observées que dans des couches minces. En 2012, Lane et al [10] ont réalisé un échantillon en volume de 523 avec structure trigonale, un échantillon poreux de Ti_2AlC à 1500 °C pendant 8 heures. Quelques semaines plus tard, un autre groupe a rapporté la même phase MAX par pressage réactif à chaud d'un mélange de poudres élémentaires [11]. Cependant, la structure rapportée dans cette étude a été incorrectement résolue [10].

En 2011 et 2012, une nouvelle grande famille de carbures et nitrures des métaux de transition 2D (MXène) a été découverte à l'Université de Drexel [12,13]. Les MXènes sont appelés ainsi car ils sont produits par gravure sélective des éléments A (principalement Al) de leurs homologues MAX et le suffixe «ène» a été ajouté pour établir la connexion avec le graphène et d'autres matériaux 2D. Dans les années qui ont suivi, de nombreuses nouvelles compositions MAX en solution solide ont été synthétisées et caractérisées. À la fin de 2014, toutes les phases MAX connues étaient composées d'éléments M simples ou de quaternaires aléatoires en solution solide des sites M, A et / ou X. En 2014, la première phase 312 MAX quaternaire chimiquement ordonnée a été rapportée [14]. Peu de temps après, l'existence d'autres phases ordonnées (appelées o-MAX pour ordre hors plan) a été confirmée à l'Université de Poitiers en France et étendue à la composition 413 [15]. En 2017, un autre type de phases (appelées i-MAX pour l'ordre dans le plan) a été découvert à l'Université de Linköping en Suède [16].

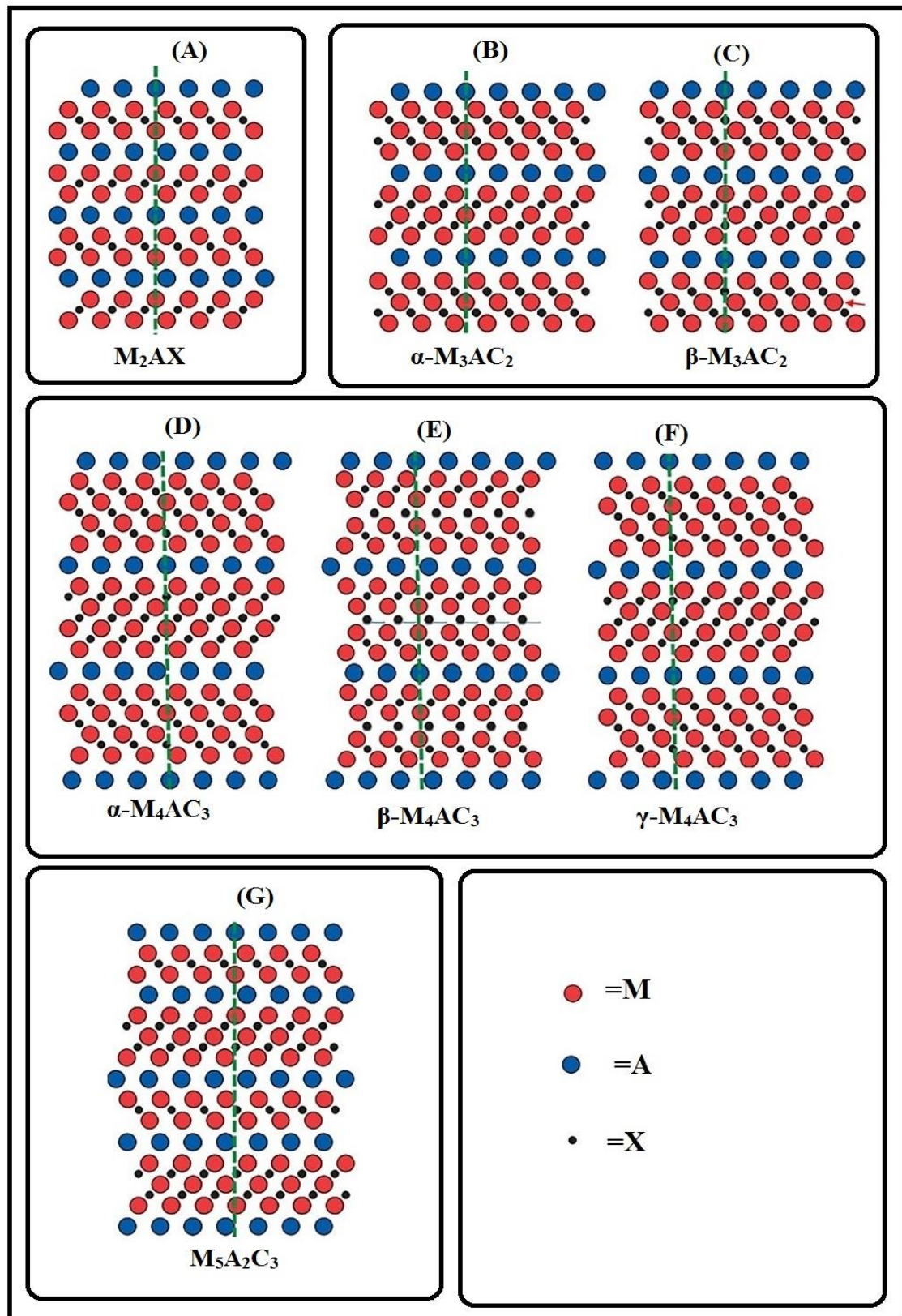


Figure (I.1) : Structures cristallines de diverses phases MAX (A) phase 211 (B) phase alpha 312 (C) phase beta 312 (D) phase alpha 413 (E) phase beta 413 (F) phase gamma 413 (F) phase 523

Le **Tableau (I.1)** répertorie quelques les phases ternaires MAX connues à ce jour.

Tableau (I.1) : Liste des phases MAX ternaires actuellement connues.

Al		Si		P	S
Ti ₂ AlC	Zr ₂ AlC	Ti ₃ SiC ₂		V ₂ PC	Ti ₂ SC
V ₂ AlC	Ti ₃ AlC ₂	Ti ₄ SiC ₃		Nb ₂ PC	Zr ₂ SC
Cr ₂ AlC	Hf ₂ AlC	Ti ₅ Si ₂ C ₃			Nb ₂ SC _{0.4}
Nb ₂ AlC	Ta ₆ AlC ₅	Ti ₇ Si ₂ C ₅			Nb ₂ SC
Hf ₃ AlC ₂	Ti ₃ AlC ₂				Hf ₂ SC
Ta ₂ AlC	Ta ₄ AlC ₃				
Ti ₅ Al ₂ C ₃	Ta ₃ AlC ₂				
Ti ₂ AlN	Nb ₄ AlC ₃				
Ti ₃ AlN ₂	Zr ₃ AlC ₂				
	V ₄ AlC ₃				
Ga		Ge		As	Zn
V ₂ GaC	Nb ₂ GaC	V ₂ GeC		V ₂ AsC	Ti ₂ ZnC
Ti ₂ GaC	Mo ₂ GaC	Ti ₂ GeC		Nb ₂ AsC	Ti ₃ ZnC ₂
Cr ₂ GaC	Ta ₂ GaC	Cr ₂ GeC			Ti ₂ ZnN
Mn ₂ GaC	V ₂ GaN	Nb ₂ GeC			V ₂ ZnC
Ti ₂ GaN	Ti ₃ GaC ₂	Ti ₃ GeC ₂			
Cr ₂ GaN	Ti ₄ GaC ₃	Ti ₄ GeC ₃			
	Ta ₄ GaC ₃				
In		Sn		Métaux précieux	Autres
Sc ₂ InC	Sc ₂ InN	Ti ₂ SnC	Ti ₃ SnC ₂	Mo ₂ AuC	Ti ₂ CdC
Ti ₂ InC	Sc ₂ InN	Hf ₂ SnN	Zr ₃ SnC ₂	Ti ₃ AuC ₂	
Zr ₂ InC	Ti ₃ InC ₂	Zn ₂ SnC	Hf ₃ SnC ₂	Ti ₃ IrC ₂	
Nb ₂ InC		Nb ₂ SnC	Ti ₇ SnC ₆		
Hf ₂ InC		Hf ₂ SnC			
		Lu ₂ SnC			
Tl		Pb			
Ti ₂ TlC		Ti ₂ PbC			
Zr ₂ TlC		Zr ₂ PbC			
Hf ₂ TlC		Hf ₂ PbC			
Zr ₂ TlN					

I.3 Définition des phases MAX

Les phases $M_{n+1}AX_n$, ou MAX, sont des carbures et des nitrures des métaux de transition en lamellaires, M est un métal de transition des groupes III_B à VI_B (Ti, Cr, Zr, Nb, Hf, ...), A est un élément des groupes III_A à VI_A (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 [17]. La **Figure (I.2)** situe les principales localisations dans le tableau périodique des éléments constitutifs les phases MAX synthétisées jusque-là.

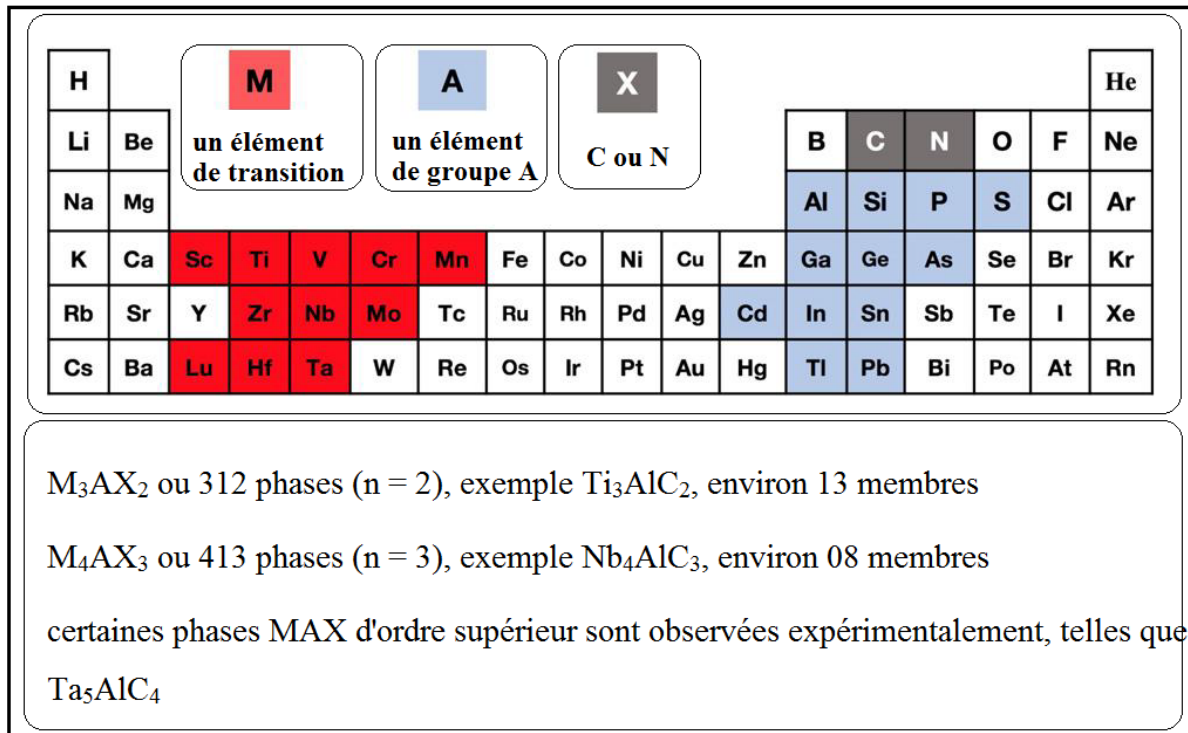


Figure (I.2) : Localisation dans le tableau périodique des éléments constitutifs des phases MAX

I.4 Structure cristallographique

Les phases MAX présentent une symétrie hexagonale et sont décrites par le groupe d'espace $P63/mmc$ (D_{6h}^4) avec deux formules unitaires par maille élémentaire. Sur la **Figure (I.3)** sont représentées les différentes mailles élémentaires selon la valeur de n («211s» pour M_2AX ($n = 1$), «312s» pour M_3AX_2 ($n = 2$), «413s» pour M_4AX_3 ($n = 3$), etc...), lié dans le nombre différent de couches M séparant les couches A. Dans les structures 312 et 413, il existe deux sites M différents, ceux adjacents à A et ceux adjacents à X, ils sont maintenant appelés M_I et M_{II} , respectivement. Dans la structure 413, il y a aussi deux sites X non équivalents, X_I sont liés à M_I et X_{II} sont liés à M_{II} . Les couches MX sont jumelées les

unes par rapport aux autres et séparées par les couches A qui agissent comme des plans miroirs.

Les paramètres de réseau a ont généralement un 3 Å, tandis que les c sont respectivement de 13 Å, 18 Å et 23–24 Å pour les phases 211, 312 et 413. Les rapports c/a vont de 4 à 8. Le **Tableau (I.2)** liste les paramètres idéalisés des divers atomes des différentes phases et polymorphes. Le paramètre Z_M est un paramètre interne des atomes M et est une mesure de l'écart par rapport à la position des octaèdres M – X [18]. Les 211 phases existent en un polymorphe, tandis que les 312 et 413 existent en deux (α et β) et trois (α , β et γ) polymorphes, respectivement [17]. Comme le montre la **Figure (I.3)**, ces polymorphes diffèrent que par la manière dont les couches M – X adjacentes.

Tableau (I.2) : Sites et coordonnées des polymorphes actuellement connus des phases $M_{n+1}AX_n$ pour $n = 1-3$.

Atomes	Wyckoff	Coordonnées		
		x	y	Z_i
M_2AX				
A	2d	1/3	2/3	$\frac{3}{4}$
M	4f	2/3	1/3	Z_M
X	2a	0	0	0
α-M_3AC_2				
A	2b	0	0	$\frac{1}{4}$
M_I	4f	1/3	2/3	Z_M
M_{II}	2a	0	0	0
X	4f	2/3	1/3	Z_C
β-M_3AC_2				
A	2d	1/3	2/3	$\frac{1}{4}$
M_I	4f	1/3	2/3	Z_M
M_{II}	2a	0	0	0
X	4f	2/3	1/3	Z_C
α-M_4AC_3				
A	2c	1/3	2/3	$\frac{1}{4}$
M_I	4e	0	0	Z_{MI}

M _{II}	4f	1/3	2/3	Z _{MII}
X _I	2a	0	0	0
X _{II}	4 ^e	2/3	1/3	Z _C
β-M₄AC₃				
A	2c	1/3	2/3	1/4
M _I	4e	1/3	2/3	Z _{MI}
M _{II}	4f	1/3	2/3	Z _{MII}
X _I	2a	0	0	0
X _{II}	4 ^e	2/3	1/3	Z _C
γ-M₄AC₃				
A	2c	1/3	2/3	1/4
M _I	4e	0	0	Z _{MI}
M _{II}	4f	1/3	2/3	Z _{MII}
X _I	2a	0	0	0
X _{II}	4 ^e	2/3	1/3	Z _C

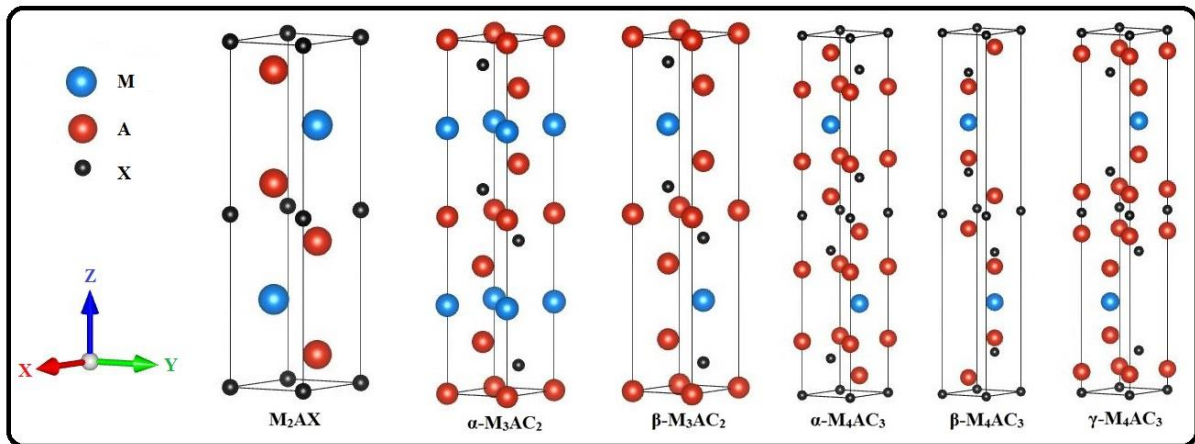


Figure (I.3) : La maille élémentaire des phases M_{n+1}AX_n pour n = 1-3

Enfin, il convient de noter que la valeur de n peut être supérieure à 3, formant par exemple des phases «514» et plus. Cependant, il n'y a que quelques exemples de telles phases {par exemple, Ta₆AlC₅ [19], Ti₇SnC₆ [20] et (Ti_{0.5}, Nb_{0.5})₅AlC₄ [21]} et aucune à ce jour n'a été synthétisée sous forme pure et donc ne sont pas caractérisés. Cependant, à mesure que n augmente, les propriétés de ces phases se rapprochent de celles de leurs carbures ou nitrures binaires correspondants. Cette structure particulière fait que les phases MAX peuvent être qualifiées comme étant des matériaux nanolamellaires montrée par l'image de microscopie électronique (METHR). La **Figure (I.4)** montre la structure nanolamellaire de la phase MAX

Ti₃SiC₂ à haute résolution. On observe une alternance des unités Ti₃C₂ (octaèdres) et des plans de silicium [22].

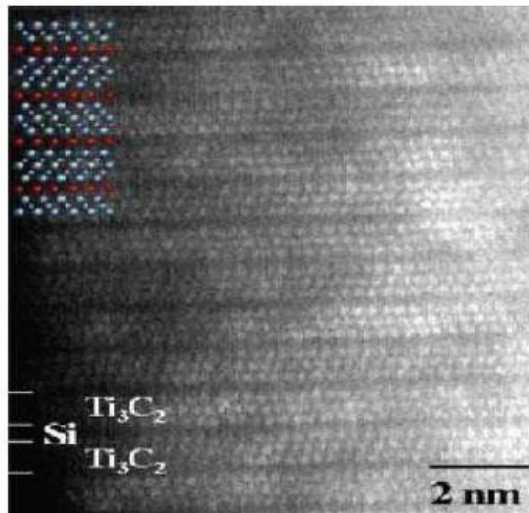


Figure (I.4) : Structure de la phase Ti₃SiC₂ observée au METHR [22]

I.5 Propriétés des phases MAX

La particularité des phases MAX est qu'elles combinent des propriétés caractéristiques des céramiques et certaines propriétés usuelles des métaux. Les propriétés d'une phase M_{n+1}AX_n présentent également souvent des similitudes avec la phase MX correspondante.

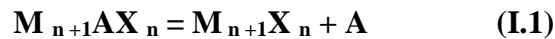
Pour les propriétés des phases MAX, c'est la structure lamellaire, caractérisée par l'exceptionnelle robustesse des liaisons M-X combinée à la relative faiblesse en cisaillement des liaisons M-A qui est à la base des inhabituelles propriétés des phases MAX.

Thermiquement, élastiquement, chimiquement, et électriquement, les phases MAX partagent les mêmes avantages que l'élément binaire MX correspondant. Elles sont élastiquement rigides, conductrices thermiques et électriques. Cependant, elles présentent un comportement mécanique très différent. Elles sont facilement usinables, résistantes aux chocs thermiques et tolérants à l'endommagement. Ce sont les seuls matériaux polycristallins qui se déforment par formation de bandes de cisaillement et de glissement combiné à la délamination de grains individuels. Les dislocations sont mobiles et se multiplient à température ambiante, glissant exclusivement sur les plans de base pour s'entasser en réseaux.

Comme la majorité des céramiques techniques, les phases MAX sont de très bons conducteurs de la chaleur : leur conductivité thermique k_t se situe autour de $30 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Cette valeur est comparable à celle du nitrure de silicium ($k(\text{Si}_3\text{N}_4) = 25 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ou de l'alumine ($k(\text{Al}_2\text{O}_3) = 32 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) [22]. Avec une conductivité thermique à température

ambiante de $34\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Le comportement thermique des phases MAX dépend de l'intensité des liaisons des atomes A dans la structure : s'ils sont faiblement liés, les couches de A peuvent constituer de puissants centres de diffusion des phonons, la contribution de phonons K_{ph} à la conductivité thermique K_t s'en trouvant alors drastiquement réduite. De plus, comme dans le cas des carbures ou nitrures binaires, il existe de fortes interactions phonons - défauts ponctuels. Finalement, la principale raison pour leur bonne conductivité thermique est leur bonne aptitude à conduire l'électricité.

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



La température de début de décomposition varie de 850°C pour le Cr_2GaN [23] à plus de 2300°C pour le Ti_3SiC_2 qui est particulièrement réfractaire [24]. Cette température de décomposition est une fonction sensiblement dépendante des impuretés (Fe, O...) présentes dans le matériau, pouvant être ajoutées volontairement ou bien provenir de contaminations lors de l'élaboration.

Les céramiques MAX sont de bons conducteurs électriques : leurs conductivités électriques se situent dans la gamme entre $0,37.10^6$ et $14,3.10^6 \Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$ correspondant à des valeurs de résistivité ρ entre $0,07.10^{-6}$ et $2,7.10^{-6}\Omega.\text{m}$, ce qui les place dans le domaine de la conduction métallique. Cette propriété les distingue donc de l' Al_2O_3 , du Si_3N_4 , ou du TiO_2 qui sont des céramiques isolantes ($\rho_{\text{TiO}_2} \approx 10^{10}\Omega.\text{m}$). Comme dans le cas des métaux, leur conductivité augmente linéairement avec la diminution de la température [25].

De manière générale, les phases MAX sont élastiquement plutôt rigides. Ceci est tout particulièrement vrai pour les composés 312. Les modules d'Young, à la température ambiante, E_{RT} , prennent des valeurs supérieures à 300 GPa. De la même manière, les modules de cisaillement μ_{RT} et de rigidité B sont généralement proches de 120 et 200 GPa respectivement. Le coefficient de Poisson pour tous ces matériaux est proche de 0.2, valeur bien plus faible que celle du Ti pur (0,3) et plus en accord avec celle du composé stœchiométrique TiC (≈ 0.19). De manière peu surprenante, étant donnée la plus grande fraction de liaisons M-X dans les composés 312 et 413 que dans les composés 211, ces derniers sont moins rigides. Par exemple, avec une valeur proche de 200 GPa, le module d'Young de Ti_2AlC est très inférieur à celui de Ti_3AlC_2 qui atteint 300 GPa. De la

même manière, les modules d'Young de Zr_2SnC , Nb_2SnC et Hf_2SnC sont plutôt faibles et ont pour valeurs respectives 178, 216 et 237 GPa.

Il ressort que ces matériaux combinent les meilleures propriétés des métaux, des excellents conducteurs électriques et thermiques, tolérants à l'endommagement, ont des ténacités élevées, sont remarquablement usinables, et ceci indépendamment de leurs propriétés mécaniques, sont très résistants aux chocs thermiques, plastiques à haute température avec des propriétés très respectables, et les meilleures propriétés des céramiques, résistants à l'oxydation, aux acides et aux bases, réfractaires, cinétiques de croissance de grain lentes, conservation des propriétés mécaniques à haute température, faible densité et grande rigidité, et une bonne résistance en fatigue. Un tel panel de propriétés mérite donc qu'on leur porte attention.

I.6 Domaine d'applications

Des applications jusqu'ici possibles de ces matériaux déjà identifiées et certains d'entre eux ont été les sujets des brevets. On le prévoit que les matériaux des phases MAX seront employés dans beaucoup de différentes applications s'étendant de la tribologie aux contacts électriques à températures élevées. Par exemple, utilisé comme substrats, les phases de $M_{n+1}AX_n$, probablement ajoutées à l'amortisseur pose, pourrait être idéales pour un choix d'appareils électroniques. Leur conductivité thermique élevée permet la dissipation rapide de la chaleur des dispositifs et leur stabilité structurale, ainsi que leurs grandes conductivités électriques peuvent fonctionner comme avions au sol et boucliers électriques. Il y a beaucoup d'autres applications, brosses dans des moteurs électriques étant le plus évident, qui peut tirer profit de cette combinaison des propriétés. En plus de leurs propriétés mécaniques intéressantes, avec notamment la conservation des propriétés mécaniques jusqu'à de très hautes températures. Ces propriétés peuvent déjà permettre d'envisager ces matériaux pour un certain nombre d'applications dès le stade de massif : comme éléments chauffants sous diverses atmosphères (avec l'atout de leur usinabilité), comme outils de pressage (usinabilité, module d'Young élevé, tenue en température sous diverses atmosphères, et bonne conductivité thermique justifient cette hypothèse), ou comme matériaux de structure à haute température (densité à peu près la moitié et raideur à peu près double de celles des superalliages de Nickel, et meilleure usinabilité) [26]. Certaines sont actuellement en cours d'étude par la société 3one2, créée par T. El-Raghy et M.W. Barsoum, en partenariat avec des entreprises américaines. Ils envisagent par exemple l'utilisation d'une phase MAX comme élément chauffant (**Figure (I.5.a)**) réalisée en phase MAX, portée ici à 1350 °C. La figure de

droite montre la couche d'oxyde dense et adhérente à la surface, qui a résisté à 10000 cycles thermiques entre 1350 °C et la température ambiante), ou bien pour remplacer les céramiques utilisés traditionnellement comme moules pour gants en latex (**Figure (I.5.b)**) réalisé en phase MAX par coulage en barbotine puis frittage. Outre ses bonnes propriétés thermiques et mécaniques, cette phase assure un bon mouillage puis démouillage du polymère, et résiste parfaitement aux acides utilisés). Cet intérêt technologique a déclenché un rond de théorique et la recherche expérimentale a visé à comprendre mieux leur nature et physique.

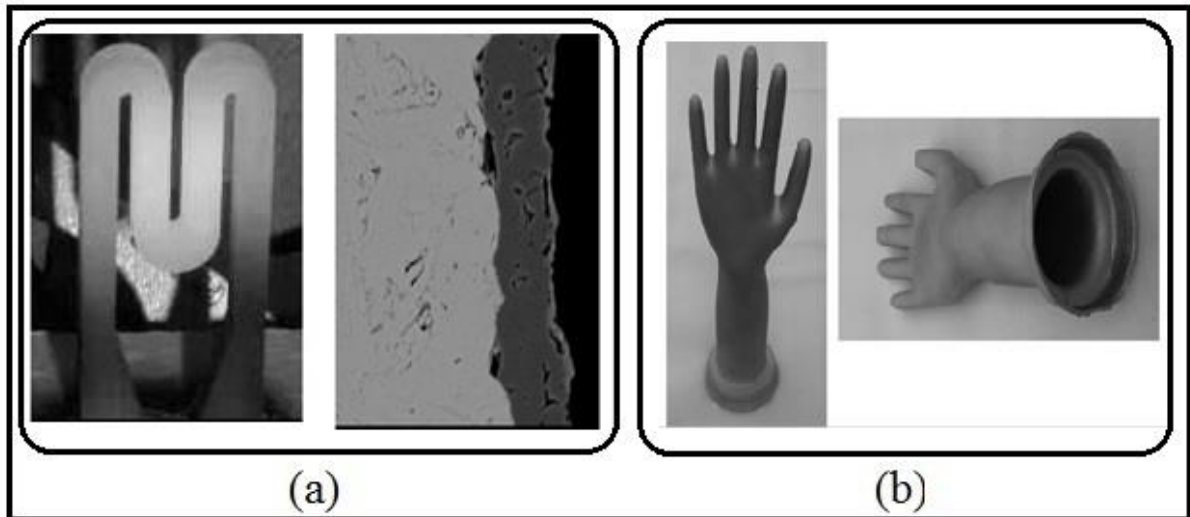


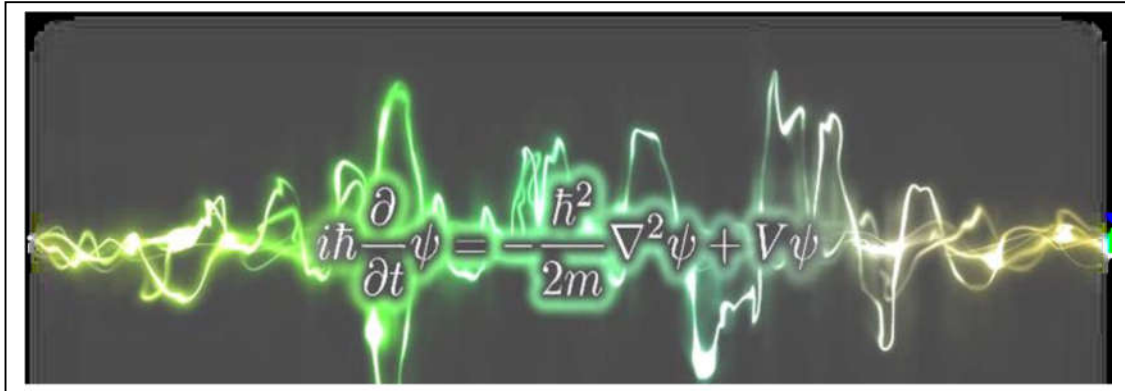
Figure (I.5) : Quelques applications des phases MAX

Références bibliographiques

- [1] V.H. Nowotny, Prog. Solid State Chem **5** (1971) 27–70
- [2] J.C. Schuster, and H. Nowotny, Zeitsch. Met. **71** (1980) 341–346
- [3] T. Goto, and T. Hirai, Mater. Res. Bull. **22** (1987) 1195–1201
- [4] M.W. Barsoum, and T. El-Raghy, J. Am. Ceram. Soc. **79** (1996) 1953–1956
- [5] M.W. Barsoum, et al. Scr. Mater. **36** (1997) 535–541
- [6] M.W. Barsoum, et al. J. Am. Ceram. Soc. **82** (1999) 2545–2547
- [7] M.W. Barsoum, et al. Metall. Mater. Trans. A. **31** (2000) 333–337
- [8] M.W. Barsoum, Prog. Solid State Chem. **28** (2000) 201–281
- [9] J.-P. Palmquist, et al. Phys. Res. B **70** (2004) 165401–165413
- [10] N.J. Lane, et al. J. Eur. Ceram. Soc. **32** (2012) 3485–3491
- [11] X. Wang, et al. J. Am. Ceram. Soc. **95** (2012) 1508–1510
- [12] M. Naguib, et al. Adv. Mater. **23** (2011) 4248–4253
- [13] M. Naguib, et al. ACS Nano **6** (2012) 1322–1331
- [14] Z. Liu, et al. Acta Mater. **73** (2014) 186–193
- [15] E.N. Caspi, et al. Mater. Res. Lett. **3** (2015) 100–106
- [16] Q. Tao, et al. Nat. Comm. **8** (2017) 14949
- [17] M.W. Barsoum, MAX Phases : Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, Germany (2013).
- [18] G. Hug, et al. Phys. Rev. B, **71** (2005) 024105–024112
- [19] Z. Lin, et al. J. Am. Ceram. Soc. **89** (2006) 3765–3769
- [20] J. Zhang, et al. J. Mater. Res. **24** (2018) 39–49
- [21] L. Zheng, et al. J. Am. Ceram. Soc. **93** (2010) 3068–3071
- [22] M.W. Barsoum. Mc Graw-Hill, (1997).
- [23] W. Jeitschko, H. Nowotny et F. Benesovsky, J. Less Common Metals **7** (1964). 133–138
- [24] Y. Du, J.C. Schuster, H. Seifert, and F. Aldinger, J. Amer. Cer. Soc. **83** (2000) 197
- [25] G. Hägg, Z. Physikal. Chem. B **12** (1931) 33–56
- [26] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, and M. Radovic. Interceram **49** (2000) 226-233

Chapitre II

Approches et méthodes de calcul



II.1 Approche ab-initio

II.1.1. Introduction

L'étude à l'échelle atomique des propriétés physiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide [1]. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et de prédire de nouveaux résultats sur la base de calculs théoriques. On utilise les méthodes ab-initio (méthode de premier principe) pour le calcul des diverses propriétés physiques (structurales, électroniques, mécaniques, optiques, thermodynamiques,.....etc.) des systèmes simples et complexes.

Le calcul ab-initio repose sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Elle est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger.

II.1.2. Equation de Schrödinger d'un cristal

Les propriétés physiques du matériau sont liées aux comportements de ses électrons régis par les lois de la mécanique quantique basées sur la résolution de l'équation fondamentale établie par Erwin Schrödinger en 1925 [2].

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II. 1})$$

Où H est l'hamiltonien, E l'énergie totale (valeur propre), Ψ la fonction d'onde. La fonction d'onde du cristal dépend des coordonnées de toutes les particules qui le composent :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots; R_1, R_2 \dots) = \Psi(r_i, R_\alpha) \quad (\text{II. 2})$$

Où r_i représente les coordonnées généralisées des électrons et R_α , les coordonnées des noyaux. L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons, noyaux,...etc.)[3]. Il se compose de cinq termes : l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions entre eux :

$$H = T_e + T_n + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II. 3})$$

Tel que :

➤ T_e : l'énergie cinétique des électrons.

$$T_e = \sum_i T_i = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i \quad (\text{II. 4})$$

Où $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h : la constante de Planck

m_i : la masse de l'électron et Δ_i : le laplacien

➤ T_n : l'énergie cinétique des noyaux.

$$T_n = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} \quad (\text{II.5})$$

avec M_{α} la masse du noyau

➤ V_{n-n} : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} k e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} V_{\alpha\beta} \quad (\text{II.6})$$

Z_{α} et Z_{β} sont les charges des noyaux α et β .

➤ V_{n-e} : l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

$$V_{n-e} = - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_{\alpha} k e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} = - \sum_{i,\alpha} V_{i\alpha} \quad (\text{II.7})$$

➤ V_{e-e} : l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{k e^2}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad (\text{II.8})$$

L'équation de Schrödinger est alors :

$$\begin{aligned} H\Psi &= \left[- \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_{\alpha} k e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} k e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{k e^2}{|r_i - r_j|} \right] \Psi \\ &= \left[- \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} - \sum_{i,\alpha} V_{i\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} V_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \right] \Psi \quad (\text{II.9}) \end{aligned}$$

m_i la masse de l'électron i , M_{α} la masse du noyau α et Z_{α} sa charge

La résolution de l'équation de Schrödinger (II-1) peut être simple pour les hydrogénoïdes mais pour les autres cas (systèmes poly-électroniques), il faut faire recours à des approximations, comme celles de Born-Oppenheimer.

II.1.3. Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [4] repose à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. Etant donné, Du fait que la masse des électrons est trop faible (négligeable) devant celle des noyaux ($\frac{m_e}{m_p} = \frac{1}{1830}$), les électrons sont en mouvement rapide dans un potentiel créé par des noyaux fixes considérés comme ponctuels. Le problème passe donc d'un système de $(N_e + N_n)$ particules en interaction à un système de (N_e) électrons en interaction dans un potentiel extérieur généré par les noyaux. L'Hamiltonien décrit dans l'équation (II.9) peut donc se réduire à

un hamiltonien électronique, puisque l'énergie cinétique des noyaux est considérée nulle. L'énergie d'interaction des noyaux est considérée constante pouvant n'être prise nulle par un choix convenable de l'origine [5].

L'Hamiltonien électronique H_{ele} s'écrit de la forme:

$$H_{\acute{e}l} = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (\text{II.10})$$

$$H_{\acute{e}l} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha k e^2}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{k e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II.11})$$

La fonction d'onde du cristal $\psi(r, R)$ s'écrit de la forme d'un produit de la fonction d'onde des noyaux $\chi(R)$ et celle des électrons $\psi_e(r, R)$ correspondant aux positions R des noyaux fixes:

$$\psi(r, R) = \psi_e(r, R) \chi(R) \quad (\text{II.12})$$

Si on remplace les équations (II.11) et (II.12) dans l'équation (II.9), on obtient :

$$H_{\acute{e}l} \Psi_e(r, R) = E_{\acute{e}l}(R) \Psi_e(r, R) \quad (\text{II.13})$$

L'énergie totale du système sera donc la somme de l'énergie électronique et l'énergie des noyaux:

$$E = E_{\acute{e}l}(R) + E_n \quad (\text{II.14})$$

L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer reste insuffisante. Par conséquent, on fait recours à d'autres approximations.

II.1.4. Approximation de Hartree-Fock

Bien que le problème soit grandement simplifié par l'approximation de Born-Oppenheimer, mais la résolution de l'équation (II.13) est très difficile à cause de l'interaction électron-électron qui empêche la mise de cette équation en n équations électroniques. Une proposition a été faite par Hartree en 1928 [5] sur la base de l'interaction électron-électron dans les solides de manière à considérer un système d'électrons en interaction comme un système d'électrons indépendants. Dans cette approximation, dite de champ moyen, on considère les électrons comme indépendants. Chaque électron se mouvant dans ce champ moyen produit l'énergie potentielle Ω_i .

Dans ce cas, l'hamiltonien global H_{el} s'écrit comme une somme des hamiltoniens mono-électroniques :

$$\begin{aligned}
 H_{el} &= - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(r_i) - \sum_{i=1}^{N_e} \left(\sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha k e^2}{|r_i - R_\alpha|} \right) \\
 &= - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(r_i) + \sum_{i=1}^{N_e} \left(\sum_{\alpha=1}^{N_n} V_{i\alpha} \right) = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} H_i \quad (II.15)
 \end{aligned}$$

L'hamiltonien correspondant à l'électron i est donc par :

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + \Omega_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (II.16)$$

$\Omega_i(r_i)$ Représente l'énergie potentielle de l'électron i soumis à l'action du champ produit par tous les autres électrons. $V_i(r_i)$ est l'énergie potentielle dans le champ produit par tous les noyaux du cristal. Puisque l'hamiltonien ne comporte pas de termes correspondant aux énergies d'interaction des électrons, la fonction d'onde du système électronique à la forme d'un produit de fonctions d'onde de chacun des électrons. L'énergie de ce système est, par conséquent, égale à la somme des énergies de tous les électrons:

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) = \prod_i \Psi_i(r_i) \quad (II.17)$$

$$E_e = \sum_{i=1}^{N_e} E_i \quad (II.18)$$

L'équation de Schrödinger relative à un électron s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \Psi_i(r) + V_i(r) \Psi_i(r) + \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int |\Psi_j(r_j)|^2 \frac{ke^2}{|r_i - r_j|} dr_j \right] \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (II.19)$$

$$\text{Avec : } \Omega_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int |\Psi_j(r_j)|^2 \frac{ke^2}{|r_i - r_j|} dr_j \quad (II.20)$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique de l'électron. Le second terme représente le potentiel produit par tous les noyaux. Le troisième terme est le potentiel moyen produit par les autres électrons, appelé potentiel de Hartree (V_H) [5]. Dans l'équation (II.20) le terme $(|\Psi_j(r_j)|^2 e^2)$ représente la densité de charge du nuage électronique de l'électron j situé en un point de coordonnée r_j .

Pour résoudre l'équation mono-électronique (II.19) (équation de Hartree), il faut connaître le potentiel de Hartree (V_H) qui, à son tour, nécessite la connaissance de la densité de charge, elle-même calculée à partir des solutions que nous cherchons. Il n'existe aucune méthode directe

permettant de trouver simultanément le potentiel et la densité de charge. Pour remédier à ce problème, Hartree proposa une solution auto-cohérente (un cycle auto-cohérent) au problème du système électronique. Pour ce faire, on se donne à l'entrée de ce cycle des fonctions d'onde mono-électroniques arbitraires et on calcule la densité de charge et le potentiel. Par la suite, on résoudra l'équation de Schrödinger pour déterminer de nouvelles fonctions d'onde de sortie jusqu'à ce que les grandeurs de sortie et d'entrée soient relativement égales à une certaine précision.

La solution donnée par l'approximation de Hartree ne correspond pas tout à fait à la réalité et est incompatible avec certains principes de base de la physique. La fonction d'onde proposée par Hartree ne satisfait pas au principe de Pauli qui stipule que la fonction d'onde décrivant un système multiélectronique doit changer de signe lors de la permutation des coordonnées de deux électrons appelés fermions. De ce fait, la fonction d'onde totale du système électronique devient antisymétrique. Pour corriger Fock proposa d'ajouter un terme supplémentaire purement quantique, appelé terme d'échange en tenant compte du principe de Pauli. Dans ce cas, la fonction d'onde totale $\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est remplacée par un déterminant de Slater [6] des fonctions d'onde mono-électroniques

$$\Psi_e(X_1, X_2, \dots, X_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(X_1) & \Psi_1(X_2) & \dots & \Psi_1(X_N) \\ \Psi_2(X_1) & \Psi_2(X_2) & \dots & \Psi_2(X_N) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \Psi_N(X_1) & \Psi_N(X_2) & \dots & \Psi_N(X_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 21})$$

Où N est le nombre d'électrons et X_i les coordonnées des électrons. L'expression définissant l'énergie avec cette fonction d'onde est donnée par l'équation de Hartree-Fock :

$$E_{i=} \int \Psi_e(X_1, X_2, \dots, X_N) \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_i(r_i) \right] \Psi_e(X_1, X_2, \dots, X_N) dX + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \int \Psi_e(X_1, X_2, \dots, X_N) \frac{ke^2}{r_{ij}} \Psi_e(X_1, X_2, \dots, X_N) dX \quad (\text{II. 22})$$

Les résultats obtenus à partir de l'approximation de Hartree-Fock ne sont pas en accord avec l'expérience, l'énergie est toujours supérieure à celle observée expérimentalement. Elle reste cependant insuffisante du fait qu'elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques (c'est-à-dire l'effet de corrélation qui existe entre deux électrons de spins opposés. On peut l'améliorer en incluant les effets de corrélation à travers une méthode qui s'appelle « l'interaction des configurations » avec une combinaison de plusieurs déterminants de Slater. Cette méthode conduit, en principe, à une fonction d'onde exacte mais elle est extrêmement complexe lorsque le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre d'électrons. Cependant, elle ne peut traiter que les systèmes avec peu d'électrons des molécules simples. Une nouvelle méthode a été développée afin de pouvoir traiter les systèmes complexes. Il s'agit de la théorie de

la fonctionnelle de la densité (DFT) qui sera présentée dans le prochain paragraphe. Cette méthode prend en considération les effets d'échange et de corrélation.

II.1.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie de Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, l'idée principale est de remplacer cette fonction d'onde par une densité électronique $\rho(r)$ pour les calculs. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas et Fermi [7, 8] qui ont déjà essayé d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle (une fonction de fonction) de cette grandeur. Cependant, cette approche ne permet pas d'obtenir une précision satisfaisante à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Le formalisme de la DFT permet de déterminer la densité électronique ainsi que l'énergie fondamentale. L'utilisation de la densité électronique $\rho(r)$ comme fonction principale permet de réduire le nombre de degrés de liberté de $3N_e$ (N_e : nombre d'électrons du système) à seulement 3 ($\rho(r)$ est une fonction d'espace à trois variables). Ce qui est plus facile à traiter mathématiquement.

Le principal intérêt de cette théorie réside dans le fait qu'il permet de traiter des systèmes relativement étendus (molécules de taille importante, solides) avec une précision excellente comparativement aux autres méthodes décrites précédemment. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux, établis par Hohenberg et Kohn [9].

II.1.5.1. Théorème de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [9] ont démontré les théorèmes suivants sur lesquels s'appuie la DFT :

Premier théorème : Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$ (potentiel généré par les noyaux), ce potentiel est déterminé de manière unique, à une constante additive près, par la densité électronique $\rho(r)$ du système dans son état fondamental. En d'autres termes, il existe une relation bijectif entre le potentiel que ressentent les électrons et la densité électronique de l'état fondamental permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième (c'est-à-dire, si le potentiel externe change, la densité change aussi). Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit: $E = E[\rho(r)]$. Cela signifie que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées par la connaissance de la densité électronique de l'état fondamental. De ce fait, la connaissance initiale de la fonction

d'onde du système comme c'est le cas dans la méthode de Hartree-Fock n'est en principe pas nécessaire pour évaluer ses propriétés.

L'expression de la fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E = E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (\text{II.23})$$

Où le terme $\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$ représente l'interaction noyaux-électrons et $F[\rho(r)]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn. C'est une fonction universelle de la densité $\rho(r)$ qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie; elle est donnée par :

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V[\rho(r)] \quad (\text{II.24})$$

Avec $T[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique des électrons, $V[\rho(r)]$ est l'interaction électron-électron.

Cette fonctionnelle n'est pas connue de manière exacte, et par conséquent, les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues.

Second théorème : Hohenberg et Kohn montrent que la vraie densité de l'état fondamental (la densité exacte) n'est que celle qui minimise la fonctionnelle $E[\rho(r)]$ (c'est-à-dire cette fonctionnelle obéit au principe variationnel) :

$$E[\rho_o(r)] = \min E[\rho(r)] \quad (\text{II.25})$$

Où $\rho_o(r)$ est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système, et la valeur minimale de $E[\rho(r)]$ est l'énergie correspondante.

Les deux théorèmes proposés par Hohenberg et Kohn permettent de reformuler le problème, pas de le résoudre compte tenu de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle $F[\rho(r)]$. En effet, la méthode DFT nous enseigne que si la forme de la fonctionnelle est connue, il est relativement aisé, pour un potentiel externe donné, de déterminer l'énergie de l'état fondamental. Le problème qui se pose est alors la formulation de la fonctionnelle $F[\rho(r)]$. Malheureusement, cette fonctionnelle demeure inconnue à l'heure actuelle de façon exacte. Il est par conséquent nécessaire de recourir à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn-Sham [10] établies dans l'objectif de fournir les fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn [9].

II.1.5.2. Les équations de Kohn et Sham

En 1965 Kohn et Sham [10] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces auteurs ont proposé de ramener le système réel de N_e électrons en interaction soumis au potentiel extérieur V_{ext} à un système fictif de N_e électrons sans interaction évaluant dans un potentiel effectif V_{eff} caractérisé par la même densité électronique que celle associée à l'état fondamental du système réel. On passe ainsi d'un problème avec une fonction d'onde $\Psi(r)$ à N_e électrons à un problème à N_e fonctions d'ondes mono-électroniques $\Phi(r)$ appelées états de Kohn-Sham. En conséquence, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (II.26)$$

Où : $T_0[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique du système de N_e électrons sans interaction,

$E_H[\rho(r)]$ désigne le terme électrostatique de Hartree (l'interaction Coulombienne classique entre les électrons décrit à travers leur densité de charge) donné par :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (II.27)$$

$E_{XC}[\rho(r)]$ est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter électronique appelée énergie d'échange-corrélation. Ce terme apparaît comme la différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons sans interaction d'une part, et la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree d'autre part, comprenant ainsi tous les effets multiélectroniques :

$$E_{XC}[\rho(r)] = T[\rho(r)] - T_0[\rho(r)] + V[\rho(r)] - E_H[\rho(r)] \quad (II.28)$$

En minimisant l'équation (II.26), on obtient l'équation d'Euler :

$$\int \left[\frac{\delta T_0[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext}(r) + \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right] \delta \rho(r) dr = 0 \quad (II.29)$$

Le terme entre brackets de l'équation (II.29) est donc constant. On peut alors définir un potentiel effectif dans lequel baignent les électrons, c'est la première équation de Kohn-Sham:

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_H[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] + V_{XC}[\rho(r)] \quad (II.30)$$

Avec :

- ✓ $V_H[\rho(r)] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$: le potentiel de Hartree
- ✓ $V_{XC}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$: le potentiel d'échange et de corrélation.

Donc l'équation de Schrödinger mono-électroniques à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff}(r) \right] \Phi_i(r) = \epsilon_i \Phi_i(r) / i = 1, 2, \dots, N_e \quad (II.31)$$

$\Phi_i(r)$ Représente l'état de Kohn et Sham et ε_i l'énergie de cet état. C'est la seconde équation de Kohn et Sham. La densité électronique du système est donnée par la somme des orbitales occupées comme suit (la troisième équation de Kohn-Sham):

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\Phi_i(r)|^2 \quad (\text{II.32})$$

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente (self-consistent) afin de trouver la densité de l'état fondamental (**Figure II.1**). Généralement on commence par une certaine densité initiale utilisée pour calculer le potentiel V_{eff} (potentiel d'entrée). L'équation de Schrödinger mono-électroniques (II.31) est alors résolue et une nouvelle densité électronique est déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé qui est en général différent du potentiel d'entrée. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, c'est-à-dire jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente.

Cependant, la résolution de ces équations n'est possible qu'en donnant une forme analytique à la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$ qui demeure inconnue dans ce formalisme. Dans ce cas, il est indispensable de recourir à une approximation pour définir cette fonctionnelle.

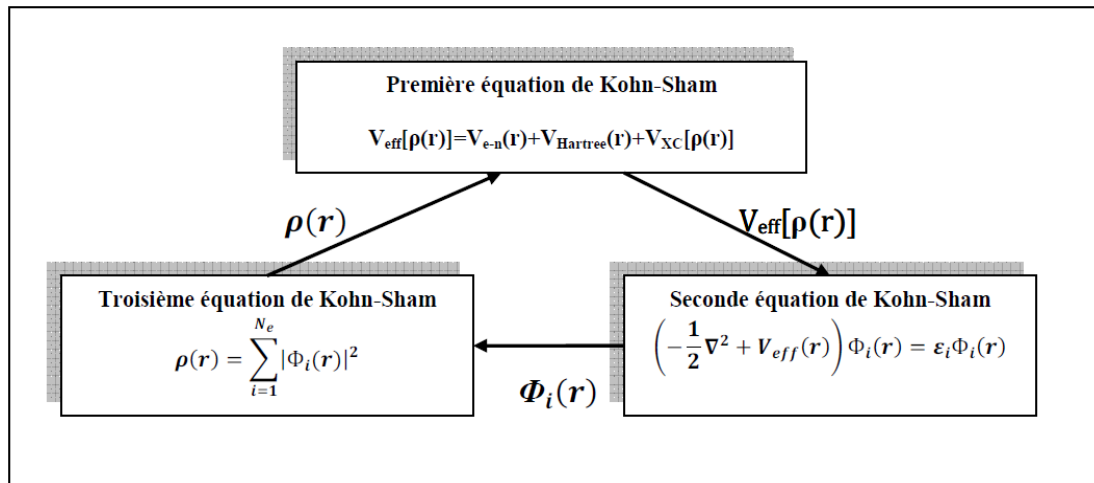


Figure (II.1) Interdépendance des équations de Kohn et Sham.

II.1.5.3. La fonctionnelle d'échange et corrélation

Dans l'approche de Kohn et Sham, la complexité du problème à N corps réside dans le terme d'échange-corrélation E_{XC} qui contient les effets des interactions électron-électron. La forme explicite de E_{XC} comme fonctionnelle de la densité n'est pas connue ; on doit donc recourir aux approximations. Les approximations les plus utilisées sont : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

II.1.5.3.a- L'approximation de la densité locale (LDA)

Afin d'obtenir une bonne approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$, Kohn et Sham proposa en 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) qui est basée sur le modèle du gaz uniforme (homogène) d'électrons de Thomas et Fermi. Dans cette approximation, on suppose que la densité électronique varie lentement à l'intérieur du système pour que l'on puisse écrire :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(r)] \rho(r) dr \quad (\text{II.33})$$

Où la fonctionnelle $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz homogène d'électrons de densité uniforme $\rho(r)$. Le potentiel d'échange et de corrélation correspondant devient :

$$V_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{XC}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.34})$$

La fonctionnelle $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$ peut être divisée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suit:

$$\varepsilon_{XC}[\rho(r)] = \varepsilon_X[\rho(r)] + \varepsilon_C[\rho(r)] \quad (\text{II.35})$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [11]:

$$\varepsilon_X[\rho(r)] = \frac{-3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (\text{II.36})$$

Concernant la contribution de corrélation, des valeurs précises sont disponibles dans la littérature, parmi les plus connues, celles de Ceperley et Alder [12], Perdew et Zunger [13] et Hedin et Lundqvist [14].

L'idée de base de LDA est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en considérant le gaz d'électrons comme homogène dans des portions infinitésimales de celui-ci. On peut alors appliquer localement à ces régions les résultats du gaz homogène et la sommation de ces contributions individuelles $\varepsilon_{XC}[\rho(r)] \rho(r) dr$ donne une valeur approchée de l'échange-corrélation du système inhomogène. Cette approximation est raisonnable pour des systèmes faiblement inhomogènes. Elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une bonne description des propriétés de l'état fondamental. Cette observation doit néanmoins être limitée, puisque LDA donne, par exemple une très mauvaise estimation du gap des isolants et semi-conducteur.

II.1.5.3.b- L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA. Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ mais aussi de son gradient $\nabla\rho(r)$ pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons.

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r)] \rho(r) dr \quad (\text{II.37})$$

Où la fonctionnelle $\varepsilon_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. Cette approximation devrait être moins critique que la LDA dans les systèmes où la densité électronique ne varie pas lentement. Il existe plusieurs formes de la fonctionnelle d'échange-corrélation de type GGA. On distingue cette proposée parmi elles celle proposé par Perdew-Burke et Ernzerhof [15].

II.1.5.4. Le cycle auto-cohérent (Self Consistent Field SCF) dans les calculs de la DFT

Afin de simplifier les calculs basés sur la DFT, les équations de Kohn-Sham (K-S) d'une seule particule peuvent être résolues séparément sur un ensemble de points (les points de haute symétrie) dans la première zone de Brillouin. La résolution des équations de K-S se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent (**Figure II.2**). Ce processus commence par une densité d'essai ρ_{in} pour la première itération. Généralement, cette densité initiale est construite à partir d'une superposition de densités atomiques : $\rho = \rho_{crystal} = \sum_{at} \rho_{at}$. Cette densité est utilisée par la suite pour calculer le potentiel $V_{eff}(r)$ qui est utilisé dans la résolution des équations de Kohn et Sham d'une seule particule. Ensuite, une nouvelle densité de sortie ρ_{out} est calculée en utilisant l'expression (II.32). Cette dernière doit être testée suivant certaines conditions de convergence. Si cette densité obéit à ces conditions on s'arrête ; sinon on mélange les deux densités de sortie et d'entrée (ρ_{out} et ρ_{in}) de la manière suivante pour accélérer la convergence :

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

Où α représente le paramètre de mélange (mixage) et i correspond à la $i^{ème}$ itération. La nouvelle densité d'entrée définie à partir de cette étape, ρ_{in}^{i+1} , est alors introduite dans un second cycle auto-cohérent. Ce processus est répété de façon itérative jusqu'à ce que la convergence soit atteinte (i.e. la différence entre ρ_{out} et ρ_{in} soit faible). Lorsque la convergence est atteinte, l'énergie de l'état fondamental du système considéré est connue.

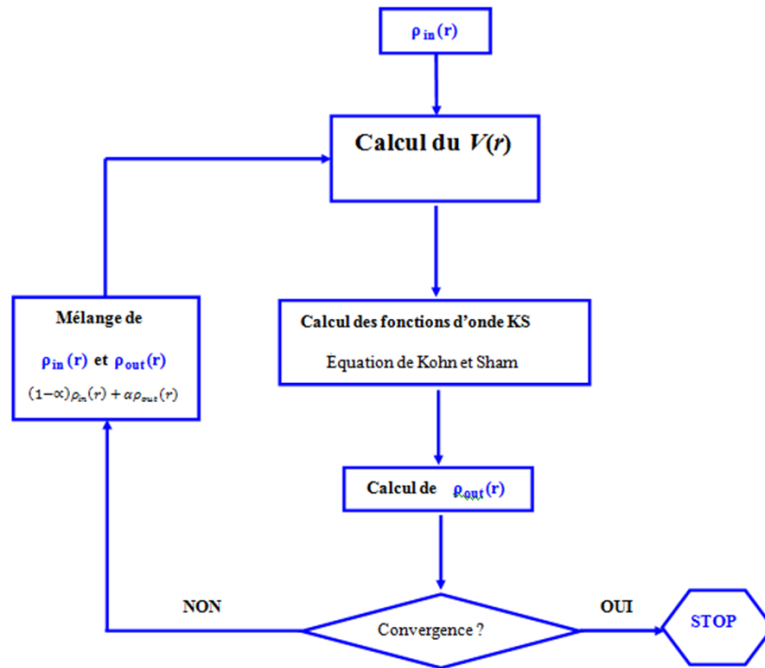


Figure (II.2) Schéma de cycle auto-cohérent (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

II.2 Présentation de la FP-LAPW

II.2.1. Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calcul de la structure de bande, qui sont classées en trois principaux types vérifiés par des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- ✓ Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- ✓ Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- ✓ Les méthodes de premier principe pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Le point commun des méthodes de calculs de structures électroniques est la résolution des équations de Kohn et Sham de façon auto-cohérente. Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham. La **Figure II.3** donne un aperçu des différents traitements envisageables [16]. Les effets relativistes des électrons peuvent être pris en compte au niveau du terme de l'énergie cinétique des électrons indépendants. La périodicité ou non du composé peut être considérée. La forme du potentiel peut être plus ou moins précise, allant de la considération de pseudo potentiels, à des potentiels de type Muffin-tin entre autres. Différents niveaux d'approximations pour le potentiel d'échange et corrélation peuvent être disponibles. Des calculs

tenant compte de l'état de spin des électrons peuvent être réalisés. Finalement, la base utilisée pour représenter les orbitales de Kohn et Sham peut être très variée. Elle peut être constituée de fonctions localisées ou non, mais également entièrement numérique. Dans ce dernier cas, les fonctions d'ondes ne sont pas construites à partir d'une base, mais elles sont définies sur une grille numérique. La base est primordiale, du fait qu'elle conditionne le champ d'investigation aussi bien du point de vue des systèmes étudiés que de leurs propriétés. De façon générale, une méthode est définie par sa base. A titre d'exemple, les trois méthodes les plus utilisées pour le calcul théorique sont la méthode LMTO, la méthode FP-LAPW et la méthode du pseudo potentiel à base d'ondes planes (PPPW).

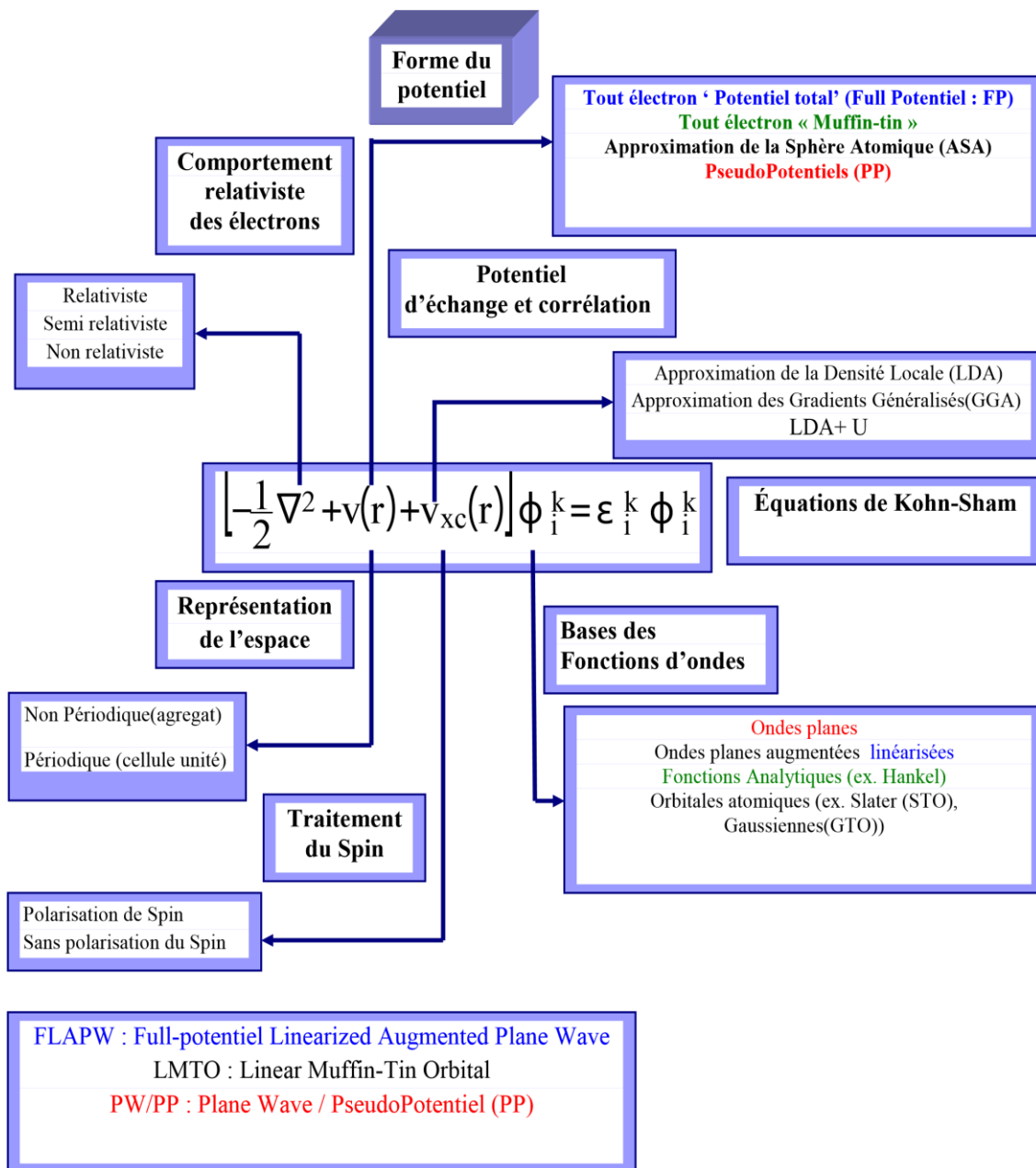


Figure (II.3) : Les différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des fonctions d'ondes.

La première abréviation signifie orbitales de type Muffin-tin linéarisées, la seconde indique que le potentiel est complet et que la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées, et la troisième signifie que les fonctions de bases sont des ondes planes et que des pseudo-potentiels sont utilisés.

Les critères qualifiant une base sont, son efficacité, sa simplicité et son exactitude. Ces trois grandes caractéristiques vont se retrouver dans :

- ✓ Le nombre de fonctions de base nécessaires pour atteindre la convergence.
- ✓ Le fait que la base favorise plus certaines régions de l'espace que d'autres (en étant par exemple plus flexible près des noyaux).
- ✓ La difficulté à calculer les éléments de matrice des différents opérateurs.
- ✓ La possibilité d'améliorer ou non la base par l'ajout arbitraire de fonctions du même type.

II.2.2. Les types de base des méthodes de premier principe

Les bases disponibles peuvent être subdivisées en trois grandes catégories : les bases empreintes de la chimie (la base localisée autour d'un site), de la physique (la base délocalisée) et mixtes [17].

II.2.2.1. La base localisée autour d'un site atomique

C'est par définition la base la plus proche des considérations de la chimie. En effet, la notion de caractère orbitalaire associé à un atome donné est aisément déductible d'une telle approche. Ces fonctions de base ont pour particularité d'être centrées sur les atomes. Elles sont de façon générale composées d'une partie radiale (Gaussienne, orbitales de Slater, etc.) et d'une partie angulaire (harmoniques sphériques). De ce fait, leur mise en équation est complexe. Par contre, elles donnent assez aisément accès au caractère des orbitales (bandes) en interaction, *s*, *p*, *d* et *f*.

II.2.2.2 La base délocalisée

Les ondes planes sont idéales pour les mettre en équation et l'augmentation du nombre d'ondes planes entraîne une plus grande précision dans le calcul. Les fonctions de Kohn et Sham obéissent au théorème de Bloch :

$$\varphi_j^k(r) = u_j^k(r) \exp(ik \cdot r) \quad (\text{II.39})$$

Sur la base fonction périodique multipliée par une onde plane. Si la fonction périodique est également une onde plane, alors la mise en équation sera beaucoup plus simple (base localisée). C'est l'avantage des méthodes ayant des ondes planes comme fonction de base, car elles sont les plus simples à mettre en œuvre.

II.2.2.3. La base mixte

Ce type de base est à la fois composé de fonctions localisées autour des sites atomiques et de fonctions délocalisées entre les atomes. Elles sont de ce point de vue à la limite entre les bases de la chimie et de la physique. En effet, elles offrent à la fois la possibilité d'utiliser un langage en terme d'orbitales et sont également suffisamment souples pour décrire correctement la fonction d'onde près des noyaux et entre les atomes.

La raison de cette distinction est utile pour représenter le potentiel ionique. Deux comportements nécessitent d'être pris en compte :

- sa forte variation (en $1/r$) à proximité des noyaux.
- sa variation modérée entre les atomes (liaison chimique).

Il ne se conçoit clairement qu'une base constituée de fonctions délocalisées telles que des ondes planes ne conviendra pas à la description de l'évolution de la fonction d'onde et de la densité électronique à proximité des noyaux. L'une des méthodes couplant base mixte et potentiel complet est la méthode dite FP-LAPW.

II.2.3. Les caractéristiques générales de la méthode FP-LAPW

La méthode FP-LAPW est principalement la méthode LAPW utilisée avec un potentiel complet qui résulte d'une modification améliorée de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [18]. Ainsi, avant de s'engager dans la description de la méthode FP-LAPW, nous devons revoir quelques aspects relevant de la méthode APW.

II.2.3.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater formula au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) (**Figure II.4 (a)**) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α , alors que dans l'espace restant du solide, le potentiel peut être considéré comme étant constant. Ainsi, dans une région éloignée des noyaux, les électrons sont *libres* et sont décrits par des ondes planes alors que près du noyau, les électrons se comportent comme dans un atome libre et peuvent être décrits plus efficacement par des fonctions atomiques (**Figure II.4 (b)**). En effet, l'espace est divisé en deux régions et les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (**figure II.5**).

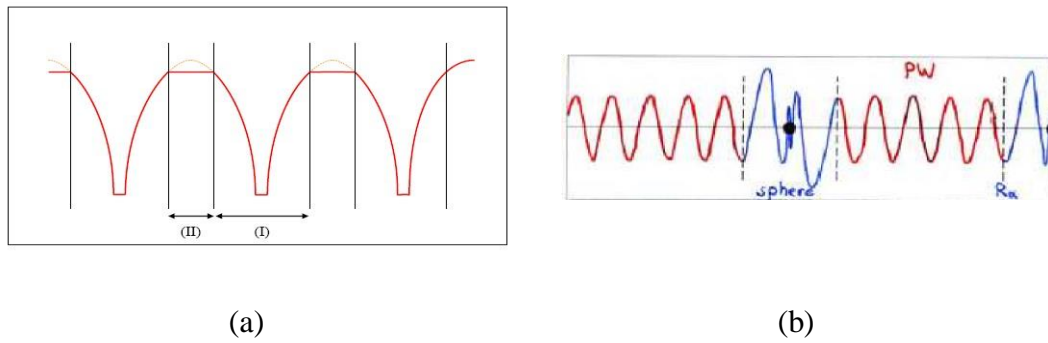


Figure (II.4) : (a) Approximation Muffin-tin de la forme du potentiel, (b) Forme de la fonction d'onde dans les deux régions.

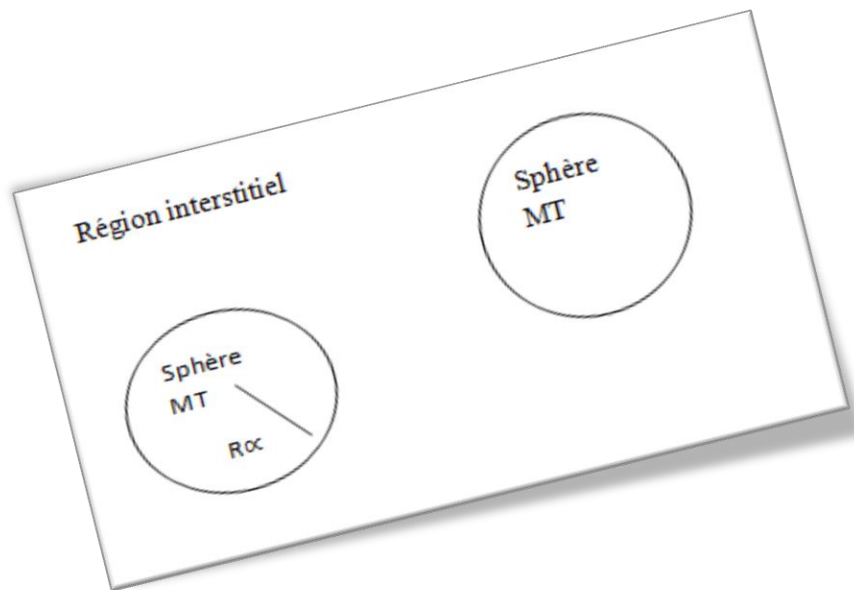


Figure (II.5) : Potentiel «Muffin-Tin»

Alors la fonction d'onde $\varphi(r)$ est de la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.40})$$

Où Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} sont les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} , les ondes planes et la fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation radiale de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.41})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.41) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais Cette orthogonalité disparaît aux limites des sphères [19].

Slater a justifié 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. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ceci est exprimé par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}(K + G) \quad (\text{II.42})$$

Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (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. Plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling[20] et par Andersen [19]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

II.2.3.2. Le principe de la méthode LAPW

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW et les fonctions $U_l(r)Y_{lm}(r)$ doivent satisfaire l'équation suivante :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.43})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.44})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction U_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones

interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , 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_l et de l'énergie E_l :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)U_l'(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.45})$$

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

- ✓ Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- ✓ Le temps de calcul est réduit car les énergies des bandes à un point donné (k) sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas de la méthode APW.
- ✓ La convergence est devenue plus rapide dans LAPW en comparaison avec la méthode APW.

II.2.3.3. Le développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bandes précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [21]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : par exemple, les matériaux avec des orbitales $4f$ [22, 23] et les éléments des métaux de transition [24, 25]. C'est le problème fondamental de l'état semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation : l'usage des fenêtres d'énergie multiple, ou l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.2.4. La méthode LAPW+LO

Les états électroniques sont classés en trois catégories : les états de cœur, les états semi-cœurs et les états de valence. Les états du cœur sont complètement enfermés à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin », ils sont caractérisés par le fait qu'ils ne participent pas directement dans la liaison chimique avec les autres atomes et ils sont traités comme s'ils étaient dans un atome libre, toutefois ils sont soumis à un potentiel extérieur due aux états de valence. Les états de valence sont situés à l'extérieur de la sphère « Muffin-tin » et participent directement à la liaison chimique.

Les états semi-cœur sont des états intermédiaires entre ceux du cœur et ceux de valence, ils ont une énergie plus haute que celle des états du cœur avec un nombre quantique principal plus faible que celui des états de valence. On peut citer à titre d'exemple les états p du cuivre : une option est de traiter les états de faible énergie $3p$ comme des états de cœur en construisant une base incluant les états $4p$ dans la valence. Cependant, il existe, dans ce cas, une fraction non négligeable de charge en dehors de la sphère atomique « Muffin-tin » dans la mesure où les états $3p$ sont d'énergie trop élevée pour être confinés dans cette sphère. Ce problème est rencontré notamment lorsque les faibles distances de liaison ne permettent pas d'agrandir suffisamment la sphère « Muffin-tin », en particulier lorsque le composé est étudié en fonction de la pression ou lorsque les atomes sont déplacés de leurs positions d'équilibre afin d'étudier les vibrations du réseau. Une autre possibilité serait d'envisager le traitement des états $3p$ et $4p$ dans la région de valence mais la base manquerait alors de flexibilité pour traiter une telle situation. Pour résoudre ce problème, Singh [21] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions c'est ce qu'on appelle le concept des orbitales locales (LO) et ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO.

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_m(r) \quad r < R_\alpha \quad (\text{II.46})$$

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

II.2.5. La méthode APW+lo

Le problème de 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, au prix d'un plus grand ensemble des fonctions de base.

Récemment, une approche alternative est proposée par Sjöstedt et ses collaborateurs [26], nommée la méthode APW+lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

L'ensemble des fonctions de base des APW+lo contient les deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_{lm} C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.47})$$

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (lo) différentes de celle de la méthode LAPW+LO, définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r < R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r', E_l)]Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.48})$$

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 [27].

II.2.6. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FPLAPW) aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel (**Figure II.6**), ni sur la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques 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 «*Potentiel total*».

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

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.49})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.50})$$



Figure (II.6): (a) Potentiel muffin-tin, (b) Potentiel complet.

II.2.7. Le code WIEN2K

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs . Il existe plusieurs versions du code WIEN, dans notre travail nous avons utilisé le version WIEN2K 18 [28]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la **Figure II.7**. Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN2K sont liés par des scripts C-Shell. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

II.2.7.1. L'initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

nn : un sous-programme permettant de vérifier les distance entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

lstart: il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

symmetry: il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

kgen : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

dsart : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

II.2.7.2. Le calcul auto-cohérent

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

lapw0 : il génère le potentiel pour le calcul de la densité.

lapw1 : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

lapw2 : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

lcore : il calcule les états et les densités de cœur.

mixer : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

II.2.7.3. La détermination des propriétés

Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce à wien2k d'avoir accès à diverses propriétés physiques (forces de Pulay, moments magnétiques, énergie totale...) ainsi que de tracer différents spectres, les densités d'états (DOS), la structure de bandes....

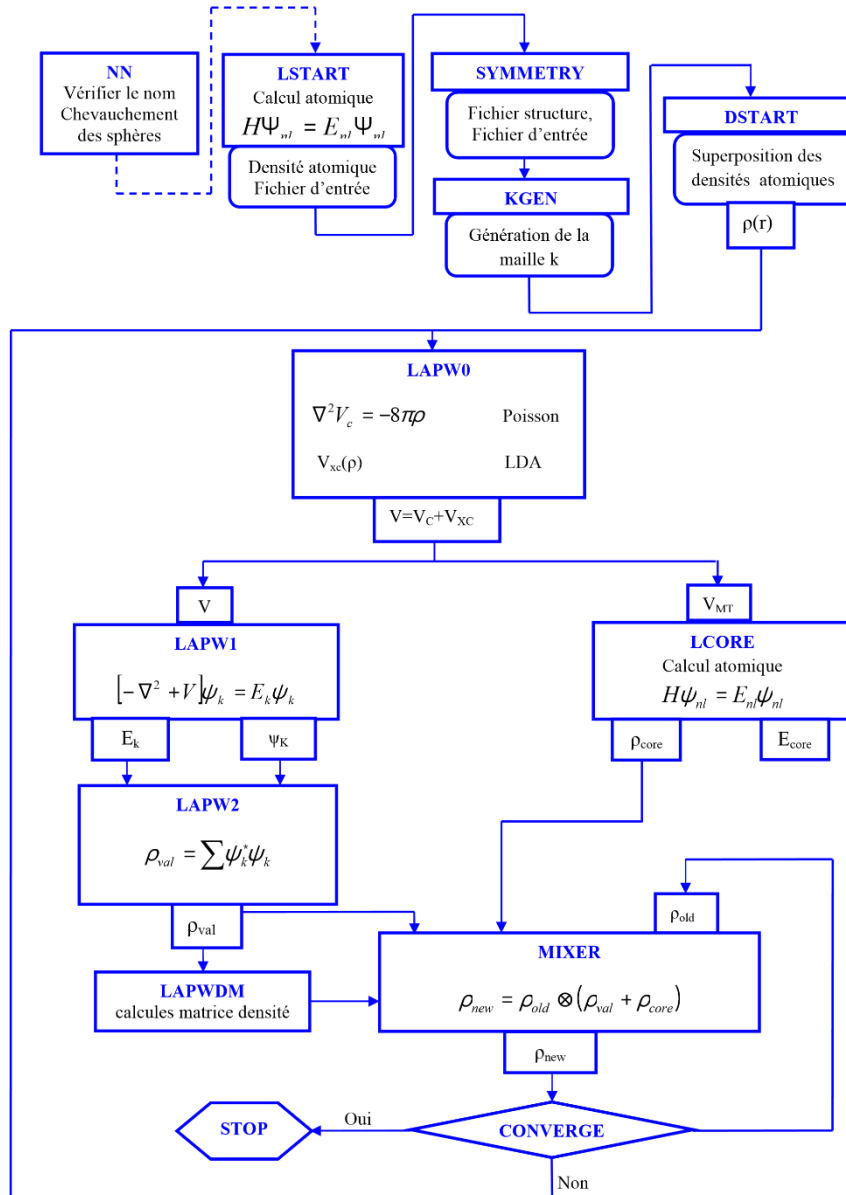


Figure (II.7) : L'organigramme des programmes du code Wien2k

Références bibliographiques

- [1] F. Bassani, G. Pastori Parravicini and R.A. Ballinger, Electronic states and optical transitions in solids, edited by B. Pamplin and R. Ballinger (Pergamon Press, 1975).
- [2] E. Schrödinger, Phys. Rev. **28** (1926) 1049.
- [3] E. Schrödinger, Ann. phys. **79** (1926) 489.
- [4] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. **87** (1927) 457.
- [5] D. R. Hartree. Proc. Cambridge Philos. Soc. **24** (1928) 89.
- [6] J. C. Slater, Phys. Rev. **81** (1951) 385.
- [7] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. **23** (1928) 542 – 548.
- [8] E. Fermi, Z. Phys. **48** (1928) 73.
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **864** (1964) 136.
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140** (1965) A1133.
- [11] P. A. M. Dirac, Proc. Cam. Phil. Soc. **23** (1927) 542.
- [12] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 566.
- [13] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23** (1981) 5048.
- [14] Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C **4** (1971) 2064.
- [15] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865.
- [16] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Physical Review B **24** (1981) 864-875.
- [17] D. Vanderbilt, Physical Review B **41** (1990) 7892-7895.
- [18] J. Slater, Advances in quantum chemistry **1** (1964) 35.
- [19] O. K. Andersen, Physical Review B **12** (1975) 3060-3083.
- [20] D. Koelling and G. Arbman, Journal of Physics F: Metal Physics **5** (1975) 2041.
- [21] D. Singh, Physical Review B **43** (1991) 6388-6392.
- [22] D. J. Singh, Physical Review B **44** (1991) 7451-7454.
- [23] S. Goedecker and K. Maschke, Physical Review B **42** (1990) 8858-8863.
- [24] D. Singh and H. Krakauer, Physical Review B **43** (1991) 1441-1445.
- [25] D. J. Singh, K. Schwarz, and P. Blaha, Physical Review B **46** (1992) 5849-5852.
- [26] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh, Solid State Communications **114** (2000) 15-20.
- [27] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordström, Physical Review B **64** (2001) 195134.
- [28] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, Georg K. H. Madsen, and Laurence D. Marks, The Journal of Chemical Physics **152** (2020) 074101.

Chapitre III

Résultats et discussions



III.1. Introduction

L'objectif de cette thèse est d'étudier en détails les différentes propriétés physiques telles que les propriétés structurales, mécaniques, électroniques et thermodynamiques des composés phases MAX de type $(Zr_{1-x}Y_x)_2AlC$ avec $Y = (Ti, V \text{ et } Cr)$. Avant d'entamer le calcul de ces propriétés, il est nécessaire de déterminer les propriétés structurales telles que : les paramètres de réseau d'équilibre (a , c), c/a , V_0 , paramètres internes (z), modules de compressibilité (B) et leurs dérivées (B') ainsi que l'énergie de l'état fondamental. Seront calculées ainsi que les propriétés mécaniques, pour savoir les informations sur les caractéristiques des liaisons entre les plans atomiques adjacents, et sur le caractère anisotrope de la liaison et de la stabilité structurale. Une fois l'état fondamental est déterminé, les propriétés électroniques comme la structure de bandes et la densité d'état DOS et enfin on va calculer en plus les propriétés thermodynamiques.

Notre étude a pour but d'investiguer par la méthode FP-LAPW les propriétés structurales et électroniques à l'équilibre des composés $(Zr_{1-x}Y_x)_2AlC$ avec $Y = Ti, V \text{ et } Cr$. Dans un calcul *ab-initio*, la détermination des propriétés structurales est une première et très importante étape pour avoir plus d'informations sur les propriétés de nos composés de vue microscopique, avant d'entamer d'autres propriétés (électroniques, ...). Il est possible de calculer l'énergie totale d'un composé avec une grande précision, en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) (Kohn et Sham 1965 [1], Sham et Kohn 1966 [2]) dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) (Hohenberg et Kohn 1964 [1]). La première étape consiste à déterminer les propriétés d'équilibre de nos composés, par exemple : les paramètres de maille, le module de compressibilité et sa dérivée.

III.2. Détails de calcul

Dans ce travail, les calculs ont été effectués avec le code WIEN2k [3]. La maille est divisée en deux régions, les sphères atomiques (dites sphères muffin-tin), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle située entre les sphères. Dans les sphères muffin-tin la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans la région interstitielle elle est décrite par des ondes planes. D'un point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (du cœur et de valence) sont pris en compte dans le calcul et aucune approximation n'est faite sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite « tout électron » et à « potentiel complet », c'est pour cette raison que cette approche est l'une des plus précises disponibles actuellement. Le code WIEN2k est une application directe de la méthode

(linéaire) des ondes planes augmentées et à potentiel total (FP-LAPW) [4]. Permet de calculer la structure de bande électronique, la densité d'état et l'énergie totale d'un cristal périodique en utilisant le réseau de Bravais ainsi que le groupe de symétrie spatial. L'algorithme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec le traitement des potentiels d'échange et de corrélation en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA), paramétrisée par Perdew et Wang. Ce dernier calcule la solution self-consistent des équations de Kohn et Sham [5] qui décrivent l'électron de valence dans un potentiel créé par un réseau périodique. Les fonctions de base, les densités électroniques, et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est à dire les sphères atomiques, et en série de Fourier dans la région interstitielle.

Les valeurs des paramètres d'initialisation du calcul ont été ajustées avec un test de convergence pour les matériaux étudiés dans le but d'avoir des résultats optimaux pour notre présente étude. Les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec un cut-off de $R_{MT} \times K_{max}$ égale à 9 (où R_{MT} est le rayon moyen des sphères muffin-tin et K_{max} est la valeur du plus large vecteur d'onde \vec{K} dans la première zone de Brillouin). La précision de calcul sur l'énergie étant de 10^{-4} Ry.

Les valeurs de l'énergie de séparation, qui définit l'énergie entre les états de valence et les états de cœur, utilisées dans nos calculs sont listés dans les **Tableaux (III.1), (III.2) et (III.3)**. Ainsi, nous avons donné les configurations électroniques pour les métaux de transition (le Zirconium Zr, Titane Ti, Vanadium V et Chrome Cr), l'élément de la colonne IV ou V (l'Aluminium Al) et Carbone C. On considère les états hors le crochet comme étant des états de valence. L'intégration k sur la zone de Brillouin a été effectuée, en utilisant le schéma de Monkhorst et Pack [6].

Table (III.1) : Détails de calcul des composés $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$.

Composés	G_{max}	Configuration électronique	R_{MT}	k-point	Energie de séparation
Zr_2AlC	15	Zr : [Kr] $5s^24d^2$	Zr : 2.09	10×10×2	-6 Ry
		Al : [Ne] $3s^23p^3$	Al : 2.32		
		C : [He] $2s^22p^2$	C : 1.71		
$(Zr_{0.75}Ti_{0.25})_2AlC$	14	Zr : [Kr] $5s^24d^2$	Zr : 2.06	10×10×2	-8 Ry
		Ti : [Ar] $4s^23d^2$	Ti : 2.06		
		Al : [Ne] $3s^23p^3$	Al : 2.43		

		C : [He] $2s^22p^2$	C : 1.68	
$(Zr_{0.50}Ti_{0.50})_2AlC$	14	Zr : [Kr] $5s^24d^2$	Zr : 2.02	-8 Ry
		Ti : [Ar] $4s^23d^2$	Ti : 2.02	
		Al : [Ne] $3s^23p^3$	Al : 2.39	
		C : [He] $2s^22p^2$	C : 1.66	
$(Zr_{0.25}Ti_{0.75})_2AlC$	14	Zr : [Kr] $5s^24d^2$	Zr : 2.09	-8 Ry
		Ti : [Ar] $4s^23d^2$	Ti : 2.09	
		Al : [Ne] $3s^23p^3$	Al : 2.47	
		C : [He] $2s^22p^2$	C : 1.71	
Ti_2AlC	15	Ti : [Ar] $4s^23d^2$	Ti : 1.93	-6 Ry
		Al : [Ne] $3s^23p^3$	Al : 2.29	
		C : [He] $2s^22p^2$	C : 1.58	

Table (III.2) : Détails de calcul des composés $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$..

Composés	G_{max}	Configuration électronique	R_{MT}	K-point	Energie de séparation
Zr_2AlC	15	Zr : [Kr] $5s^24d^2$	Zr : 2.09		-6 Ry
		Al : [Ne] $3s^23p^3$	Al : 2.32		
		C : [He] $2s^22p^2$	C : 1.71		
$(Zr_{0.75}V_{0.25})_2AlC$	14	Zr : [Kr] $5s^24d^2$	Zr : 2.05		-8 Ry
		V : [Ar] $4s^23d^3$	V : 2.05		
		Al : [Ne] $3s^23p^3$	Al : 2.37		
		C : [He] $2s^22p^2$	C : 1.68		
$(Zr_{0.50}V_{0.50})_2AlC$	14	Zr : [Kr] $5s^24d^2$	Zr : 1.99	$10 \times 10 \times 2$	-8 Ry
		V : [Ar] $4s^23d^3$	V : 1.99		
		Al : [Ne] $3s^23p^3$	Al : 2.31		
		C : [He] $2s^22p^2$	C : 1.63		
$(Zr_{0.25}V_{0.75})_2AlC$	14	Zr : [Kr] $5s^24d^2$	Zr : 1.98		-8 Ry
		V : [Ar] $4s^23d^3$	V : 1.98		
		Al : [Ne] $3s^23p^3$	Al : 2.27		
		C : [He] $2s^22p^2$	C : 1.62		
V_2AlC	15	V : [Ar] $4s^23d^3$	V : 1.43		-6 Ry
		Al : [Ne] $3s^23p^3$	Al : 2.04		
		C : [He] $2s^22p^2$	C : 1.75		

Table (III.3) : Détails de calcul des composés $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$.

Composés	G_{\max}	Configuration électronique	R_{MT}	K-point	Energie de séparation
Zr_2AlC	15	Zr : [Kr] $5s^24d^2$	Zr : 2.09		-6 Ry
		Al : [Ne] $3s^23p^3$	Al : 2.32		
		C : [He] $2s^22p^2$	C : 1.71		
$(Zr_{0.75}Cr_{0.25})_2AlC$	14	Zr : [Kr] $5s^24d^2$	Zr : 2.04		-8 Ry
		Cr : [Ar] $4s^13d^5$	Cr : 2.04		
		Al : [Ne] $3s^23p^3$	Al : 2.36		
$(Zr_{0.50}Cr_{0.50})_2AlC$	14	Zr : [Kr] $5s^24d^2$	Zr : 1.98	$10 \times 10 \times 2$	-8 Ry
		Cr : [Ar] $4s^13d^5$	Cr : 1.98		
		Al : [Ne] $3s^23p^3$	Al : 2.29		
$(Zr_{0.25}Cr_{0.75})_2AlC$	14	Zr : [Kr] $5s^24d^2$	Zr : 1.89		-8 Ry
		Cr : [Ar] $4s^13d^5$	Cr : 1.89		
		Al : [Ne] $3s^23p^3$	Al : 2.18		
Cr_2AlC	15	Cr : [Ar] $4s^13d^5$	Cr : 1.90		-6 Ry
		Al : [Ne] $3s^23p^3$	Al : 2.21		
		C : [He] $2s^22p^2$	C : 1.55		

Les paramètres du réseau de l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, en utilisant l'équation de Murnaghan [7] donnée par :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right)^{\frac{1}{B'}} \quad (III.1)$$

Où B et B' sont le module de compressibilité et sa première dérivée, respectivement.

Et V_0 : le volume d'équilibre à l'état fondamental.

B est donné par l'équation suivante :

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

La dérivée du module de compressibilité B' est déterminée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.3})$$

Dans ce présent travail, on a calculé les différentes propriétés des phases MAX $(\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{AlC}$ avec $\text{Y} = (\text{Ti}, \text{V} \text{ et } \text{Cr})$.

III.3. Les propriétés structurales

III.3.1. Structure cristalline

La structure cristalline de nos composés $(\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{AlC}$ avec $\text{Y} = (\text{Ti}, \text{V} \text{ et } \text{Cr})$ est une structure hexagonale d'un groupe d'espace $P63/mmc$ (#194) de prototype " Cr_2AlC " où les atomes occupent les positions atomiques de Wyckoff dans Zr_2AlC :

Les atomes C occupent les positions suivantes :

$$\left((0; 0; 0) \text{ et } \left(0; 0; \frac{1}{2} \right) \right)$$

Les atomes Al occupent les positions suivantes :

$$\left(\left(\frac{1}{3}; \frac{2}{3}; \frac{3}{4} \right) \text{ et } \left(\frac{2}{3}; \frac{1}{3}; \frac{1}{4} \right) \right)$$

Tandis que les atomes Zr occupent les positions suivantes :

$$\left(\left(\frac{1}{3}; \frac{2}{3}; z \right), \left(\frac{2}{3}; \frac{1}{3}; z + \frac{1}{2} \right), \left(\frac{2}{3}; \frac{1}{3}; -z \right) \text{ et } \left(\frac{1}{3}; \frac{2}{3}; -z + \frac{1}{2} \right) \right)$$

Où z est le paramètre interne libre.

Les Ti, V et Cr sont en positions substitutionnelles du Zr. La structure cristalline est définie par deux paramètres de réseau a et c , et le paramètre interne z . Les atomes de carbone occupent les sites octaédriques entre les couches Zr, et l'empilement de la structure des plans dans la maille élémentaire peut être défini par l'arrangement $\text{A}_\text{C}\text{C}_\text{Zr}\text{B}_\text{Al}\text{C}_\text{Zr}\text{A}_\text{C}\text{B}_\text{Zr}\text{C}_\text{Al}\text{B}_\text{Zr}$, qui est un empilement compact suivant l'axe z [8, 9]. Les lettres A, B et C, signifient les trois positions distinctes occupées par les atomes, dans le plan compact {0001} [10]. Les indices notent le type d'atome qui est positionné au site, par exemple B_Zr : signifie l'atome métallique Zr qui est un atome à un site B. La **Figure (III.1)** montre la maille élémentaire des composés $(\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{AlC}$ avec $\text{Y} = (\text{Ti}, \text{V} \text{ et } \text{Cr})$ et la description de la maille des phases.

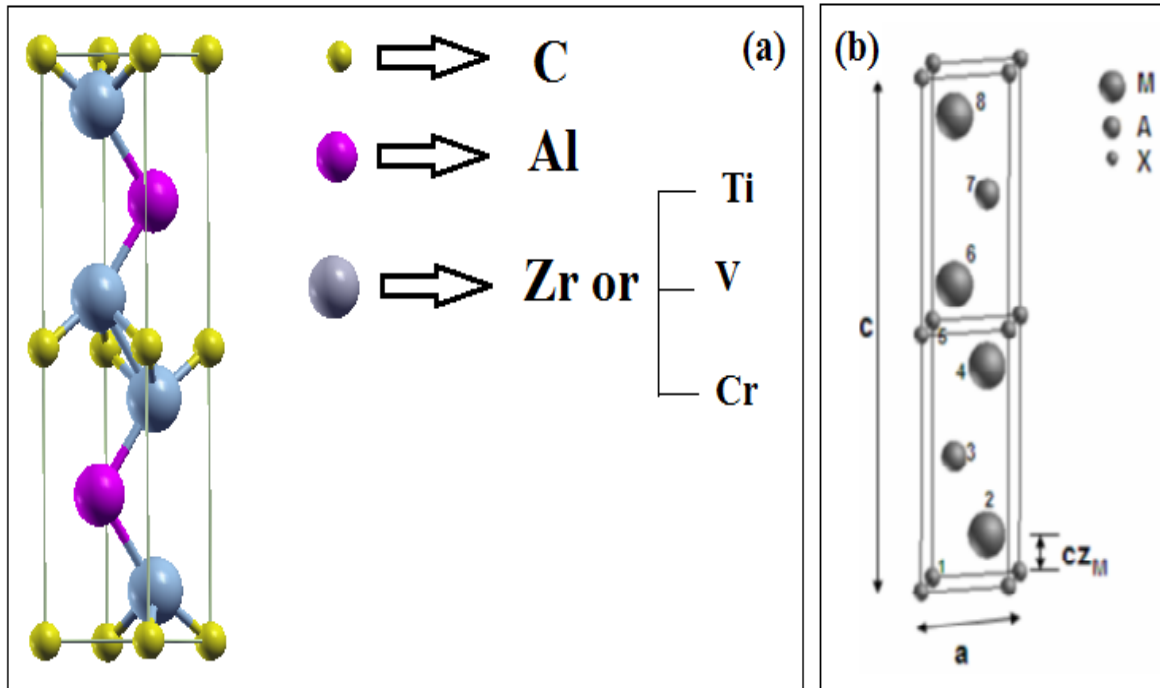


Figure (III.1) : La maille élémentaire des composés $(Zr_{1-x}Y_x)_2AlC$ avec $Y = (Ti, V, Cr)$ et la description de la maille des phases. (a) (b)

III.3.2. Les paramètres structuraux

La structure MAX est caractérisée par les paramètres de réseaux a , c et le paramètre interne z . Pour déterminer la géométrie d'équilibre de cette structure, il faut optimiser les paramètres indépendants suivants : les paramètres internes z , le rapport c/a , et enfin le volume de la maille V . Nous avons d'abord choisi des paramètres de maille et des paramètres internes expérimentaux [12, 24] pour commencer nos calculs. Nous avons optimisé en premier lieu le paramètre interne par une minimisation des forces, et l'énergie totale a été calculée en variant le rapport (c/a) puis le volume (V) dans le but de déterminer les paramètres d'équilibre du réseau (a et c), le module de compressibilité et sa dérivée.

Les variations de l'énergie totale (et c/a) en fonction du volume dans la configuration spin non-polarisé (non magnétique NM) pour les composés sont représentées par les **Figures (III.2), (III.3) et (III.4)**. Les résultats obtenus pour le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée, sont illustrés dans les **Tableaux (III.4), (III.5) et (III.6)**. Nous avons aussi inclus dans ces tableaux les valeurs obtenues théoriquement et expérimentalement quand celles-ci sont disponibles pour faciliter la comparaison.

Tableau (III.4) : Les paramètres de réseau d'équilibre (a, c), c/a, V_0 , paramètres internes (z), modules de compressibilité (B) et leurs dérivées (B') pour $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$.

Composés	Méthode	Source	a (Å)	c (Å)	c/a	B (GPa)	B'	z (M)
Zr ₂ AlC	Calc (FP-LAPW)	Nos calculs	3.27	14.73	4.614	161.727	3.481	0.081
	Calc (PP-PW)	[11]	3.2689	14.40815	4.4075	134	3.89	0.0864
	Exp (XRD)		3.3237	14.5705	0.0871
	Exp (SAED)	[12]	3.3	14.6
	Exp (NPD)		3.3239	14.556	0.0898
	Calc (FP-LAPW)	[13]	3.2104	14.246	4.437	176.28	4.04	0.0869
	Calc (PP-PW)	[14]	3.3174	14.6304	4.4102	124.04	4.0836	0.0861
	Calc (PP-PW)	[15]	3.319	14.6045	4.40
	Calc (PP-PW)	[16]	3.3183	14.6178	4.4052
	Calc (PP-PW)	[18]	3.319	14.604	4.40	0.0864
Calc (PP-PW)	[17]	3.3186	14.6062	0.0864	
(Zr _{0.75} Ti _{0.25}) ₂ AlC	Calc (FP-LAPW)	Nos calculs	3.2239	14.350	4.4512	160.2375	4.0541
(Zr _{0.50} Ti _{0.50}) ₂ AlC	Calc (FP-LAPW)	Nos calculs	3.1632	14.143	4.4713	162.9353	3.9294
(Zr _{0.25} Ti _{0.75}) ₂ AlC	Calc (FP-LAPW)	Nos calculs	3.0946	13.815	4.4643	169.2581	3.9910
Ti ₂ AlC	Calc (FP-LAPW)	Nos calculs	3.0154	13.541	4.4908	180.6041	4.02	0.0836
	Calc (PP-PW)	[15]	3.0655	13.7508	4.48
	Calc (PP-PW)	[19]	3.053	13.64	4.468
	Calc (PAW)	[20]	3.06	13.67	4.46	166	4.13	0.084
	Calc (PP-PW)	[21]	3.062	13.643	4.456
	Exp (EXAFS)	[22]	3.060	13.600	4.444	0.0835
	Exp (XRD)	[23]	3.065	13.71	116

Tableau (III.5) : Les paramètres de réseau d'équilibre (a, c), c/a, V_0 , paramètres internes (z), modules de compressibilité (B) et leurs dérivées (B') pour $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$.

Composés	Méthode	Source	a (Å)	c (Å)	c/a	B (GPa)	B'	z (M)
Zr ₂ AlC	Calc (FP-LAPW)	Nos calculs	3.27	14.73	4.614	161.727	3.481	0.081
	CASTEP PP-PW	[11]	3.26899	14.40815	4.40753	134	3.89	0.08646
	Exp (XRD)		3.3237	14.5705	0.0871
	Exp (SAED)	[12]	3.3	14.6
	Exp (NPD)		3.3239	14.556	0.0898
	Calc (FP-LAPW)	[13]	3.2104	14.246	4.437	176.28	4.04	0.0869
	Calc (PP-PW)	[14]	3.3174	14.6304	4.4102	124.04	4.0836	0.0861
	Calc (PP-PW)	[15]	3.319	14.6045	4.40
	Calc (PP-PW)	[16]	3.3183	14.6178	4.4052
	Calc (PP-PW)	[17]	3.3186	14.6062	0.0864
Calc (PP-PW)	[18]	3.319	14.604	4.40	0.0864	
(Zr _{0.75} V _{0.25}) ₂ AlC	Calc (FP-LAPW)	Nos calculs	3.1874	14.118	4.4294	168.4347	3.6357
(Zr _{0.50} V _{0.50}) ₂ AlC	Calc (FP-LAPW)	Nos calculs	3.0936	13.801	4.4613	177.0276	4.1425
(Zr _{0.25} V _{0.75}) ₂ AlC	Calc (FP-LAPW)	Nos calculs	2.9781	13.370	4.4896	196.3967	3.8083
V ₂ AlC	Calc (FP-LAPW)	Nos calculs	2.8499	12.955	4.5459	230.2683	3.9130	0.0861
	Calc (PP-PW)	[19]	2.895	13.015	4.496
	Calc (PAW)	[20]	2.95	13.29	4.48	197	4.12	0.083
	Exp (XRD)	[24]	2.91	13.17	0.086
	Calc (PP-PW)	[25]	2.907	13.147	4.523
	Calc (PP-PW)	[21]	2.905	13.140	4.523

Tableau (III.6) : Les paramètres de réseau d'équilibre (a, c), c/a, V_0 , paramètres internes (z), modules de compressibilité (B) et leurs dérivées (B') pour $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$.

Composés	Méthode	Source	a (Å)	c (Å)	c/a	B (GPa)	B'	z (M)
Zr ₂ AlC	Calc (FP-LAPW)	Nos calculs	3.27	14.73	4.614	161.727	3.481	0.081
	Calc (PP-PW)	[11]	3.26899	14.40815	4.40753	134	3.89	0.086
	Exp (XRD)		3.3237	14.5705	0.0871
	Exp (SAED)	[12]	3.3	14.6
	Exp (NPD)		3.3239	14.556	0.0898
	Calc (FP-LAPW)	[13]	3.2104	14.246	4.437	176.28	4.04	0.0869
	Calc (PP-PW)	[14]	3.3174	14.6304	4.4102	124.04	4.0836	0.0861
	Calc (PP-PW)	[15]	3.319	14.6045	4.40
	Calc (PP-PW)	[16]	3.3183	14.6178	4.4052
	Calc (PP-PW)	[17]	3.3186	14.6062	0.0864
Calc (PP-PW)	[18]	3.319	14.604	4.40	0.0864	
(Zr _{0.75} Cr _{0.25}) ₂ AlC	Calc (FP-LAPW)	Nos calculs	3.189	13.922	4.365	167.985	4.062
(Zr _{0.50} Cr _{0.50}) ₂ AlC	Calc (FP-LAPW)	Nos calculs	3.0746	13.591	4.4204	180.0212	4.0355
(Zr _{0.25} Cr _{0.75}) ₂ AlC	Calc (FP-LAPW)	Nos calculs	2.9423	12.957	4.4039	209.9066	4.2141
Cr ₂ AlC	Calc (FP-LAPW)	Nos calculs	2.7899	12.492	4.4776	255.2969	3.9020	0.0860
	Calc (PP-PW)	[19]	2.822	12.59	4.461
	Calc (PAW)	[20]	2.85	12.72	4.467	226	4.25	0.084
	Exp (XRD)	[24]	2.85	12.80	0.084
	Exp (XRD)	[26]	2.8626	12.822

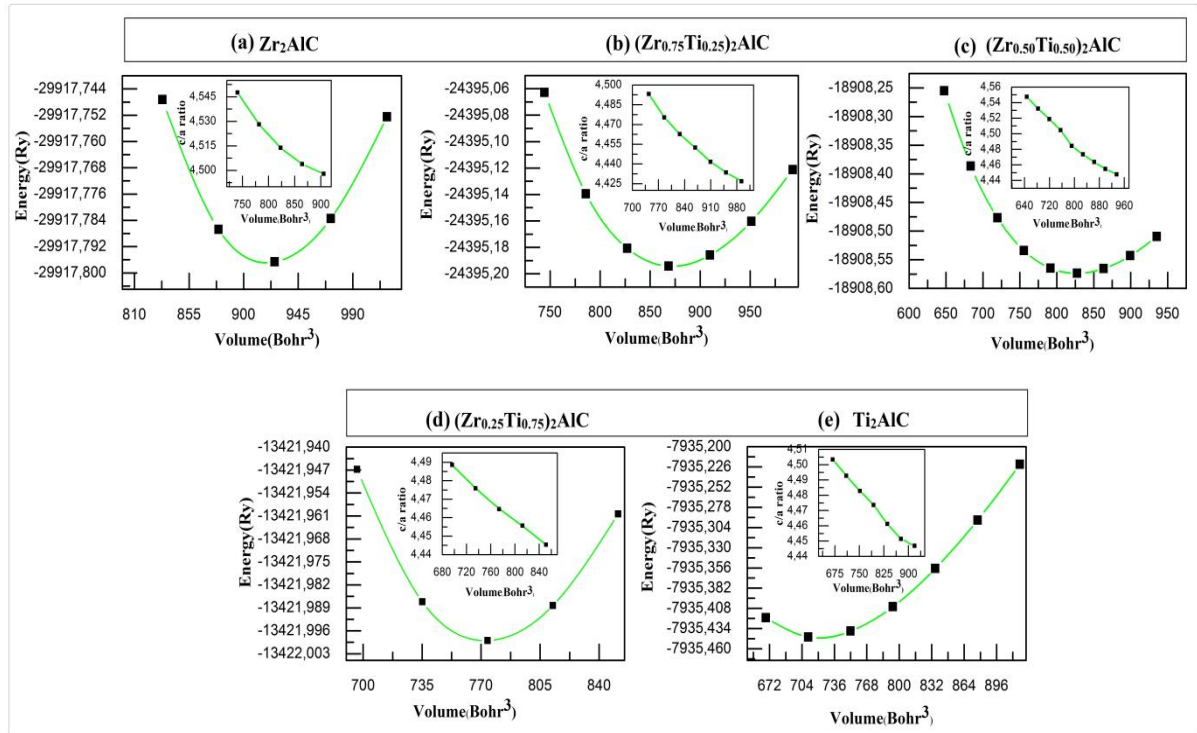


Figure (III.2) : Variation de l'énergie totale et de c/a en fonction du volume pour le matériau $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$.

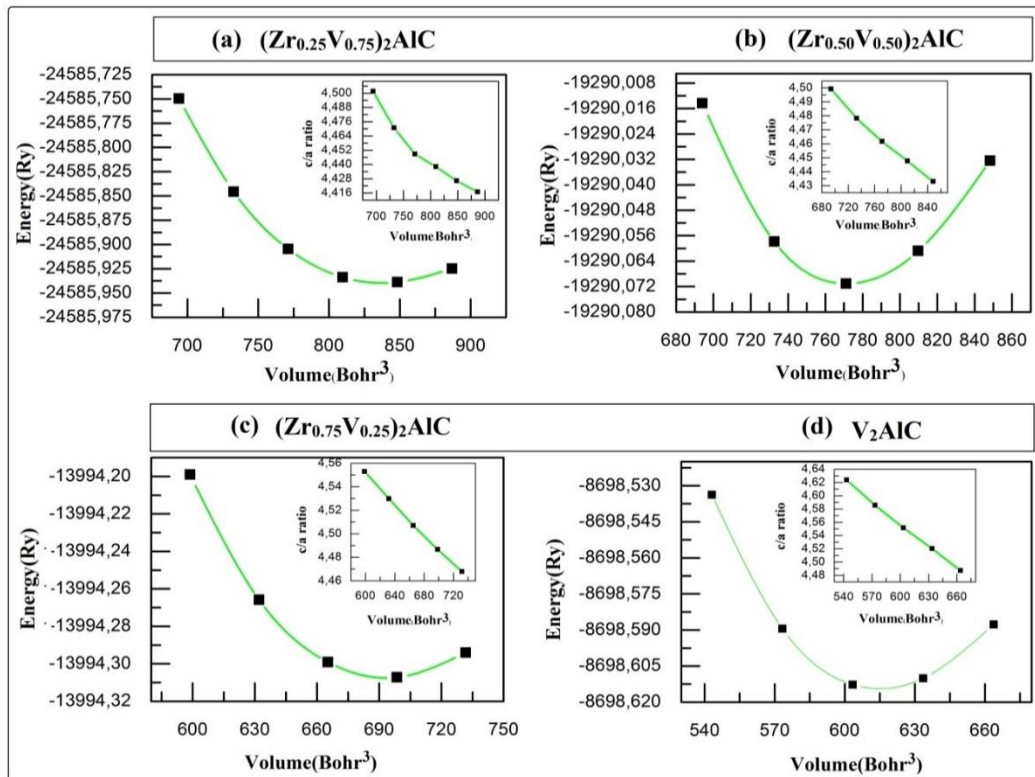


Figure (III.3) : Variation de l'énergie totale et de c/a en fonction du volume pour le matériau $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$.

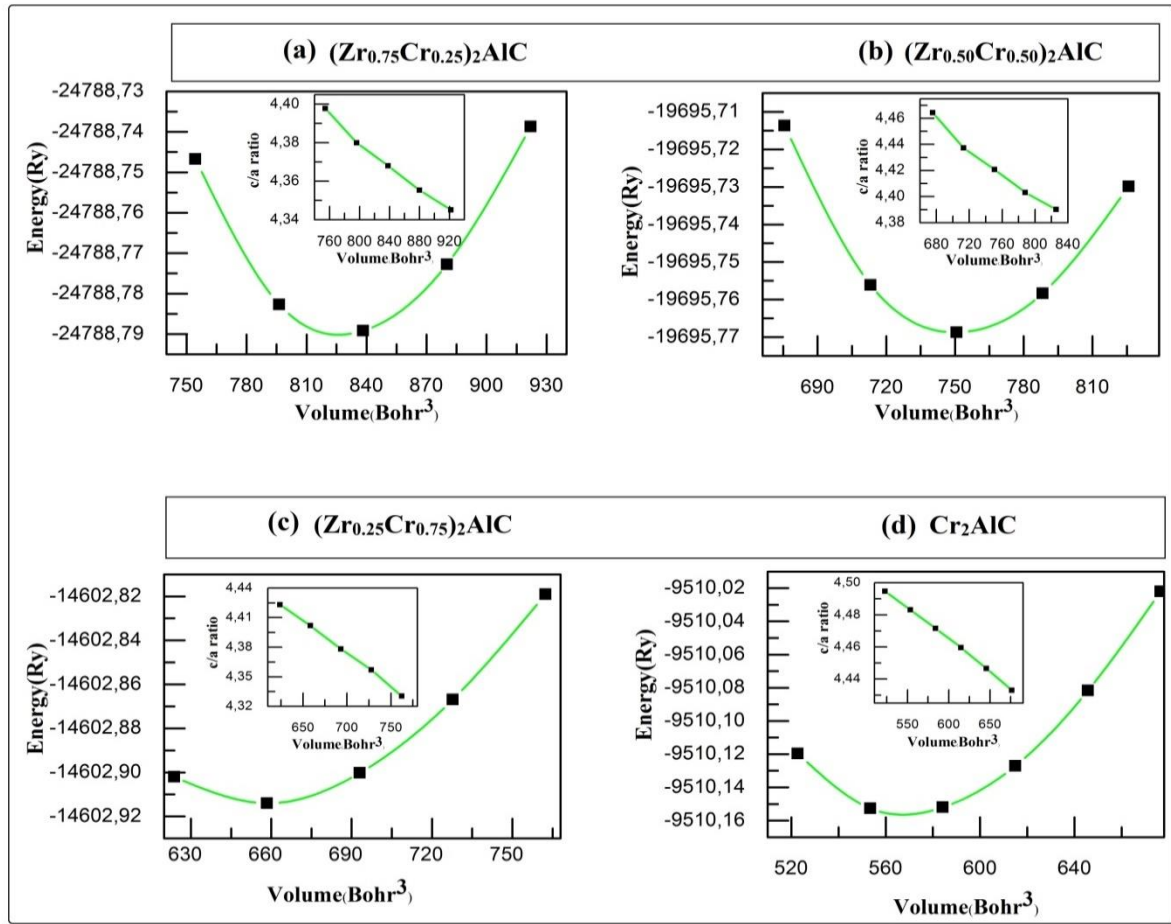


Figure (III.4) : Variation de l'énergie totale et de c/a en fonction du volume pour le matériau $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$.

A travers les résultats donnés dans les **Tableaux (III.4), (III.5)** et **(III.6)**, nous remarquons que les paramètres structuraux (les paramètres de réseau d'équilibre (a,c), c/a, V_0 , paramètres internes (z), modules de compressibilité (B) et leurs dérivées (B')) des composés ternaires sont en excellent accord avec les données expérimentales [12, 24, 26] et d'autres résultats théoriques dans les références suivants [11, 13], [14-23] et [25]. Concernant les matériaux quaternaires, nos résultats restent prédictifs vu l'absence de travaux expérimentaux et théoriques sur ces matériaux.

La **Figure (III.5)** montre la variation des paramètres de réseau d'équilibre des trois alliages $(Zr_{1-x}Y_x)_2AlC$ avec $Y = (Ti, V \text{ et } Cr)$ en fonction de la concentration x. A partir de cette figure, nous observons qu'une augmentation de la concentration du composé quaternaire entraîne une diminution du paramètre de réseau. Nous pouvons interpréter cela par la différence du rayon atomique entre Zr et (Ti, V, et Cr), et à partir de ces résultats du module

compressibilité, cela indique que plus grande la concentration est relativement plus incompressible et plus rigide et a la plus grande résistance aux déformations de cisaillement.

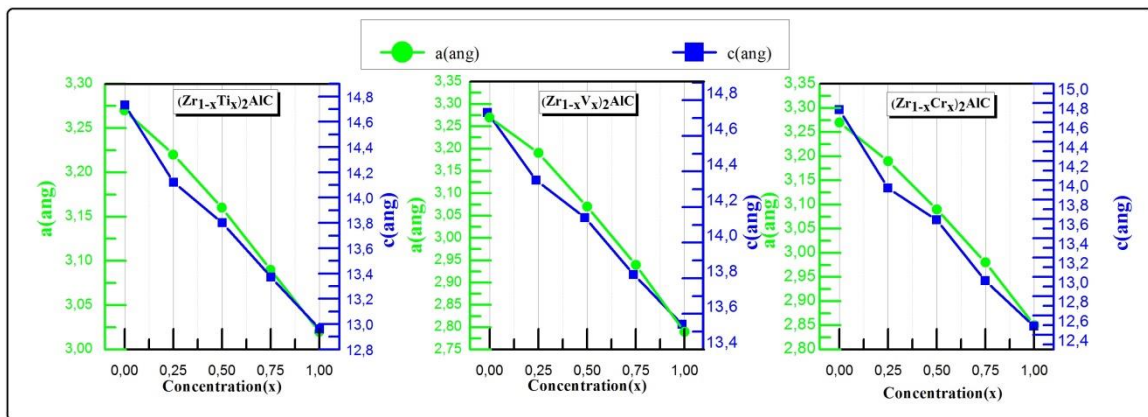


Figure (III.5) : Variation des paramètres de réseau d'équilibre des trois alliages $(Zr_{1-x}Y_x)_2AlC$ en fonction de la concentration x.

La variation de l'énergie totale en fonction de la concentration pour les trois alliages est présentée par la **Figure (III.6)**. Nous observons une augmentation de la concentration du composé quaternaire qui conduit à une augmentation de l'énergie minimale. Cette augmentation pourrait être due à la différence d'électronégativité entre Zr et les éléments du dopage (Ti, V et Cr).

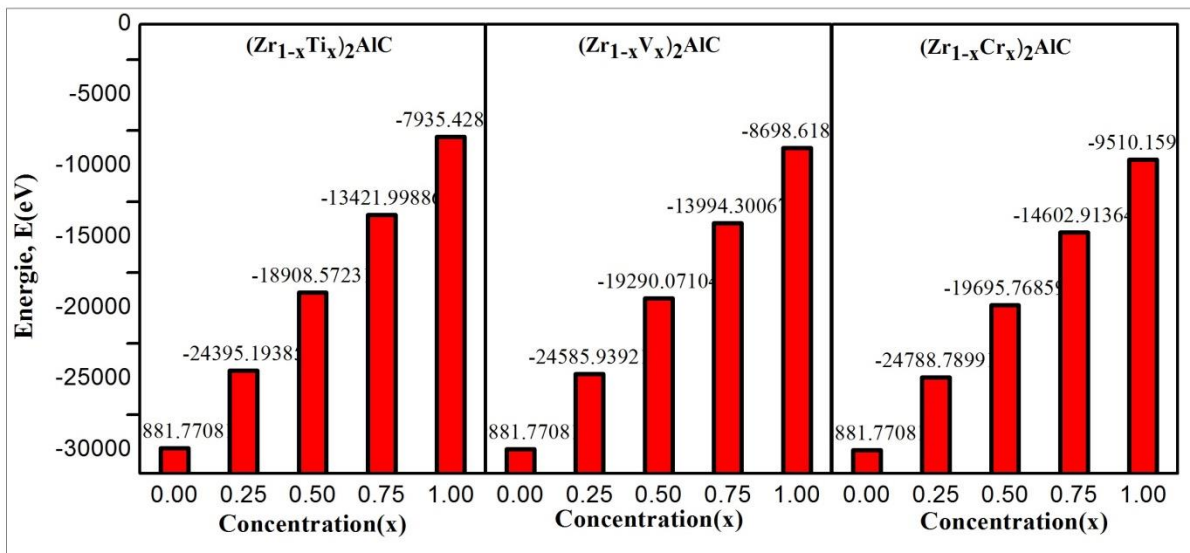


Figure (III.6): Variation de l'énergie totale des trois alliages en fonction de la concentration x

III.3.3. Les énergies de formation

Pour étudier la stabilité des composés hexagonaux $(Zr_{1-x}Y_x)_2AlC$, nous avons calculé l'énergie de formation (E_{form}) par atome en utilisant les équations suivantes :

$$E_{Form}^{(Zr_{1-x}Y_x)_2AlC} = \frac{E_{total}^{(Zr_{1-x}Y_x)_2AlC} - a((1-x)E_{tot}^{Zr} + xE_{tot}^Y) - bE_{tot}^{Al} - cE_{tot}^C}{a + b + c} \quad (III.4)$$

Avec:

$E_{total}^{(Zr_{1-x}Y_x)_2AlC}$: représente l'énergie totale des composés $(Zr_{1-x}Y_x)_2AlC$.

E_{tot}^{Zr} : représente l'énergie totale calculée pour l'atome Zr.

E_{tot}^Y : représente l'énergie totale calculée pour l'atome Y = (Ti, V et Cr).

E_{tot}^{Al} : représente l'énergie totale calculée pour l'atome Al.

E_{tot}^C : représente l'énergie totale calculée pour l'atome C.

Et a, b, c : représente les nombre atomes dans la maille élémentaire

L'énergie de formation calculée est représentée dans le **Tableau (III.7)**.

Tableau (III.7) : L'énergie de formation (E_{form}) en (eV/atome) pour le composé $(Zr_{1-x}Y_x)_2AlC$ où Y = (Ti, V et Cr).

E_{form} (eV/atome)		$(Zr_{0.75}Ti_{0.25})_2AlC$	$(Zr_{0.50}Ti_{0.50})_2AlC$	$(Zr_{0.25}Ti_{0.75})_2AlC$	Ti_2AlC
		-0.648	-0.584	-0.601	-0.624
E_{form} (eV/atome)	Zr_2AlC -0.637	$(Zr_{0.75}V_{0.25})_2AlC$	$(Zr_{0.50}V_{0.50})_2AlC$	$(Zr_{0.25}V_{0.75})_2AlC$	V_2AlC
		-0.550	-0.401	-0.419	-0.587
E_{form} (eV/atome)		$(Zr_{0.75}Cr_{0.25})_2AlC$	$(Zr_{0.50}Cr_{0.50})_2AlC$	$(Zr_{0.25}Cr_{0.75})_2AlC$	Cr_2AlC
		-0.168	-0.130	-0.175	-0.191

L'énergie de formation négative des composés indiquant la stabilité thermodynamique et la synthèse de nos composés.

III.4. Les propriétés élastiques

La théorie de l'élasticité traite le comportement des substances qui ont la propriété de reprendre leurs dimensions et leurs formes lorsque les forces qui produisent les déformations sont supprimées.

Théoriquement, dans la région proche de la position d'équilibre des atomes, on peut considérer l'énergie du solide comme une fonction quadratique des paramètres du solide [27].

Lorsqu'on exerce une contrainte sur le cristal, celui-ci se déforme, modifiant les paramètres qui le décrivent. Ce sont les déformations homogènes du cristal. Dans la région proche de l'équilibre, le développement quadratique de l'énergie permet d'exprimer une relation linéaire entre la contrainte et la déformation : c'est la loi de Hooke [27, 28]. On définit ainsi un tenseur σ_{ij} en fonction du tenseur de déformation ε_{kl} et constantes élastiques C_{ijkl} .

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{III. 5})$$

La symétrie du cristal diminue encore le nombre de paramètres indépendants. Dans le système hexagonal, il n'y en a plus que cinq élément indépendant non nul C_{ij} (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} et C_{55}), en plus du sixième exprimé par :

$$C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (\text{III. 6})$$

Pour déterminer les constantes élastiques de nos composés à leurs constantes de réseau d'équilibre, nous avons utilisé le package Hex-elastic établi par Jamal Morteza intégré dans le code WIEN2k. Cette technique est décrite en détail dans les références [29, 30].

Nous exprimons l'énergie du système tendue au moyen d'un développement de Taylor dans les paramètres de distorsion :

$$E(V, \varepsilon_i) = E_0(V_0, 0) + V_0 \left(\sum_i \tau_i \xi_i \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} c_{ij} \varepsilon_i \xi_i \varepsilon_j \xi_j \right) + O(\varepsilon^3) \quad (\text{III. 7})$$

E_0 est l'énergie du réseau sans contrainte et V_0 est le volume de la cellule unitaire. Le facteur ξ_i prend la valeur 1 si l'indice i est égal à 1, 2 ou 3 et la valeur 2 s'il est égal à 4, 5 ou 6. Dans l'équation ci-dessus, τ_i est lié à la déformation ε_i . Pour nos systèmes, l'énergie totale $E(V, \varepsilon_i)$ est modifiée en appliquant cinq distorsions définies comme suit :

$$D_1 = \begin{pmatrix} 1 + \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{III. 8})$$

$$D_2 = \begin{pmatrix} \left(\frac{1 + \varepsilon}{1 - \varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} & 0 & 0 \\ 0 & \left(\frac{1 - \varepsilon}{1 + \varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{III. 9})$$

$$D_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \varepsilon \end{pmatrix} \quad (\text{III. 10})$$

$$D_4 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \varepsilon \\ 0 & 1 & 0 \\ \varepsilon & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{III. 11})$$

$$D_5 = \begin{pmatrix} (1 + \varepsilon)^{-\frac{1}{3}} & 0 & 0 \\ 0 & (1 + \varepsilon)^{-\frac{1}{3}} & 0 \\ 0 & 0 & (1 + \varepsilon)^{\frac{2}{3}} \end{pmatrix} \quad (\text{III. 12})$$

L'énergie sous ces distorsions peut être obtenue par les équations suivantes :

$$E(V, \varepsilon) = E(V_0, 0) + V_0 \delta(\tau_1 + \tau_2) + V_0 ((C_{11} + C_{12})\varepsilon^2 + O(\varepsilon^3)) \quad (\text{III. 13})$$

$$E(V, \varepsilon) = E(V_0, 0) + V_0 ((C_{11} - C_{12})\varepsilon^2 + O(\varepsilon^3)) \quad (\text{III. 14})$$

$$E(V, \varepsilon) = E(V_0, 0) + V_0 \delta(\tau_3) + V_0 \left(\frac{C_{33}}{2} \varepsilon^2 + O(\varepsilon^3) \right) \quad (\text{III. 15})$$

$$E(V, \varepsilon) = E(V_0, 0) + V_0 \delta(\tau_5) + V_0 (2(C_{55})\varepsilon^2 + O(\varepsilon^3)) \quad (\text{III. 16})$$

$$E(V, \varepsilon) = E(V_0, 0) + V_0 \left((C_{zz}) \frac{\varepsilon^2}{9} + O(\varepsilon^3) \right) \quad (\text{III. 17})$$

Avec :

$$C_{zz} = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (\text{III. 18})$$

III.4.1. Stabilité mécanique

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

$$\begin{cases} C_{11} > |C_{12}|, & 2C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12}) \\ C_{44} > 0, & C_{66} > 0 \end{cases} \quad (\text{III. 19})$$

III.4.2. Méthode de Voigt-Reuss-Hill pour les structures polycristallines

A partir des constantes élastiques (C_{ij}), on peut calculer d'autres grandeurs mécaniques, telles que le module d'élasticité, la compressibilité (B), le module d'Young (E), le module de cisaillement (G) ainsi que le coefficient de Poisson (ν), qui sont des paramètres

importants dans les applications technologiques. Le module de compressibilité donne la résistance d'un solide au changement de son volume. Le module de cisaillement donne la résistance au mouvement du glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ces derniers. Le module d'Young donne la résistance du solide au changement de sa longueur.

Les modules d'élasticité (B, G) sont calculés pour une structure poly-cristalline en utilisant la méthode de Voigt-Reuss-Hill (VRH) [32-34]. Ces modules sont définis par les relations suivantes [35-37]:

➤ Approximation de Voigt :

$$B_V = \frac{1}{2}(2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}) \quad (\text{III. 19})$$

$$G_V = \frac{1}{30}(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{55} + C_{66}) \quad (\text{III. 20})$$

➤ Approximation de Reuss :

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (\text{III. 21})$$

$$G_R = \frac{5}{20} \times \frac{C_{55}C_{66}[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2]}{3B_V C_{44} C_{66} + \{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2\}(C_{55} + C_{66})} \quad (\text{III. 22})$$

➤ Approximation de Hill :

$$B_H = \frac{(B_V + B_R)}{2} \quad (\text{III. 23})$$

$$G_H = \frac{(G_V + G_R)}{2} \quad (\text{III. 24})$$

Et nous pouvons également déduire le module d'Young (E) et le coefficient de Poisson (ν) à travers les modules de compression (B) et de cisaillement (G) par les relations suivantes :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{III. 25})$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{III. 26})$$

III.4.3. Le comportement ductile/fragile des matériaux

La valeur du coefficient de Poisson a été originalement introduite pour distinguer le comportement fragile (moins de 0.26) et un comportement ductile (supérieure à 0.26) [38]. En plus du coefficient de Poisson, une valeur critique du rapport de Pugh [39] (G/B) sépare la nature fragile (valeurs élevées de G/B) et ductile (valeurs faibles de G/B) des matériaux.

Selon Pettifor, la pression de Cauchy positive (négative) indique une liaison ionique (covalente) [40], peut être estimée pour les deux directions différentes pour une structure hexagonale, sont :

$$P_X^{Cauchy} = C_{13} - C_{55} \quad (III. 27)$$

$$P_Z^{Cauchy} = C_{12} - C_{66} \quad (III. 28)$$

III.4.4. Dureté

Un autre paramètre étroitement lié à la compressibilité (B) et au module de cisaillement (G) des matériaux, afin de proposer des nouveaux matériaux durs dans les phases max, on s'est intéressé à calculer la dureté de Vickers de nos composés en utilisant la formule de Chen [41].

$$H_V = 2 (K^2 G)^{0.585} - 3 \quad (III. 29)$$

Avec : K= G/B

III.4.5. L'anisotropie des matériaux

Le degré d'anisotropie des solides est donné par les trois facteurs d'anisotropie élastique d'un cristal hexagonal [42,43]:

$$A_1 = \frac{(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13})}{6C_{55}} \quad (III. 30)$$

$$A_2 = \frac{2C_{55}}{(C_{11} - C_{12})} \quad (III. 31)$$

$$A_3 = A_1 \cdot A_2 = \frac{(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13})}{3(C_{11} - C_{12})} \quad (III. 32)$$

Où A_1 pour le plan {1 0 0} entre les directions [011] et [010], A_2 pour le plan {0 1 0} entre les directions [101] et [001] et A_3 pour le plan {0 0 1} entre les directions [110] et [010]. Toute déviation supérieure ou inférieure à 1 correspond à une anisotropie élastique.

Enfin, le rapport entre les coefficients linéaires de compressibilité $\frac{k_c}{k_a}$ des cristaux hexagonaux peut être obtenu à partir de l'indice [44]:

$$\frac{k_c}{k_a} = \frac{(C_{11} + C_{12} - 2C_{13})}{(C_{33} - C_{13})} \quad (\text{III. 33})$$

On peut dire que si :

$$\frac{k_c}{k_a} = 1 : \text{le matériau est isotope,}$$

$\frac{k_c}{k_a} > 1$: ce qui signifie que la compressibilité de ces cristaux le long de l'axe a est inférieure à celle de l'axe c ,

$\frac{k_c}{k_a} < 1$: c'est-à-dire pour ce matériau, la direction a est plus douce.

III.4.6. La température de Debye

En physique des solides, la température de Debye (θ_D) est un paramètre fondamental et important, qui est en corrélation avec diverses propriétés physiques des matériaux telles que les propriétés mécaniques et thermodynamiques. La température de Debye peut être mesurée à partir des constantes élastiques, on sait que cette méthode est précise à basse température et donne les mêmes valeurs que celles déterminées à partir de mesures de chaleurs spécifiques. Les formules utilisées pour calculer la température de Debye sont décrites comme suit [45, 46]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3n}{4\pi V_a} \right)^{-\frac{1}{3}} v_m \quad (\text{III. 34})$$

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{III. 35})$$

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 36})$$

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 37})$$

Où k_B , h , n , N_A , ρ , M , v_m , v_l et v_t sont la constante de Boltzmann, la constante de Plank, le nombre d'atomes dans la cellule unitaire, le nombre d'Avogadro, la densité, la masse

de la molécule, la vitesse du son moyenne, la vitesse du son longitudinale et transversale, respectivement.

III.4.7. Les propriétés mécaniques des matériaux $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$

Les constantes élastiques (C_{ij}) calculées par l'approximation (LDA) pour les composés $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$ et comparées avec d'autres calculs théoriques et expérimentaux sont donnés dans le **Tableau (III.8)**.

Tableau (III.8) : Les constants élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{55} et C_{66}) (en GPa) pour le matériau $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$.

Composés	Source	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{55}	C_{66}
Zr_2AlC	Nos calculs	261.9110	63.5530	84.3988	260.5632	103.2689	99.18
	[18]	278	64	67	235	97	107
	[14]	258	67	63	221	91
	[23]	258	67	63	221	91
$(Zr_{0.75}Ti_{0.25})_2AlC$	Nos calculs	294.8536	79.4086	114.8978	302.7721	126.4893	107.72
$(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_2AlC$	Nos calculs	301.8583	81.5697	102.2289	307.9817	138.7101	110.144
$(Zr_{0.25}Ti_{0.75})_2AlC$	Nos calculs	314.8593	82.1690	105.5827	323.4860	142.5860	116.345
Ti_2AlC	Nos calculs	348.9432	86.4777	109.4314	346.2606	160.2639	131.232
	[15]	298	64	63	270	111
	[19]	308	55	60	270	111	127
	[47]	321	76	100	318	144
	[21]	306	59	66	283	122

On peut confirmer que les constantes élastiques dans le **Tableau (III.8)** obéissent aux conditions de stabilité mécanique.

On remarque aussi pour tous les alliages quaternaires $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$, le C_{33} est un peu plus grand que le C_{11} , ce qui révèle que la compression le long de la direction c est plus difficile (résistante) que celle le long de la direction a et b . Contrairement aux résultats des composés Zr_2AlC et Ti_2AlC , on observe que les directions a et b sont plus compressibles que la direction c . En outre, le rapport (C_{13}/C_{12}) est grand que celui (C_{33}/C_{11}), ce qui indique l'existence d'une forte liaison covalente dans l'axe a que l'axe c .

Nous remarquons que C_{11} et C_{33} sont considérablement plus élevées que toutes les autres constantes élastiques, ce qui indique que nos composés présentent une forte anisotropie élastique. La variation des constantes élastiques en fonction de la concentration dopée Ti(x) est représentée sur la **Figure (III.7)**. On peut voir une augmentation des coefficients élastiques lors de l'augmentation de la concentration en Titane.

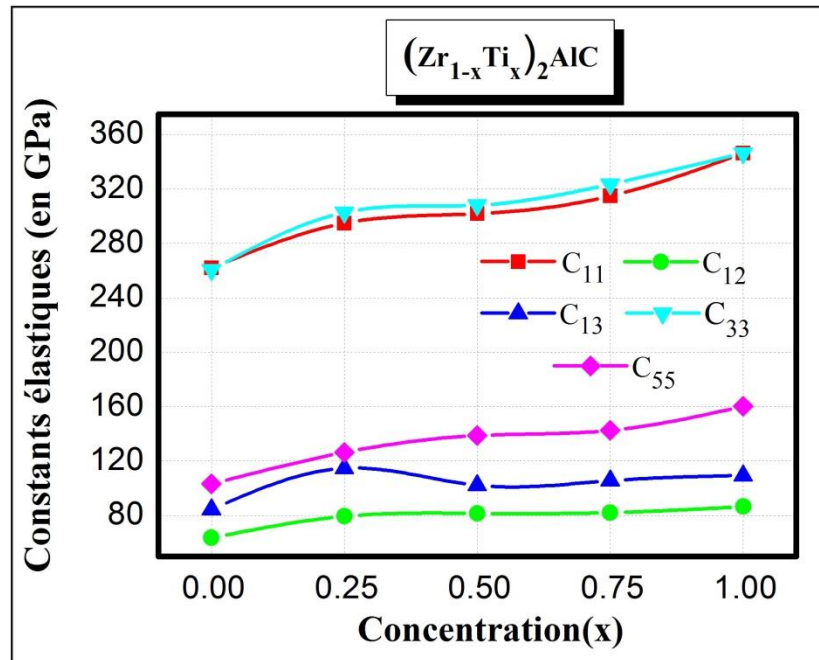


Figure (III.7) : Variation des coefficients élastiques en fonction de la concentration [Ti(x)].

Le C_{55} est presque 50% inférieur à C_{11} et C_{33} . Ces résultats montrent une très faible résistance des phases MAX aux contraintes de cisaillement d'où leur exceptionnelle usabilité sur la matière finale [48-52]. De même que le module de compression, l'effet du métal Al sur les modules d'élasticité est plus important que l'effet du métal de transition M (Zr ou Ti).

A partir des constantes élastiques (C_{ij}), on peut calculer d'autres modules élastiques caractérisant le comportement mécanique d'un matériau. Les résultats obtenus pour ce composé sont présentés dans le **Tableau (III.9)** et la **Figure (III.8)**. On remarque bien qu'on a une augmentation des modules élastiques lors de l'augmentation de la concentration en Titane. Cela indique que plus grande concentration est relativement plus incompressible et plus rigide et a la plus grande résistance aux déformations de cisaillement.

Tableau (III.9) : Le module de compressibilité (B) en (GPa), le module de cisaillement (G) en (GPa), le rapport G/B, le module d'Young (E) en (GPa), la dureté (Hv) en (GPa), le coefficient de Poisson (ν) et la pression de Cauchy (P_X^{Cauchy} et P_Z^{Cauchy}) pour le composé $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$.

Composés	Source	B	G	G/B	E	Hv	ν	P_X^{Cauchy}	P_Z^{Cauchy}
Zr_2AlC	Nos calculs	138.70	97.672	0.704	237.31	16.356	0.21	-18.87	-35.62
	[18]	131.6	99.5	238.4	0.19
	[23]	125	92	222	16.7	0.20
	[14]	124	91	0.73	219	16.37	0.24
$(Zr_{0.75}Ti_{0.25})_2AlC$	Nos calculs	167.473	109.899	0.656	270.522	16.096	0.23	-11.59	-28.31
$(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_2AlC$	Nos calculs	164.725	118.084	0.716	285.928	19.089	0.21	-36.48	-28.57
$(Zr_{0.25}Ti_{0.75})_2AlC$	Nos calculs	170.913	123.288	0.722	298.169	19.868	0.209	-37.00	-34.17
Ti_2AlC	Nos calculs	183.803	138.448	0.753	331.988	22.685	0.198	-50.83	-44.75
	[15]	138	113	0.82	266	22.1	0.18
	[19]	137	118	260	0.19
	[47]	166	127.6	304.8	0.19
	[21]	142	120	281	26.45	0.17

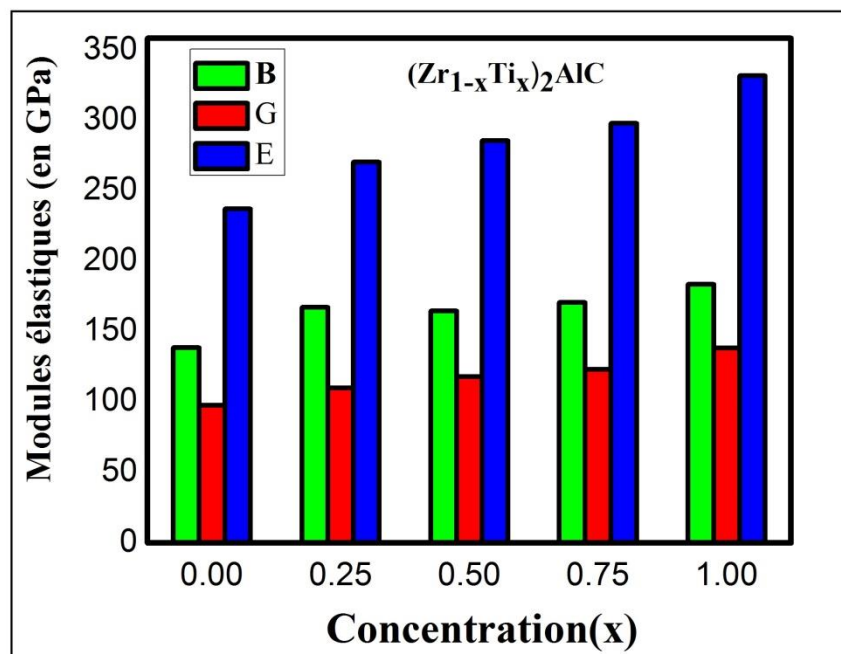


Figure (III.8) : Variation des modules élastiques en fonction de la concentration [Ti(x)].

À partir du **Tableau (III.9)**, nous pouvons voir que les valeurs calculées du coefficient de Poisson sont inférieures à 0.25 pour tous nos composés, ce qui indique un caractère covalent en liaison inter-atomique pour ces matériaux. De plus, nos valeurs calculées du coefficient de Poisson qui sont inférieures à 0.26, indiquent une réponse fragile à la contrainte appliquée. En plus du coefficient de Poisson, les valeurs calculées de G/B , il est évident d'après les résultats que nos valeurs sont supérieures à 0.57 pour tous nos composés, ce qui indique un comportement fragile pour ces matériaux qui est cohérence avec les résultats du coefficient de Poisson.

Toutes les valeurs de la pression de Cauchy P_x^{Cauchy} et P_y^{Cauchy} sont négatives, ces résultats confirment le caractère covalent de nos composés.

Dans le **Tableau (III.9)**, on remarque que les valeurs de la dureté du $(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_2AlC$, $(Zr_{0.25}Ti_{0.75})_2AlC$ et Ti_2AlC sont presque égales ou supérieures à 20 GPa, ce qui indique que ces composés sont durs par rapport aux autres composés.

Pour un cristal isotropique $A_i (i=1-3)$ est égal à 1, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope. Les valeurs calculées du facteur d'anisotropie A_i pour les composés se trouvent être plus proches de l'unité (1) (voir le **Tableau (III.10)** et la **Figure (III.9)**). On peut noter que toutes les valeurs signifient qu'ils sont fortement isotropes. Nous pouvons voir que la valeur calculée du facteur d'anisotropie k_c/k_a de nos composés est inférieure à 1, montrant que la compressibilité le long de l'axe a est plus forte que celle le long de l'axe c .

Tableau (III.10) : Les facteurs d'anisotropie (de Zener) (A_1, A_2, A_3 et k_c/k_a) pour le composé $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$.

Composés	A_1	A_2	A_3	K_c/K_a
Zr_2AlC	0.8214	1.04123	0.8553	0.8893
$(Zr_{0.75}Ti_{0.25})_2AlC$	0.685	1.174	0.804	0.768
$(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_2AlC$	0.709	1.259	0.893	0.869
$(Zr_{0.25}Ti_{0.75})_2AlC$	0.726	1.225	0.890	0.852
Ti_2AlC	0.717	1.221	0.876	0.914

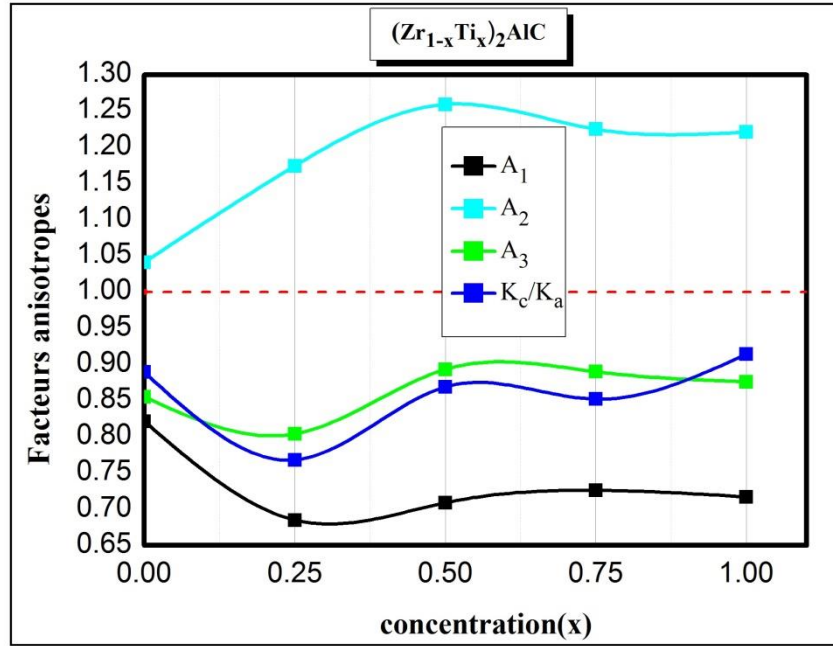


Figure (III.9) : Variation des facteurs anisotropes en fonction de la concentration en [Ti(x)].

A partir de la vitesse moyenne des ondes acoustiques (v_m), on peut calculer la température de Debye (θ_D). Les résultats obtenus sont listés dans le **Tableau (III.11)** et la **Figure (III.10)**.

Tableau (III.11) : Les valeurs calculées de la densité [ρ (en g/cm^3)], des vitesses du son [v_l , v_t , v_m (en m/s)] et de le température de Debye (θ_D en K) pour le composé $(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{AlC}$.

Composés	Source	ρ (g/cm^3)	v_l	v_t	v_m	θ_D
Zr_2AlC	Nos calculs	5.3619	7082.11	4268.01	4719.42	544.908
	[23]	5.278	6849.13	4174.41	4610.71	529.70
	[18]	5.56	6891	4228	4667	544
$(\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25})_2\text{AlC}$	Nos calculs	5.1361	7818.99	4625.72	5124.07	603.582
$(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_2\text{AlC}$	Nos calculs	4.8256	8170.81	4946.72	5467.43	655.402
$(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})_2\text{AlC}$	Nos calculs	4.5335	8600.01	5214.88	5762.89	706.505
Ti_2AlC	Nos calculs	4.1963	9369.72	5743.94	6340.5	796.176
	[15]	3.998	8496.71	5316.08	5855.52	723.65
	[47]	4.03	9133	5627	6209	770
	[21]		8652	5454	6002	761

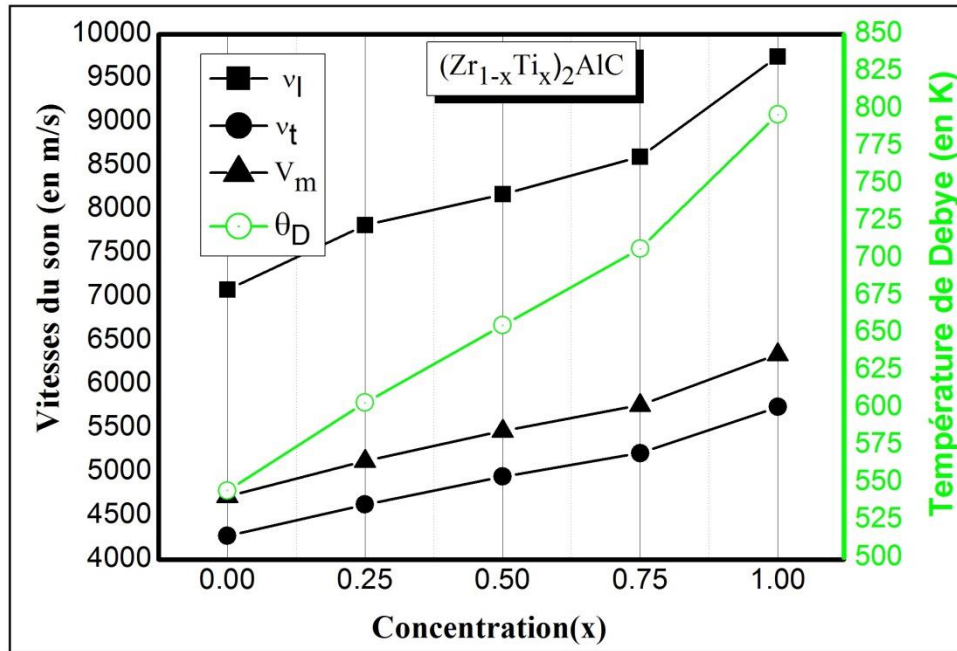


Figure (III.10) : Variation des vitesses du son et les températures de Debye en fonction de la concentration en [Ti(x)].

D'après le tableau et la figure ci-dessus, on peut remarquer que les valeurs de la densité (ρ) de $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$ sont décroissantes lorsque la concentration (x) augmente. La deuxième remarque c'est la croissance de v_l , v_t et v_m dans l'ordre suivant $x = 0$ vers 1. La vitesse longitudinale v_l est d'environ 40% supérieure à la vitesse transversale (v_t), de façon générale les valeurs des vitesses moyennes calculées traduisent bien la dureté de ces composés.

La température de Debye varie dans le même ordre que la vitesse moyenne, elle augmente dans l'ordre suivant $x = 0 - 1$. En outre, le composé Ti_2AlC possède la plus grande température de Debye.

III.4.8. Les propriétés mécaniques des matériaux $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$

Les valeurs des constantes élastiques C_{ij} sont représentées dans le **Tableau (III.12)**. Ces valeurs des constants élastiques sont compatibles avec l'autre la littérature pour les composés ternaires. Cependant pour les quaternaires, absence l'autre littérature pour comparer. Selon le critère, les nos composés sont mécaniquement stables. Le rapport (C_{13}/C_{12}) est un grand que le (C_{33}/C_{11}) indique l'existence d'une forte liaison covalente dans l'axe **a** que l'axe **c**. En outre, et observe aussi pour les composés Zr_2AlC , $(Zr_{0.75}V_{0.25})_2AlC$, $(Zr_{0.25}V_{0.75})_2AlC$ et V_2AlC que $C_{11} > C_{33}$ indique les long de la direction **c** est plus fortes que

celle le long de la direction **a** et **b**. et pour $(Zr_{0.50}V_{0.50})_2AlC$ que $C_{33} > C_{11}$ indique qu'on observe que les directions **a** et **b** sont plus compressibles que la direction **c**.

Et même remarque à propos de C_{11} et C_{33} est considérablement plus élevés que toutes les autres constantes élastiques, indique que nos composés présentent une forte anisotropie élastique. Le C_{55} est presque 50% inférieur à C_{11} et C_{33} . Ces résultats montrent une très faible résistance.

Tableau (III.12) : Les constants élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{55} et C_{66}) (en GPa) pour le matériau $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$.

Composés	Source	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{55}	C_{66}
Zr_2AlC	Nos calculs	261.9110	63.5530	84.3988	260.5632	103.2689	99.18
	[11]	278	64	67	235	97	107
	[18]	258	67	63	221	91	
	[15]	258	67	63	221	91
$(Zr_{0.75}V_{0.25})_2AlC$	Nos calculs	301.0565	79.3880	115.8331	295.8090	137.6455	110.83
$(Zr_{0.5}V_{0.5})_2AlC$	Nos calculs	324.9146	84.2674	115.7186	332.1120	158.4907	120.32
$(Zr_{0.25}V_{0.75})_2AlC$	Nos calculs	346.7969	105.7249	150.6002	343.1403	163.1862	120.53
V_2AlC	Nos calculs	389.7826	126.6412	140.0630	377.7449	181.4005	131.57
	[47]	338	92	148	328	155
	[19]	346	71	106	314	151	138
	[25]	345.4	61.6	100.5	312.4	147.6
	[21]	333	44	112	339	159

La variation des constantes élastiques en fonction de la concentration dopée $V(x)$ est représentée sur la **Figure (III.11)**. On peut voir une augmentation des coefficients élastiques lors de l'augmentation de la concentration en Vanadium.

La connaissance des constantes élastiques (C_{ij}), nous permet de calculer d'autres grandeurs mécaniques telles que les modules élastiques (B , G , E et ν) données dans le **Tableau (III.13)** et la **Figure (III.12)**. On remarque bien qu'une augmentation des modules élastiques lors de l'augmentation de la concentration en Vanadium. Cela indique que plus grande la concentration est relativement plus incompressible et plus rigide et a la plus grande résistance aux déformations de cisaillement.

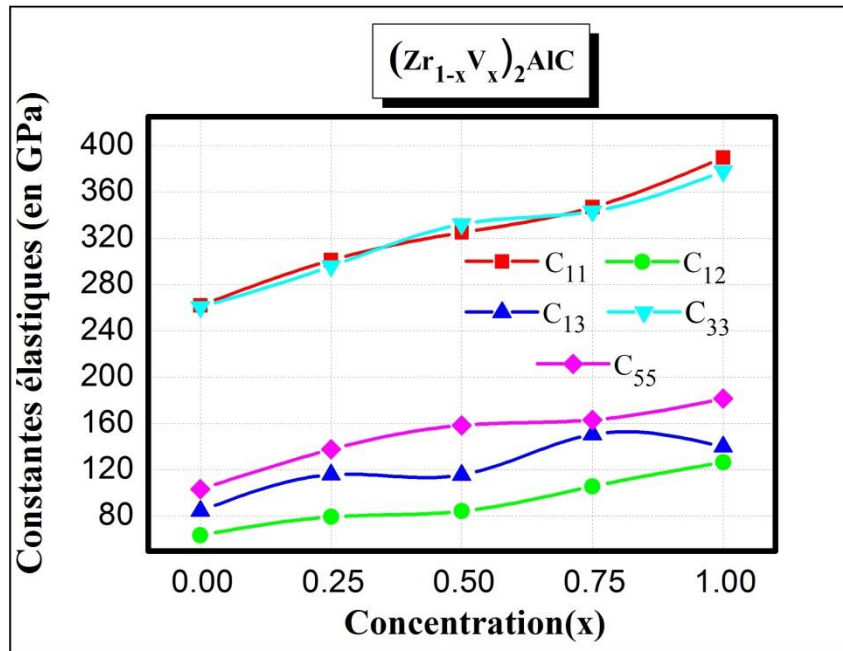


Figure (III.11) : Variation des coefficients élastiques en fonction de la concentration en [V(x)].

Tableau (III.13) : Le module de compressibilité (B) en (GPa), le module de cisaillement (G) en (GPa), le rapport G/B, le module d'Young (E) en (GPa), la dureté (Hv) en (GPa), le coefficient de Poisson (ν) et la pression de Cauchy (P_X^{Cauchy} et P_Z^{Cauchy}) pour le composé $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$.

Composés	Source	B	G	G/B	E	Hv	ν	P_X^{Cauchy}	P_Z^{Cauchy}
Zr ₂ AlC	Nos calculs	138.70	97.672	0.704	237.31	16.356	.21	-18.87	-35.62
	[11]	131.6	99.5	238.419
	[15]	125	92	222	16.7	.20
	[18]	124	91	0.73	219	16.37	.24
(Zr _{0.75} V _{0.25}) ₂ AlC	Nos calculs	168.67	114.48	0.678	280.08	17.344	.22	-21.81	-31.44
(Zr _{0.5} V _{0.5}) ₂ AlC	Nos calculs	178.98	129.87	0.725	313.74	20.685	.20	-42.77	-36.05
(Zr _{0.25} V _{0.75}) ₂ AlC	Nos calculs	205.26	128.07	0.623	318.06	16.687	.24	-12.58	-14.80
V ₂ AlC	Nos calculs	218.98	146.53	0.669	359.53	20.120	.22	-41.33	-4.92
	[19]	175	139	261
	[25]	169.7	135.7	321.0
	[47]	195.0	124.5	0.79	307.9236
	[21]	152	112	22.59	.21

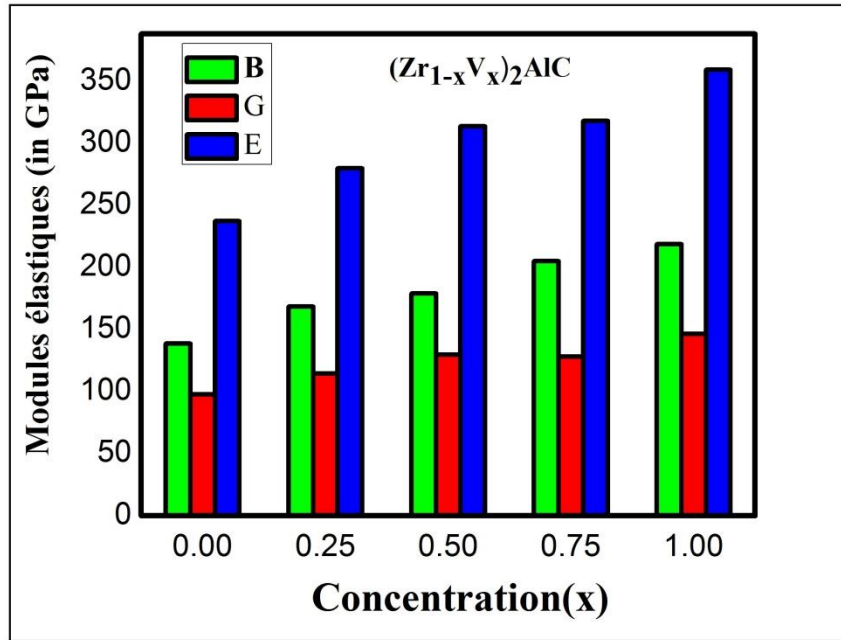


Figure (III.12) : Variation des modules élastiques en fonction de la concentration en $[V(x)]$.

À partir du **Tableau (III.13)**, nous pouvons voir que les valeurs calculées du coefficient de Poisson sont inférieures à 0.25 pour tous nos composés, ce qui indique un caractère covalent en liaison inter-atomique pour ces matériaux. De plus, nos valeurs calculées du coefficient de Poisson qui sont inférieures à 0.26 indiquent une réponse fragile à la contrainte appliquée. En plus du coefficient de Poisson, les valeurs calculées de G/B , il est évident d'après les résultats que nos valeurs sont supérieures à 0.57 pour tous nos composés, ce qui indique un comportement fragile pour ces matériaux qui est cohérent avec les résultats du coefficient de Poisson.

Toutes les valeurs de la pression de Cauchy (P_x^{Cauchy} et P_y^{Cauchy}) sont négatives, ces résultats confirment le caractère covalent de nos composés.

D'après les résultats (voir le **Tableau (III.13)**), nous remarquons que les valeurs des composés V_2AlC et $(Zr_{0.5}V_{0.5})_2AlC$ dépassent la valeur de 20 GPa, ce qui indique que ces composés sont des matériaux durs.

Pour étudier l'anisotropie des intermétalliques, nous avons calculé les trois facteurs d'anisotropie pour les trois plans de cisaillement. Les valeurs obtenues sont représentées sur le **Tableau (III.14)** et la **Figure (III.13)**. Nous voyons que les valeurs de $A_i (i=1-3)$ sont toutes différentes de un ($A_i (i=1-3) \neq 1$). Nous pouvons voir que la valeur calculée des coefficients linéaires de compressibilité k_c/k_a de nos composés est inférieure à 1, indiquant que la compressibilité le long de l'axe a est plus forte que celle le long de l'axe c .

Tableau (III.14) : Les facteurs d'anisotropie (de Zener) (A_1, A_2, A_3 et K_c/K_a) pour le composé $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$.

Composés	A_1	A_2	A_3	K_c/K_a
Zr_2AlC	0.8214	1.04123	0.8553	0.8893
$(Zr_{0.75}V_{0.25})_2AlC$	0.6159	1.2419	0.7650	0.8266
$(Zr_{0.5}V_{0.5})_2AlC$	0.6420	1.3172	0.8456	0.8213
$(Zr_{0.25}V_{0.75})_2AlC$	0.5478	1.3538	0.7416	0.7859
V_2AlC	0.6538	1.3787	0.9014	0.9941

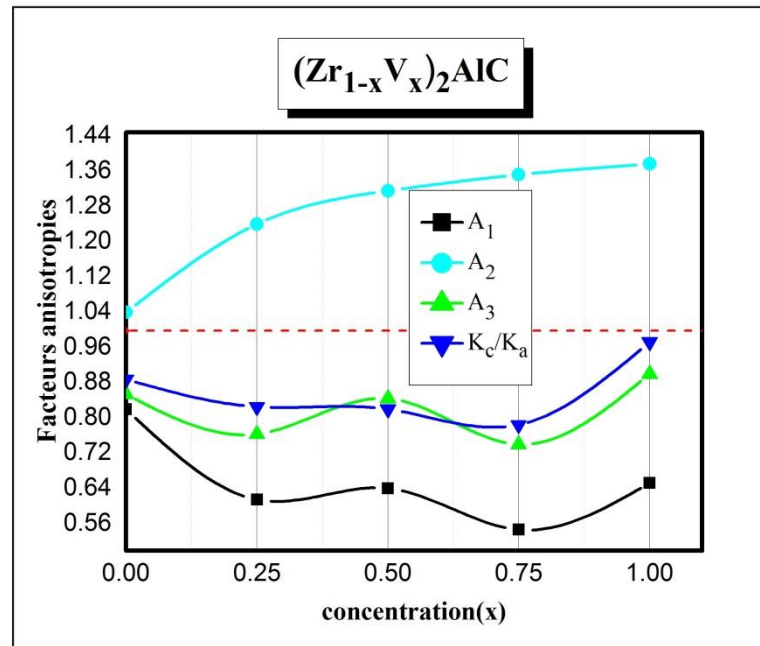


Figure (III.13) : Variation des facteurs anisotropies en fonction de la concentration en $[V(x)]$.

Nos résultats de ces paramètres (θ_D , v_m , v_l et v_t) sont récapitulés dans le **Tableau (III.15)**. Nos données indiquent que la densité diminue lorsque la concentration augmente $V(x)$, ce qui conduit à une augmentation de la température de Debye et de la vitesse du son moyenne. Nous pouvons en extraire que lorsque la concentration dopée augmente, les composés deviennent plus rigides.

Tableau (III.15) : Les valeurs calculées de la densité [ρ (en g/cm^3)], des vitesses du son [v_l , v_t , v_m (en m/s)] et de la température de Debye (θ_D en K) pour le composé $(\text{Zr}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{AlC}$.

Composés	Source	ρ (g/cm ³)	v_l	v_t	v_m	θ_D
Zr_2AlC	Nos calculs	5.3619	7082.11	4268.01	4719.42	544.908
	[15]	5.278	6849.13	4174.41	4610.71	529.70
	[11]	5.56	6891	4228	4667	544
	[17]	5.279	4612	530
$(\text{Zr}_{0.75}\text{V}_{0.25})_2\text{AlC}$	Nos calculs	5.3119	7726.85	4612.12	5104.69	609.183
$(\text{Zr}_{0.5}\text{V}_{0.5})_2\text{AlC}$	Nos calculs	5.2596	8182.63	4969.27	5490.64	673.497
$(\text{Zr}_{0.25}\text{V}_{0.75})_2\text{AlC}$	Nos calculs	5.2068	8498.16	4959.51	5500.72	699.412
V_2AlC	Nos calculs	5.1339	8984.52	5343.52	5916.25	782.824
	[47]	4.81	8863	5087	5369	731
	[21]	7919	4799	5304	719
	[25]	4.84	710

Les variations des vitesses du son et de la température de Debye avec la concentration de Vanadium sont représentées sur la **Figure (III.14)**. Nous pouvons observer que les vitesses du son ainsi que la température de Debye augmentent lorsque la concentration en V augmente.

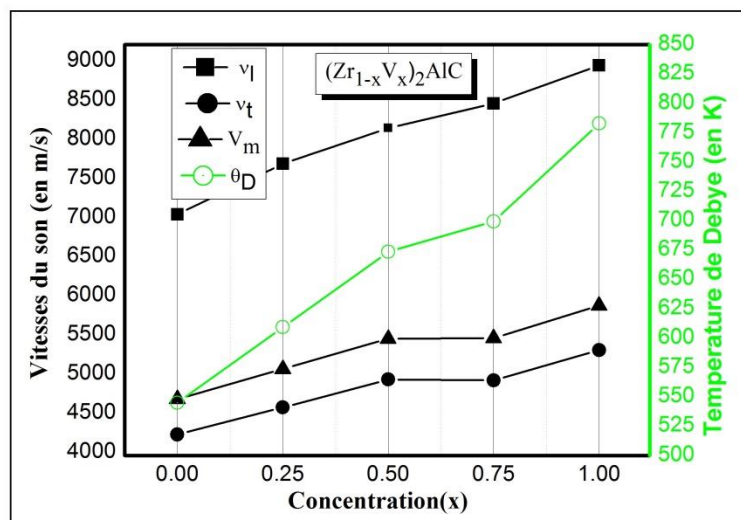


Figure (III.14) : Variation des vitesses du son et les températures de Debye en fonction de la concentration en $[\text{V}(x)]$.

III.4.9. Les propriétés mécaniques des matériaux $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$

La **Figure (III.15)** représente la variation des constantes élastiques en fonction de concentration et les valeurs obtenues des constants élastiques sont présentées dans le **Tableau (III.16)**. On remarque que mécaniquement stables pour toutes ces constantes élastiques sont positives. Le rapport (C_{13}/C_{12}) est plus grand que le (C_{33}/C_{11}) , indiquant l'existence d'une forte liaison covalente dans l'axe a que l'axe c . En outre, et observe aussi pour les composés Zr_2AlC , $(Zr_{0.25}Cr_{0.75})_2AlC$, et Cr_2AlC que le C_{11} est un peu plus grand que le C_{33} indiquant le long de la direction c est plus fort que ceux les longs de la direction a et b . Pour les composés $(Zr_{0.75}Cr_{0.25})_2AlC$ et $(Zr_{0.5}Cr_{0.5})_2AlC$, le C_{33} est un peu plus grand que C_{11} , ce qui indique que les directions a et b sont plus compressibles que la direction c .

Et même remarque à propos C_{11} et C_{33} est considérablement plus élevés que toutes les autres constantes élastiques, indique que nos composés présentent une forte anisotropie élastique. Le C_{55} est presque 50% inférieur à C_{11} et C_{33} . Ces résultats montrant une très faible résistance.

Tableau (III.16) : Les constants élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{55} et C_{66}) en (GPa) pour le matériau $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$.

Composés	Source	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{55}	C_{66}
Zr_2AlC	Nos calculs	261.9110	63.5530	84.3988	260.5632	103.2689	99.18
	[18]	278	64	67	235	97	107
	[14]	258	67	63	221	91
	[23]	258	67	63	221	91
$(Zr_{0.75}Cr_{0.25})_2AlC$	Nos calculs	303.2144	83.3223	110.5947	306.4207	139.8616	109.946
$(Zr_{0.5}Cr_{0.5})_2AlC$	Nos calculs	306.4347	93.8115	128.2957	319.6317	154.9763	106.311
$(Zr_{0.25}Cr_{0.75})_2AlC$	Nos calculs	358.1946	115.6223	158.7864	356.9076	172.4283	121.286
Cr_2AlC	Nos calculs	458.2068	117.7027	162.8627	457.6010	201.4826	170.252
	[19]	384	79	107	382	147	153
	[47]	396	117	156	382	173

A partir des constantes élastiques C_{ij} , nous avons calculé les modules élastiques (B , G , E et ν) représentés sur le **Tableau (III.17)** et la **Figure (III.16)**. On remarque bien qu'une augmentation des modules élastiques lors de l'augmentation de la concentration en Chrome. Cela indique que plus grande la concentration est relativement plus incompressible et plus rigide et a la plus grande résistance aux déformations de cisaillement.

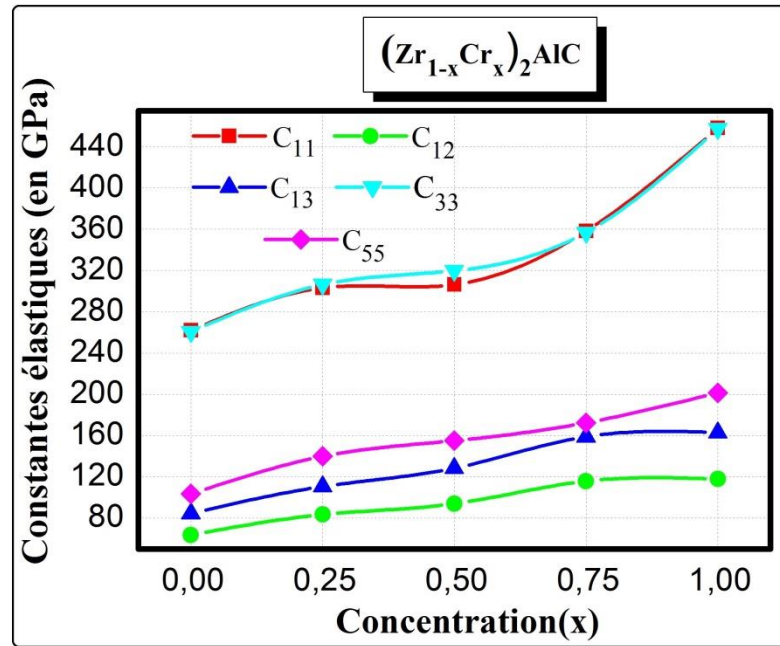


Figure (III.15) : Variation des coefficients élastiques en fonction de la concentration en [Cr(x)].

Tableau (III.17) : Le module de compressibilité (B) en (GPa), le module de cisaillement (G) en (GPa), le rapport G/B, le module d'Young (E) en (GPa), la dureté (Hv) en (GPa), le coefficient de Poisson (ν) et la pression de Cauchy (P_X^{Cauchy} et P_Z^{Cauchy}) pour le composé $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$.

Composés	Source	B	G	G/B	E	H _v	ν	P_X^{Cauchy}	P_Z^{Cauchy}
Zr ₂ AlC	Nos calculs	138.70	97.672	0.704	237.31	16.356	.21	-18.87	-35.62
	[18]	131.6	99.5	238.419
	[23]	125	92	222	16.7	.20
	[14]	124	91	0.73	219	16.37	.24
(Zr _{0.75} Cr _{0.25}) ₂ AlC	Nos calculs	168.91	116.99	0.692	285.15	18.102	.21	-29.26	-26.62
(Zr _{0.5} Cr _{0.5}) ₂ AlC	Nos calculs	180.99	118.92	0.657	292.68	17.02	.23	-26.68	-12.50
(Zr _{0.25} Cr _{0.75}) ₂ AlC	Nos calculs	215.16	132.07	0.613	328.93	16.66	.24	-13.64	-5.66
Cr ₂ AlC	Nos calculs	250.94	175.04	0.697	426.06	23.93	.21	-38.61	-52.54
	[19]	103	131	332
	[47]	225.5	144.7	357.723

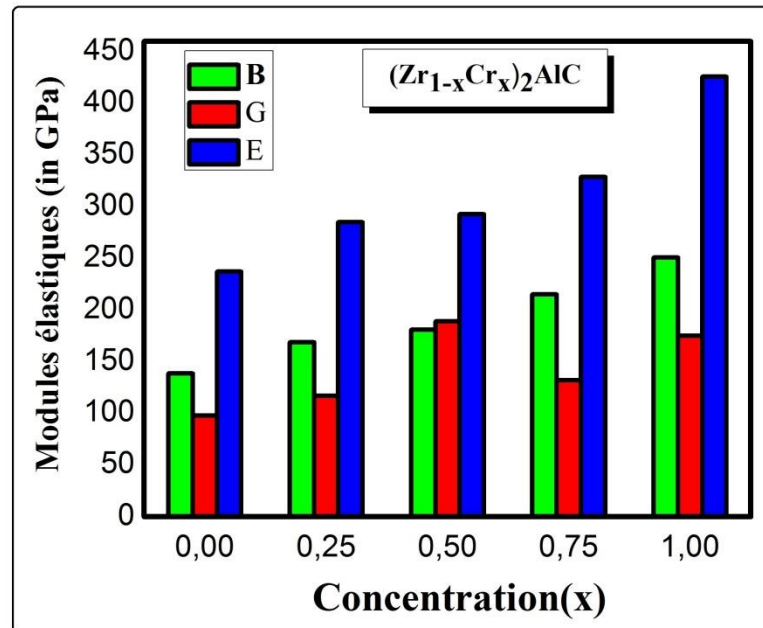


Figure (III.16) : Variation des modules élastiques en fonction de la concentration [Cr(x)].

Dans le **Tableau (III.17)**, nous pouvons voir que les valeurs calculées du coefficient de Poisson sont inférieures à 0.25 pour tous nos composés, ce qui indique un caractère covalent en liaison inter-atomique pour ces matériaux. De plus, nos valeurs calculées du coefficient de Poisson qui sont inférieures à 0.26 indiquent une réponse fragile à la contrainte appliquée. En plus du coefficient de Poisson, les valeurs calculées de G/B . Il est évident d'après les résultats que nos valeurs sont supérieures à 0.57 pour tous nos composés, ce qui indique un comportement fragile pour ces matériaux qui est cohérent avec les résultats du coefficient de Poisson. Toutes les valeurs de la Pression de Cauchy (P_x^{Cauchy} et P_y^{Cauchy}) sont négatives. Ces résultats confirment le caractère covalent de nos composés.

Nos résultats calculés de la dureté sont illustrés dans le **Tableau (III.17)**, où on remarque que les valeurs des composés Cr_2AlC égalent à la valeur de 23 GPa, ce qui indique que ces composés sont des matériaux durs.

Les facteurs d'anisotropie calculés pour $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$ sont indiqués dans le **Tableau (III.18)** et la **Figure (III.17)**. Les facteurs d'anisotropie de cisaillement A_i ($A_i=1$ à 3) quantifient l'anisotropie de la liaison entre les atomes dans les différents plans de cisaillement entre les différentes directions. Une valeur unitaire de A_i correspond à la nature isotrope des propriétés élastiques.

Les facteurs d'anisotropie calculés (A_i) varient aléatoirement avec la concentration x . Un autre facteur d'anisotropie k_c/k_a représente le rapport entre les coefficients de

compressibilité linéaire le long des axes c et a . Les résultats obtenus (**Tableau (III.18)**) indiquent que la compressibilité le long de l'axe c est considérablement plus grande que celle le long de l'axe a .

Tableau (III.18) : Les facteurs d'anisotropie (de Zener) (A_1, A_2, A_3 et K_c/K_a) pour le composé $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$.

Compounds	A_1	A_2	A_3	K_c/K_a
Zr_2AlC	0.8214	1.04123	0.8553	0.8893
$(Zr_{0.75}Cr_{0.25})_2AlC$	0.663	1.272	0.844	0.844
$(Zr_{0.5}Cr_{0.5})_2AlC$	0.566	1.457	0.825	0.750
$(Zr_{0.25}Cr_{0.75})_2AlC$	0.534	1.421	0.759	0.788
Cr_2AlC	0.694	1.183	0.821	0.848

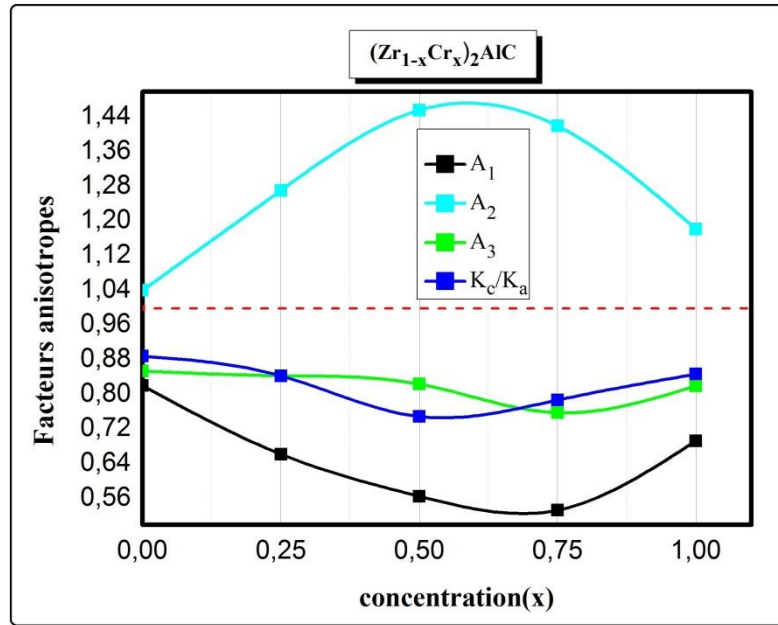


Figure (III.17) : Variation des facteurs anisotropes en fonction de la concentration $[Cr(x)]$.

Les températures de Debye et les vitesses du son calculées sont présentées dans le **Tableau (III.19)** et la **Figure (III.18)**. Les résultats obtenus sont d'accord avec les valeurs théoriques et expérimentales obtenues dans les études précédentes pour les composés du $(Zr_{1-x}Nb_x)_2AlC$. La vitesse du son moyenne et la température de Debye sont les plus élevées pour la composition Cr_2AlC , et doivent donc être hautement conductrices de chaleur avec une fréquence de phonon caractéristique élevée par rapport aux autres compositions.

Tableau (III.19) : Les valeurs calculées de la densité [ρ (en g/cm^3)], des vitesses du son [v_l , v_t , v_m (en m/s)] et de le température de Debye (θ_D en K) pour le composé $(\text{Zr}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{AlC}$.

Composés	Source	$\rho(\text{g/cm}^3)$	v_l	v_t	v_m	θ_D
Zr_2AlC	Nos calculs	5.3619	7082.11	4268.01	4719.42	544.908
	[23]	5.278	6849.13	4174.41	4610.71	529.70
	[18]	5.56	6891	4228	4667	544
$(\text{Zr}_{0.75}\text{Cr}_{0.25})_2\text{AlC}$	Nos calculs	5.4653	7710.33	4626.83	5118.33	613.415
$(\text{Zr}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})_2\text{AlC}$	Nos calculs	5.4384	7901.87	4676.35	5180.00	641.269
$(\text{Zr}_{0.25}\text{Cr}_{0.75})_2\text{AlC}$	Nos calculs	5.5585	8389.99	4874.58	5408.69	700.571
Cr_2AlC	Nos calculs	5.6419	9265.35	5570.06	6160.67	837.053
	[47]	5.24	8939	5255	5825	774

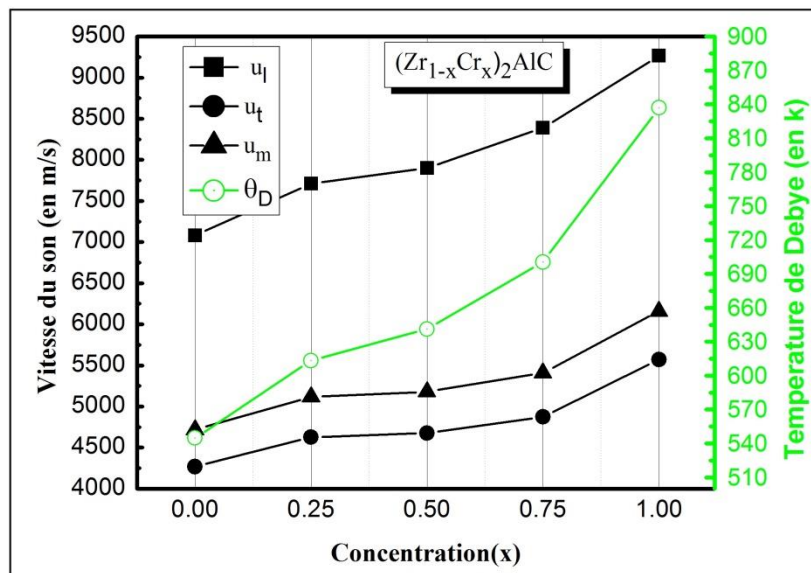


Figure (III.18) : Variation des vitesses du son et les températures de Debye en fonction de la concentration en $[\text{Cr}(x)]$.

III.5. Les propriétés électroniques

Pour comprendre le comportement d'un matériau, il est nécessaire d'étudier les propriétés électroniques du solide (structure de bande et densité d'état) dépendent essentiellement de la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction, ainsi que la valeur du gap.

III.5.1. Etude des propriétés électroniques des matériaux $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$

III.5.1.a. Structure de bandes des matériaux $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$

Tout d'abord, pour cette partie, nous avons calculé la structure de bande des composés étudiés à leurs constantes de réseau d'équilibre à différents points de haute-symétrie dans la zone de Brillouin (**Figure (III.19)**).

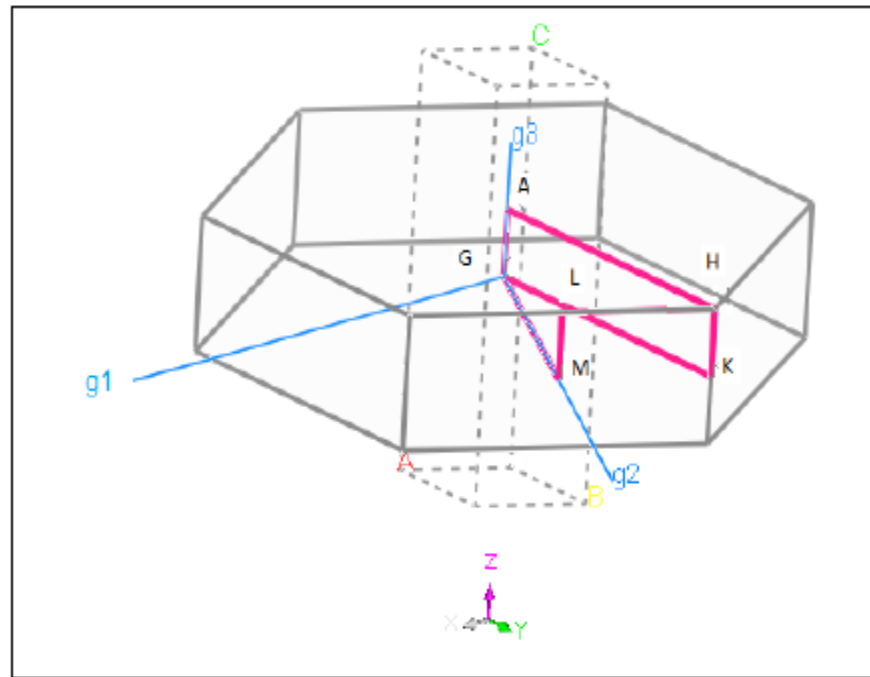


Figure (III.19) : La zone de Brillouin et les points de haute-symétrie pour la structure hexagonale [53].

La **Figure (III.20)** et la **Figure (III.21)** représentent la structure de bande pour les composés de phase MAX ternaire et quaternaire, respectivement. Au niveau de Fermi, on observe un chevauchement important entre la bande de valence et la bande de conduction. Ce résultat confirme la métallicité du matériau, donc nos composés sont de conducteurs de l'électricité. En conséquence, la conductivité électrique est anisotrope pour ces matériaux, c-à-d, la conductivité électrique le long de l'axe c est beaucoup inférieure à celle dans les plans basales.

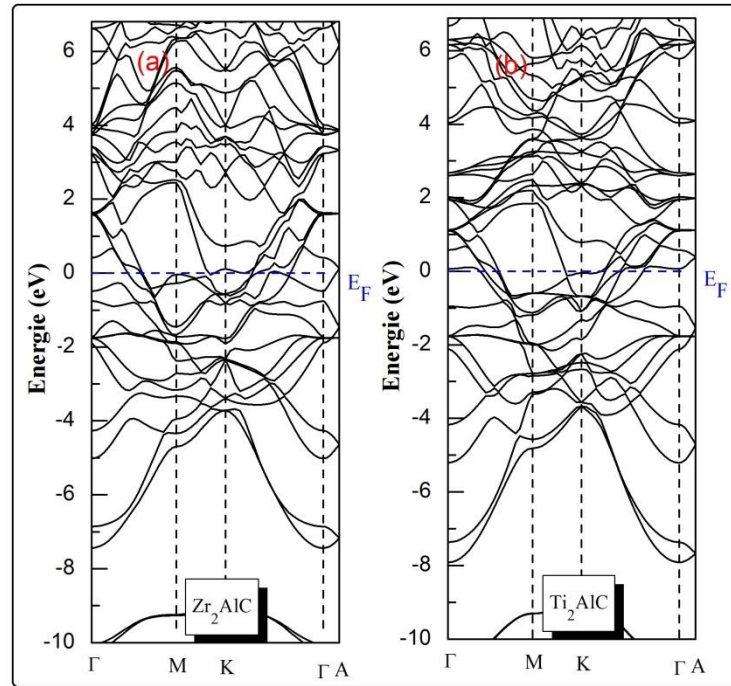


Figure (III.20) : Structures de bandes pour $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$ avec (a) $x=0$ et (b) $x=1$.

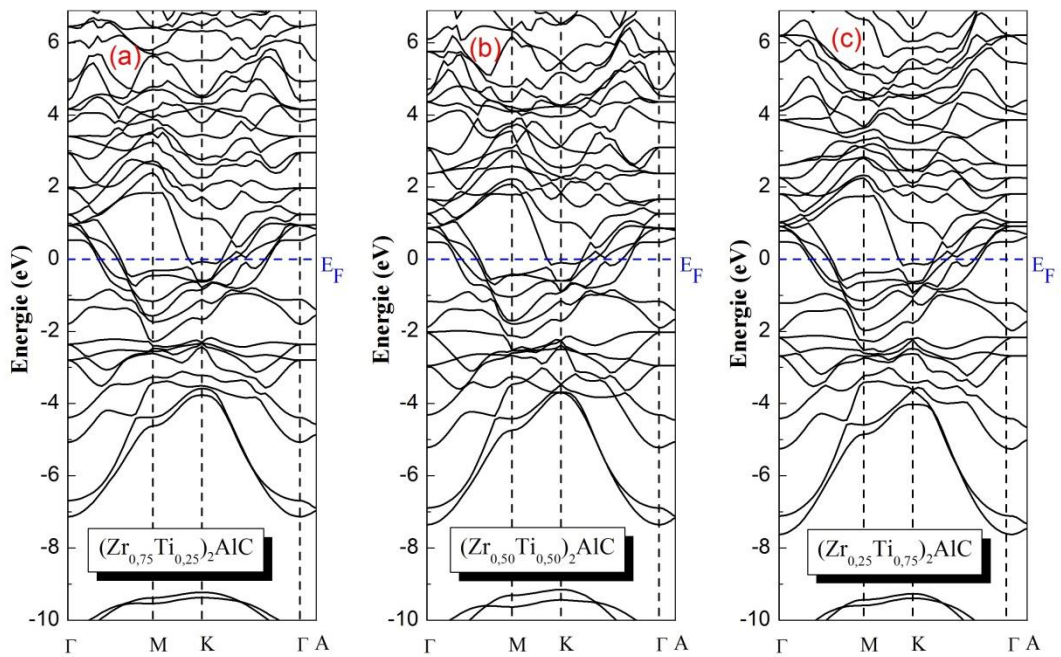


Figure (III.21) : Structures de bandes pour le composé $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$ avec

(a) $x=0.25$, (b) $x=0.50$ et (c) $x=0.75$.

III.5.1.b. Densité d'états des matériaux $(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{AlC}$

Pour mieux comprendre les propriétés électroniques, il est indispensable de passer par l'étude des densités d'états DOS (Density Of States), en utilisant la méthode du tétraèdre, qui a été développée par Blöck *et al.* [54] qui nécessite un grand nombre de points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin. Du point de vue théorique, la densité d'états contribue à l'explication d'un certain nombre de phénomènes de mécanique quantique comme par exemple l'énergie électronique totale du solide, la position du niveau de Fermi. Ces phénomènes réclament des calculs de la densité d'états électronique.

Les **Figures (III.22)** et **(III.23)** présentent les densités d'état totales (TDOS) et les densités d'état partielles (PDOS) pour les composés de phase MAX ternaire et quaternaire, respectivement. On note qu'il n'y a aucun gap de bande pour ces matériaux, ce qui atteste qu'ils ont un caractère métallique, puisque la densité d'états (DOS) a une valeur non nulle au niveau de Fermi.

De plus, à partir des résultats du PDOS, nous pouvons diviser le spectre DOS en trois régions principales pour tous les composés.

- ✓ La première région : située inférieure de la bande de valence, présente l'hybridation $s-p$ entre les orbitales s et p des atomes Al et C, respectivement.
- ✓ La seconde région : située près du niveau de Fermi, constituée essentiellement des électrons d -(Zr-Ti), avec une faible contribution des électrons s et p des atomes Al. Cette forte liaison covalente est principalement à l'origine de la métallicité de nos composés.
- ✓ La troisième région : située supérieure de la bande de valence, présente l'hybridation principalement par les états d -(Zr,Ti) et p -Al.

Toutes ces observations confirment les résultats obtenus à partir des propriétés mécaniques.

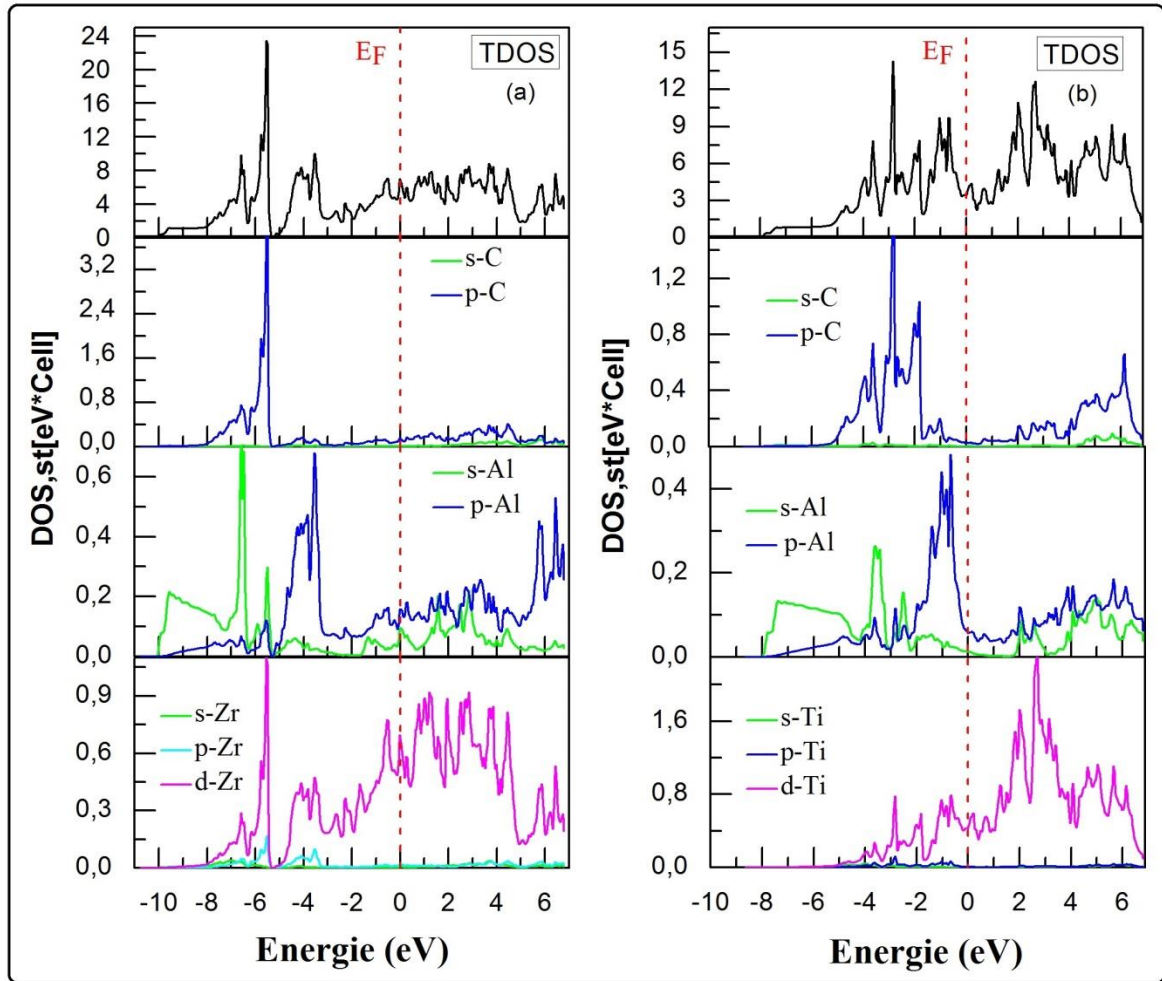


Figure (III.22) : Densité d'états totale et partielle du composé $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$ avec (a) $x=0$ et (b) $x=1$.

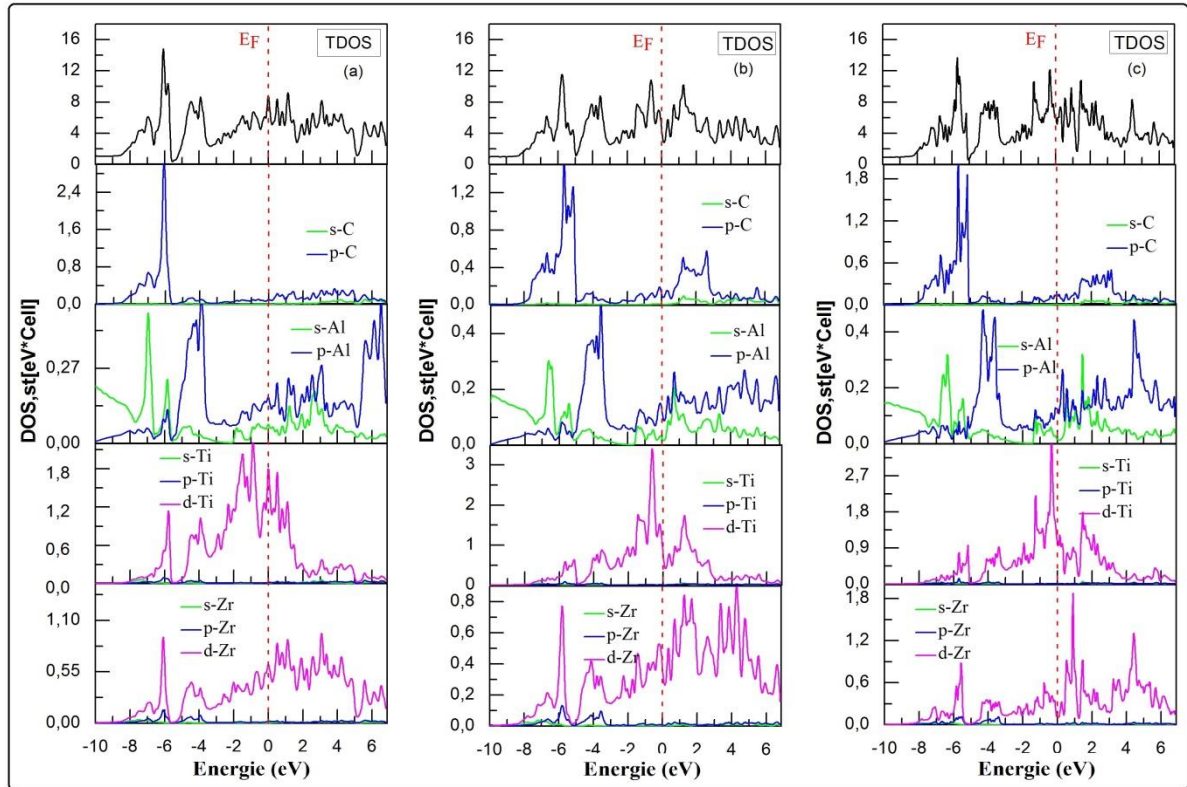


Figure (III.23) : Densité d'états totale et partielle du composé $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$ avec (a) $x=0.25$, (b) $x=0.50$ et (c) $x=0.75$.

III.5.2. Etude des propriétés électroniques des matériaux $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$

III.5.2.a. Structure de bandes des matériaux $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$

La **Figure (III.24.a-b)** représente la structure de bandes de Zr_2AlC et V_2AlC , respectivement, et la **Figure (III.25)(a-c)** représente la structure de bandes de $(Zr_{0.75}Ti_{0.25})_2AlC$, $(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_2AlC$ et $(Zr_{0.25}Ti_{0.75})_2AlC$, respectivement. Aucun gap n'est observé au niveau de Fermi, donc les composés étudiés sont des conducteurs d'électricité, ce résultat confirme la métallicité des matériaux.

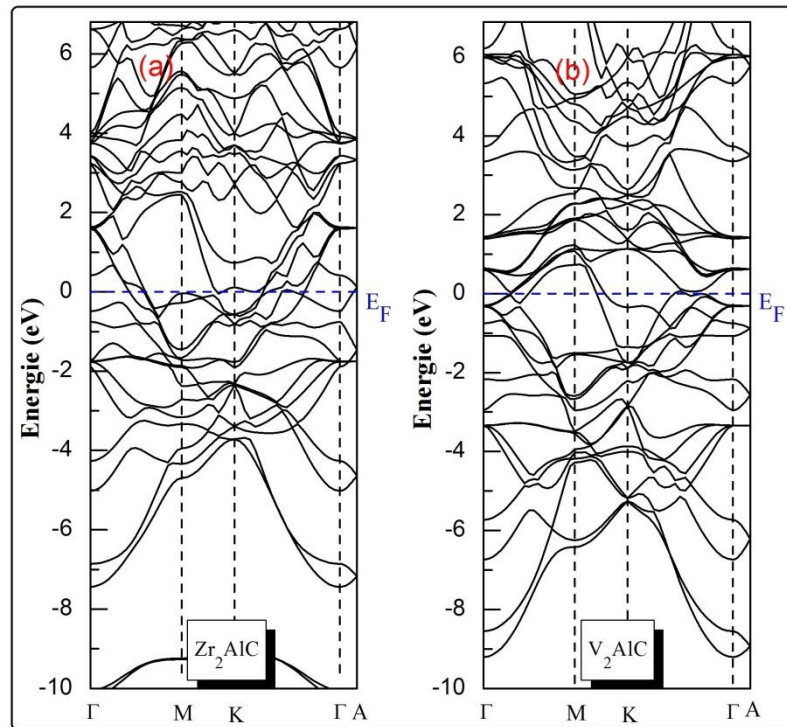


Figure (III.24) : Structures de bandes pour $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$ avec (a) $x=0$ et (b) $x=1$.

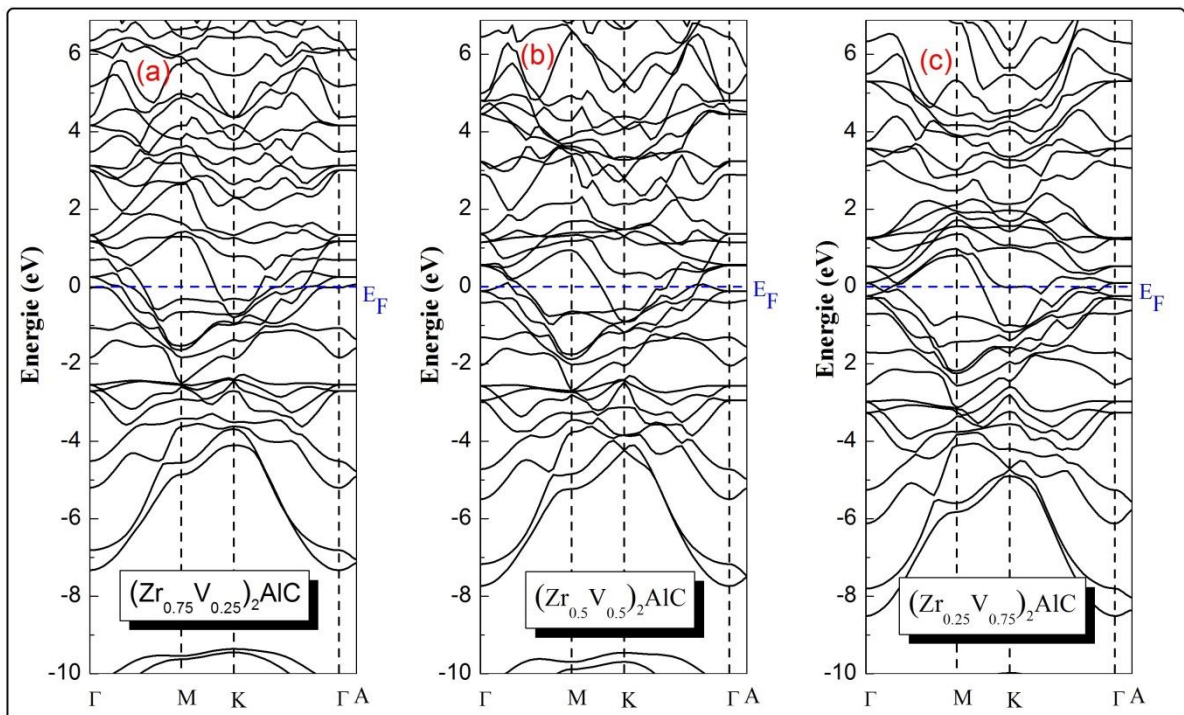


Figure (III.25) : Structures de bandes pour le composé $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$ avec (a) $x=0.25$, (b) $x=0.50$ et (c) $x=0.75$.

III.5.2.b. Densité d'états des matériaux $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$

La densité d'états totale et partielle pour les $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$ avec (a) $x=0$ et (b) $x=1$, et $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$ avec (a) $x=0.25$, (b) $x=0.50$ et (c) $x=0.75$ sont représentés sur les **Figures (III.26) (a-b)** et **(III.27) (a-c)**, respectivement. On remarque que la densité non nulle au niveau de Fermi, qui permet de déduire que ces matériaux ont une nature métallique.

De plus, à partir des résultats du PDOS, nous pouvons diviser le spectre DOS en trois régions principales pour tous les composés.

- ✓ La première région : située inférieure de la bande de valence, présente l'hybridation $s-p$ entre les orbitales s et p des atomes C et Al, respectivement.
- ✓ La seconde région : située près du niveau de Fermi, constituée essentiellement des électrons $d-(Zr-V)$, avec une faible contribution des électrons s et p des atomes Al. Cette forte liaison covalente est principalement à l'origine de la métallicité de nos composés.
- ✓ La troisième région : située supérieure de la bande de valence présente, l'hybridation principalement par les états $d-Zr$ et $p-Al$, avec une faible contribution des électrons $(s, p)-Al$ et $d-V$. Cette forte liaison covalente est principalement à l'origine de la métallicité de nos composés.

Toutes ces observations confirment les résultats obtenus à partir des propriétés mécaniques.

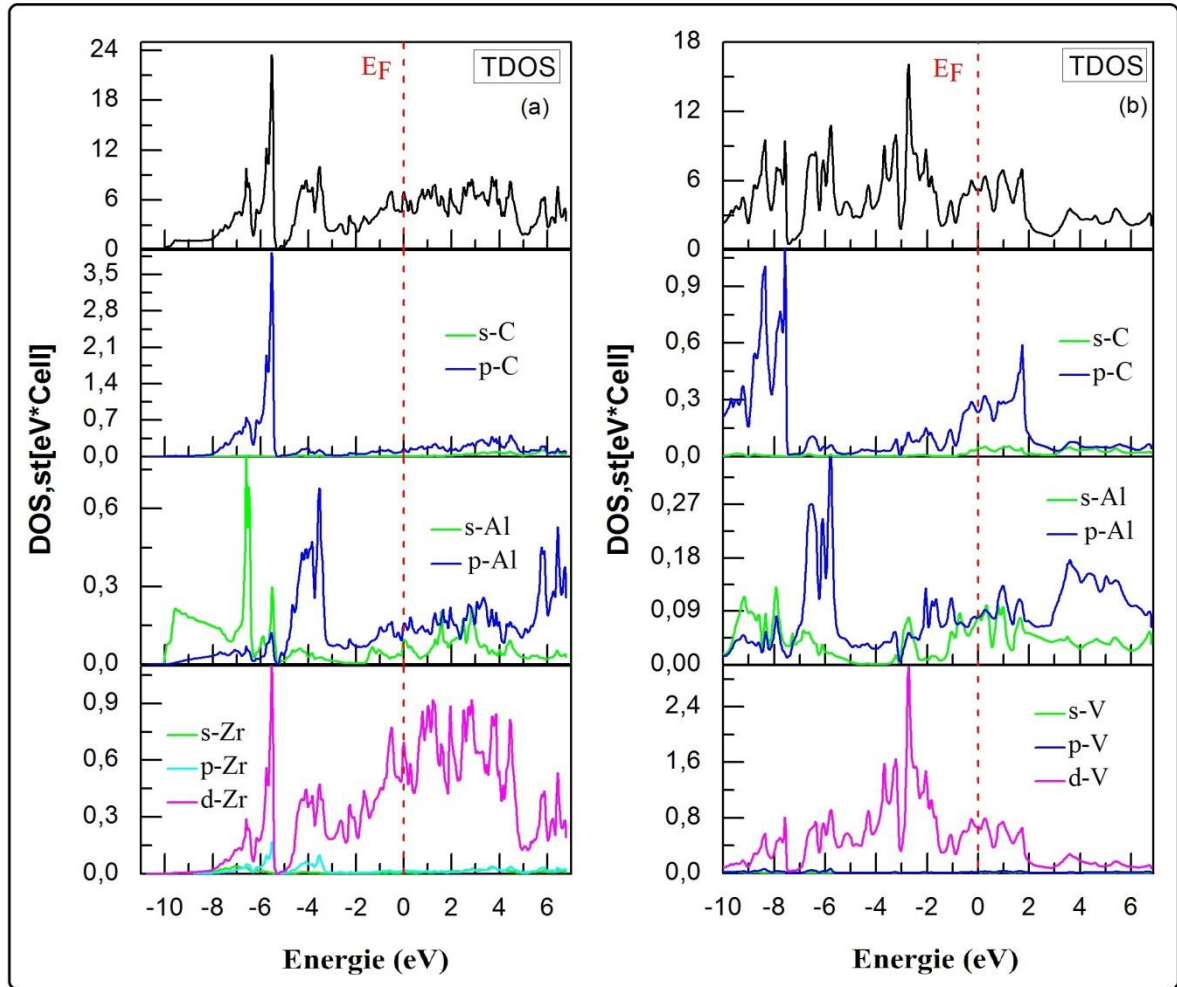


Figure (III.26) : Densité d'états totale et partielle du composé $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$ avec (a) $x=0$ et (b) $x=1$.

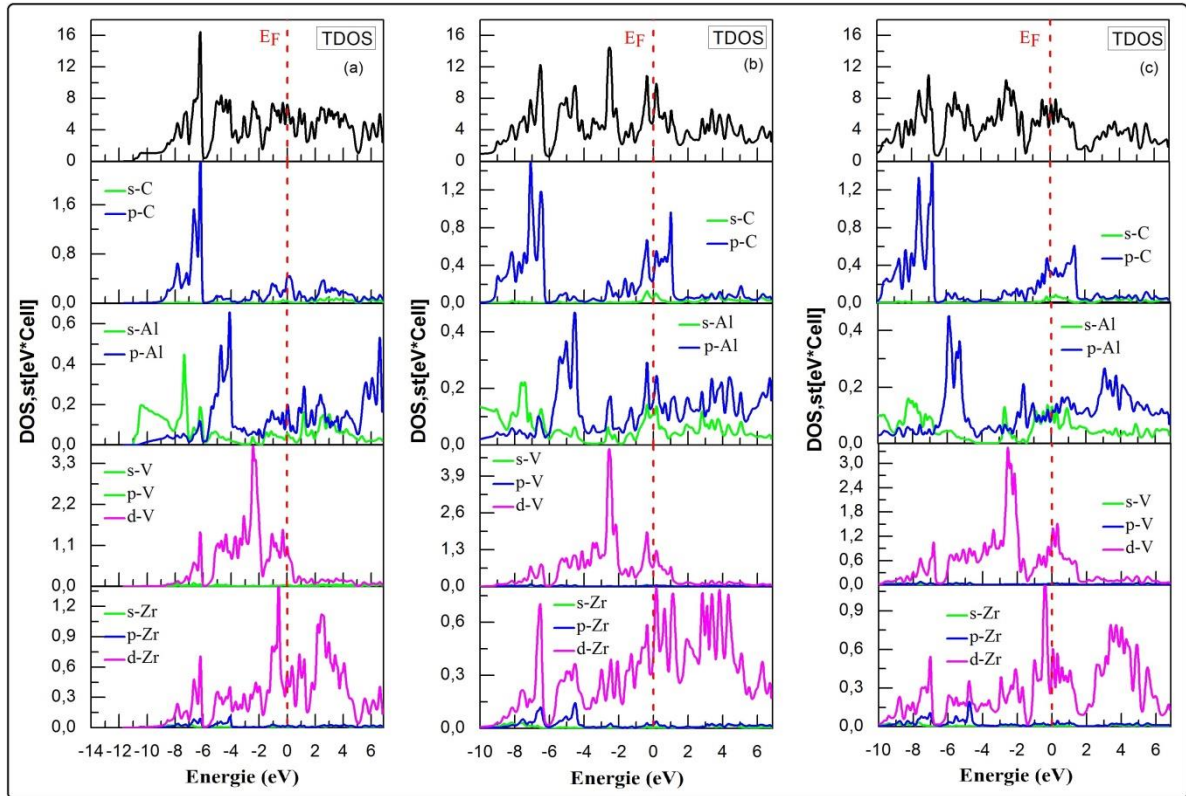


Figure (III.27) : Densité d'états totale et partielle du composé $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$ avec (a) $x=0.25$, (b) $x= 0.50$ et (c) $x= 0.75$.

III.5.3. Etude des propriétés électroniques des matériaux $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$

III.5.3.a. Structure de bandes des matériaux $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$

La structure de bande du composé $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$ est présentée dans les **Figures (III.28)** et **(III.29)**. De même que les résultats précédents, la bande de valence est en chevauchement avec la bande de conduction, donc ce composé est un conducteur d'électricité. Ce résultat confirme la métallicité du matériau.

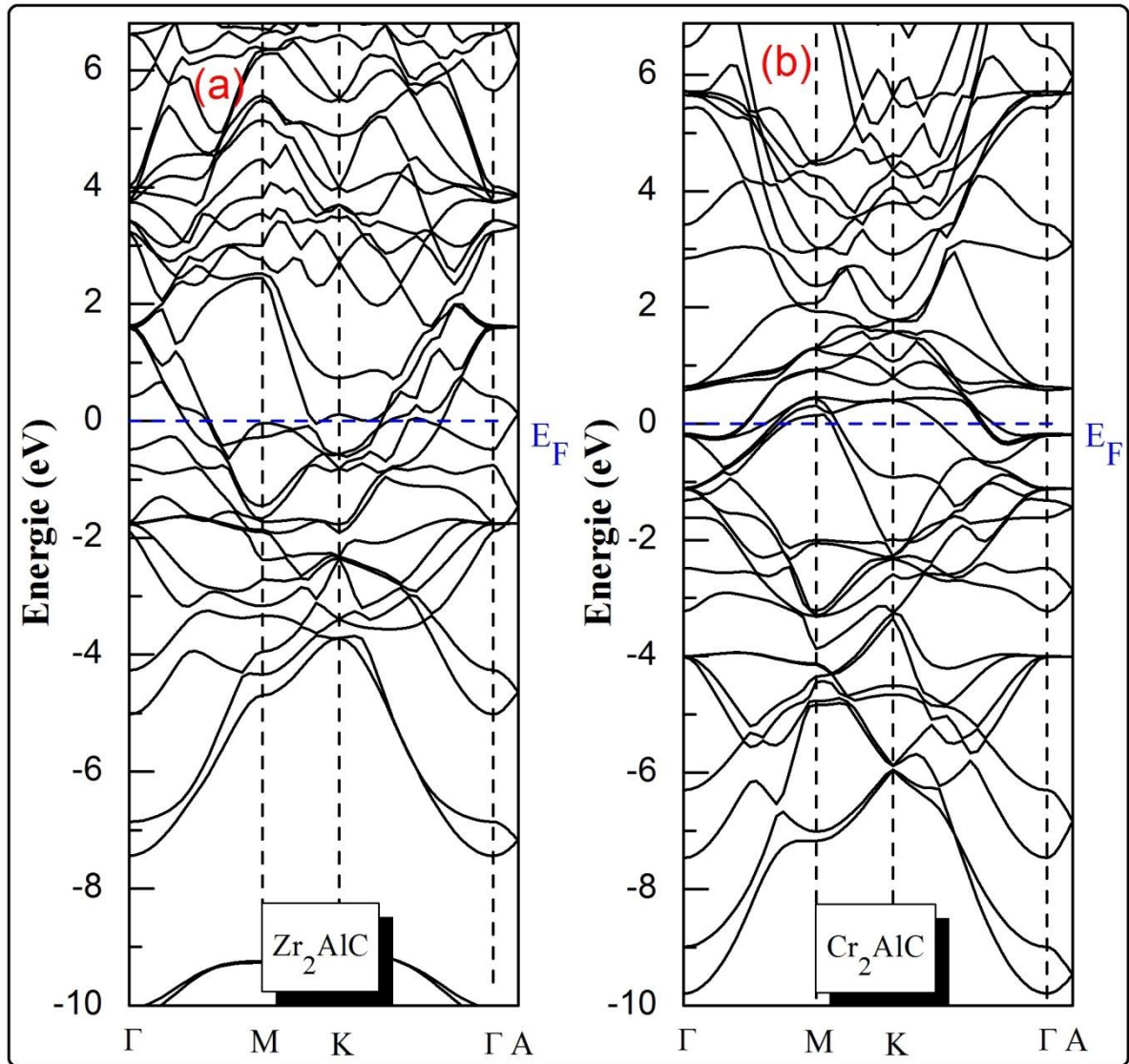


Figure (III.28) : Structures de bandes pour $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$ avec (a) $x=0$ et (b) $x=1$.

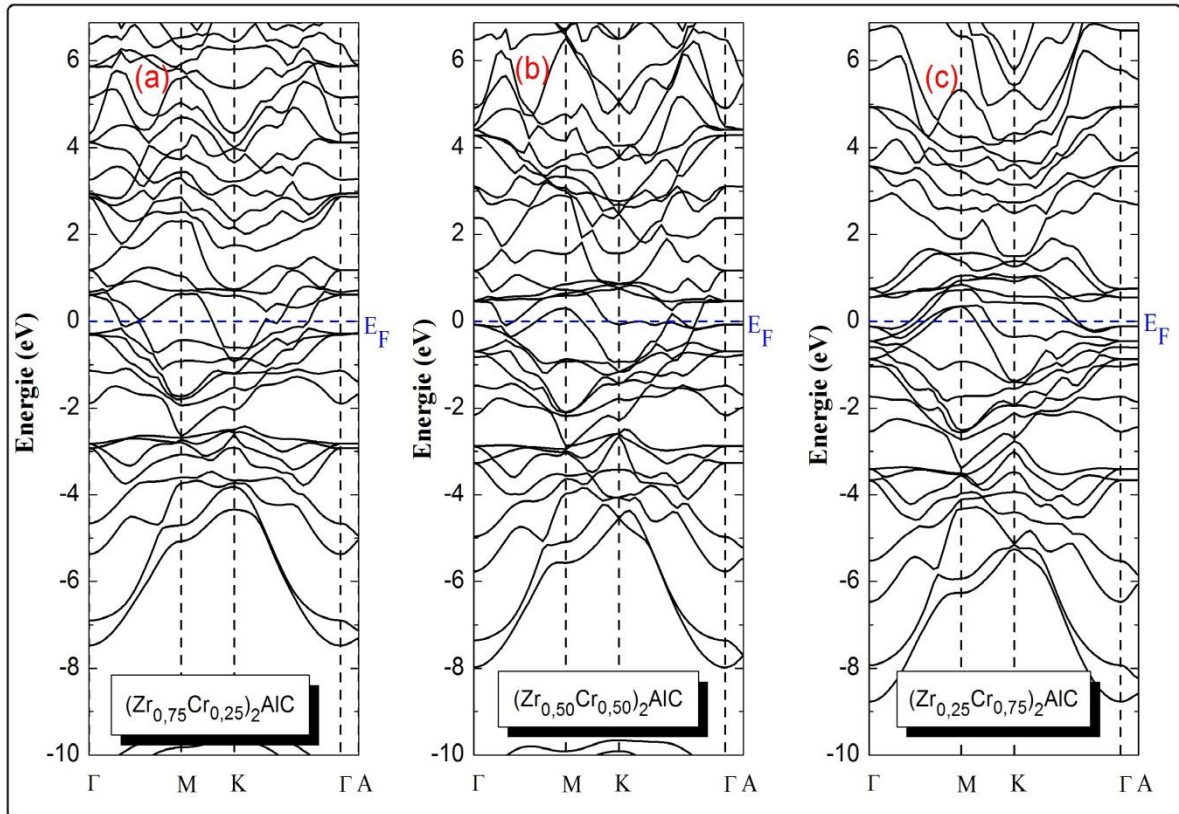


Figure (III.29) : Structures de bandes pour le composé $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$ avec (a) $x=0.25$, (b) $x=0.50$ et (c) $x=0.75$.

III.5.3.b. Densité d'états des matériaux $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$

Les **Figures (III.30)** et **(III.31)** présentent les densités d'état totales et partielles des composés de phase MAX ternaire et quaternaire, respectivement. On remarque que les résultats trouvés sont similaires avec les résultats précédents, et l'absence d'une bande interdite (gap). Ce qui confirme que nos composés sont métalliques.

De plus, à partir des résultats du PDOS, nous pouvons diviser le spectre DOS en trois régions principales pour tous les composés.

- ✓ La première région : située inférieure de la bande de valence, présente l'hybridation $s-p$ entre les orbitales s et p des atomes C et Al, respectivement.
- ✓ La seconde région : située près du niveau de Fermi, constituée essentiellement des électrons d - $(Zr-Cr)$, avec une faible contribution des électrons s et p des atomes Al. Cette forte liaison covalente est principalement à l'origine de la métallicité de nos composés.

- ✓ La troisième région : située supérieure de la bande de valence présente, l'hybridation principalement par les états d -Zr et p -Al, avec une faible contribution des électrons (s,p) -Al. Cette forte liaison covalente est principalement à l'origine de la métallicité de nos composés

Toutes ces observations confirment les résultats obtenus à partir des propriétés mécaniques.

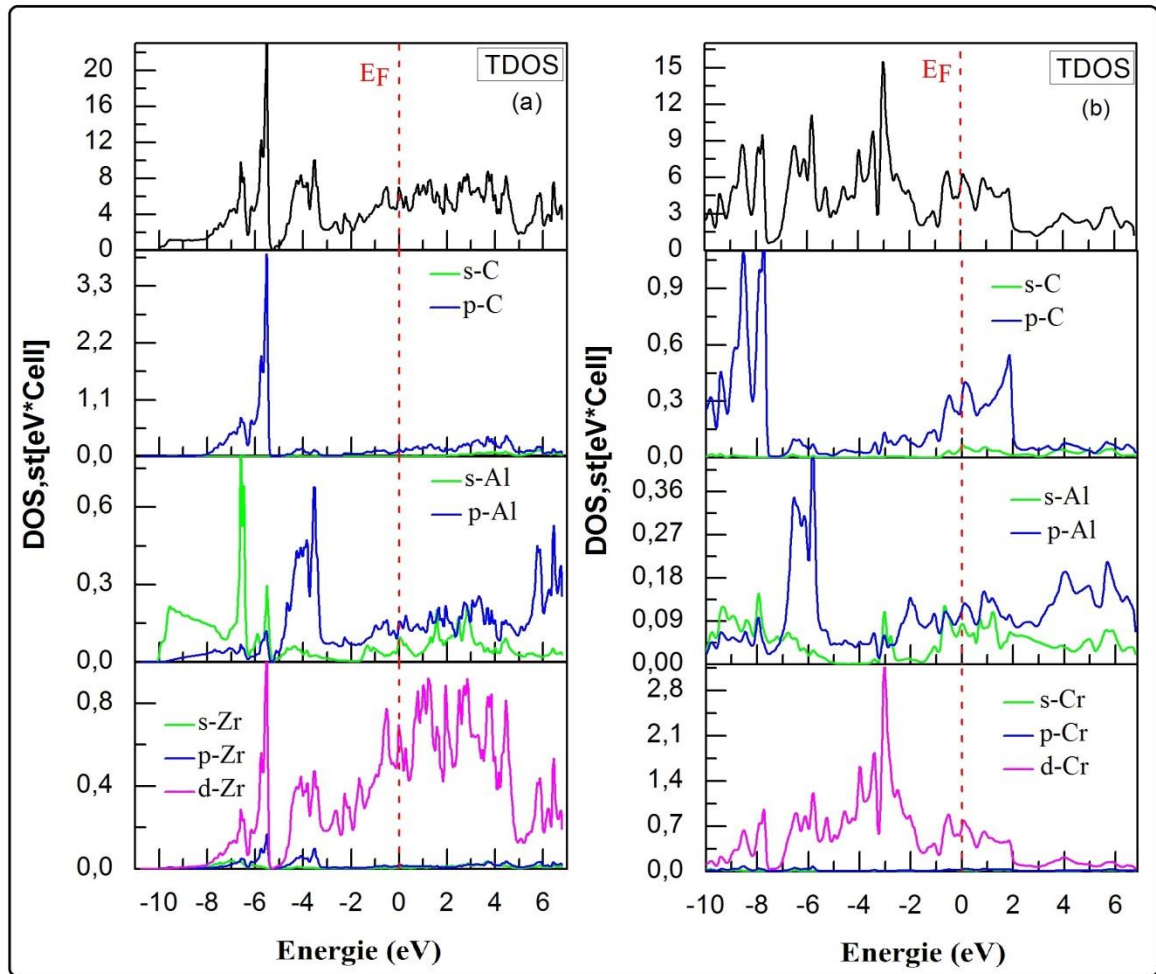


Figure (III.30) : Densité d'états totale et partielle du composé $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$ avec (a) $x=0$ et (b) $x=1$.

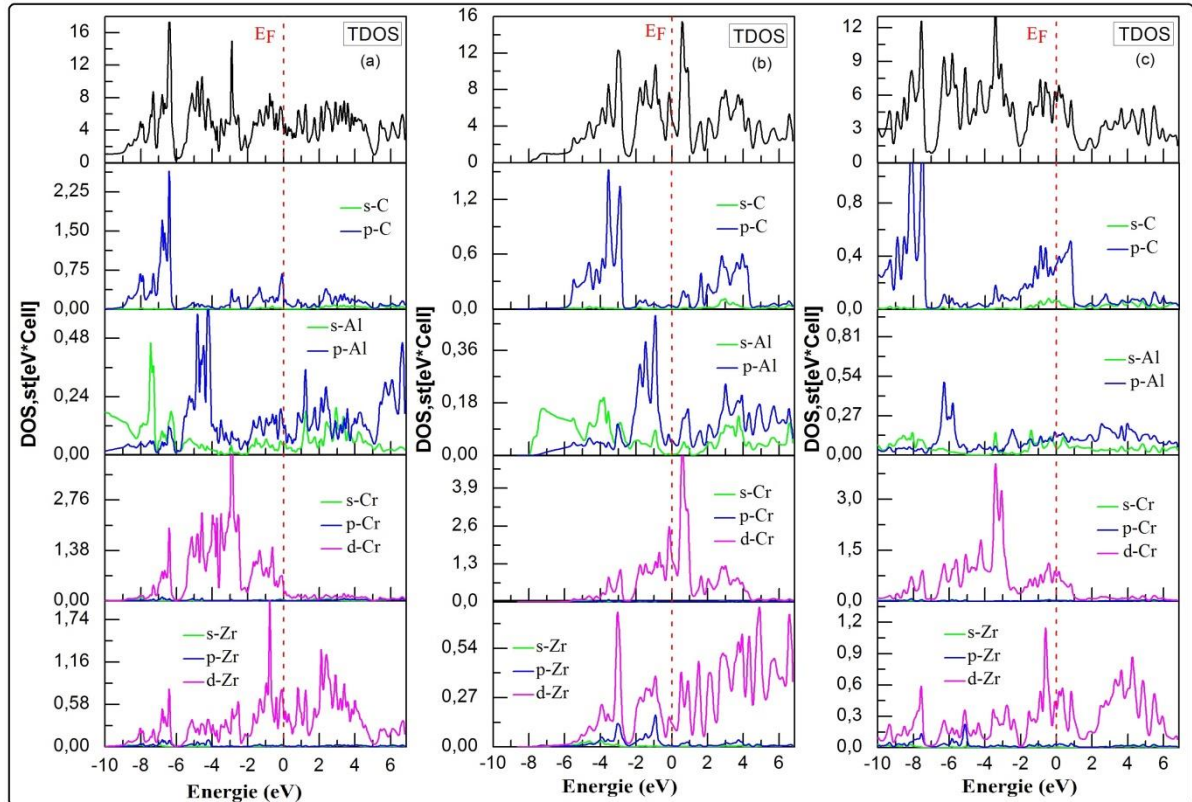


Figure (III.31) : Densité d'états totale et partielle du composé $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$ avec (a) $x=0.25$, (b) $x=0.50$ et (c) $x=0.75$.

III.6. Les propriétés thermodynamiques

Les phases MAX sont caractérisées par une bonne stabilité à haute pression et haute température [55-59], de ce fait, il devient nécessaire d'étudier les propriétés thermiques des matériaux afin d'étendre nos connaissances sur leurs comportements spécifiques lorsqu'ils subissent de fortes contraintes de pression ou de température. Dans le présent travail, nous avons étudié les effets de la température et de la pression sur le volume (V), les capacités calorifique (C_v et C_p) et la température de Débye (Θ_D) de nos composés. Pour calculer les propriétés thermiques de nos composés, nous avons employé le modèle quasi-harmonique de Debye qui est implémenté dans le programme GIBBS2 [60].

III.6.1. Modèle quasi-harmonique de Debye

Le point de départ d'un calcul des propriétés thermodynamiques, GIBBS a utilisé les résultats de l'optimisation pour différentes valeurs de pression (C'est à dire prendre le fichier case.outputeos) pour former l'énergie totale en fonction du volume unitaire $E(V)$.

Afin de prendre en considération les vibrations du réseau, le volume à une pression et une température donnée, l'énergie de Gibbs de l'état hors équilibre $G^*(V; P, T)$ est donnée par l'équation suivante :

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{vib}(V; \Theta(v)) \quad (\text{III. 38})$$

Avec :

$E(V)$: est l'énergie totale par cellule unitaire,

PV : correspond à la constante de pression hydrostatique,

$\Theta(v)$: est la température de Debye caractéristique du solide, est liée à la vitesse acoustique moyenne, étant donné que dans la théorie de Debye, les vibrations du solide sont considérées comme des ondes élastiques. En supposant un solide isotrope, avec le coefficient de Poisson, est exprimée par [61] :

$$\Theta_D = \frac{h}{K_B} \left[6\pi^2 V^{1/2} n \right] f(\eta) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (\text{III. 39})$$

Où M est la masse moléculaire,

B_s : est le module de compressibilité adiabatique, qui est exprimée par [62]:

$$B_s \cong B_T V \left(\frac{d^2 E}{dV^2} \right) \quad (\text{III. 40})$$

$f(\eta)$ est donnée par l'expression [63,64]:

$$f(\eta) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{21 + \eta}{31 - \eta} \right)^{2/3} + \left(\frac{11 + \eta}{31 - \eta} \right)^{2/3} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (\text{III. 41})$$

A_{vib} : est le terme vibratoire, qui peut être écrit en utilisant le modèle de Debye de la densité d'état des phonons comme suit [61, 65]:

$$A_{vib}(\Theta, T) = n K_B T \left[\frac{9\Theta}{8T} + \ln(1 - e^{-\Theta/T}) D(\Theta/T) \right] \quad (\text{III. 42})$$

Où n est le nombre d'atomes dans la cellule unitaire, $D(\Theta/T)$ est l'intégrale de Debye définie par :

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^2}{e^x - 1} dx \quad (\text{III. 43})$$

Nous sommes maintenant en mesure d'obtenir la situation d'équilibre (P,T) en minimisant l'énergie de Gibbs $G^*(V; P, T)$ par rapport à V :

$$\left[\frac{\partial G^*(V; T, P)}{\partial V} \right]_{P,T} = 0 \quad (\text{III. 44})$$

L'équation d'état thermique (EOS); $V(P,T)$ peut être obtenue par résolution de l'équation (III.44) et en vrac module isotherme B_T est donnée par :

$$B_T(P, T) = V \left(\frac{\partial^2 G^*(V, P, T)}{\partial^2 V} \right)_{P,T} \quad (\text{III. 45})$$

Les quantités thermodynamiques, par exemple : la capacité calorifique à volume constant (C_V), la capacité calorifique à pression constante (C_P), l'entropie (S), qui représentent la contribution du réseau, et le coefficient de dilatation thermique (α) sont donnés par :

$$C_V = 3nk \left[4D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) - \frac{3\Theta_D}{T \left(e^{\Theta_D/T} - 1 \right)} \right] \quad (\text{III. 46})$$

$$C_P = C_V(1 + \alpha\gamma T) \quad (\text{III. 47})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{III. 48})$$

Où γ sont les paramètres Grüneisen qui sont donnés par les relations suivantes :

$$\gamma = - \frac{d \ln \Theta_D(V)}{d \ln V} \quad (\text{III. 49})$$

III.6.2. Les propriétés thermodynamiques des matériaux $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$

III.6.2.1. Le volume sous température et pression

La variation du volume du réseau en fonction de la température et de la pression à conditions ambiantes pour $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$ est montrée sur les **Figures (III.32) (a et b)**, respectivement. Ces figures montrent qu'à zéro pression, le volume présente une stabilité à une température inférieure à 250 K et une légère augmentation avec la température élevée. Soit à une température idéale, on observe bien que le taux de diminution est proportionnel à la pression. Ce qui signifie que la pression est plus importante que la température dans les

conditions

ambiantes.

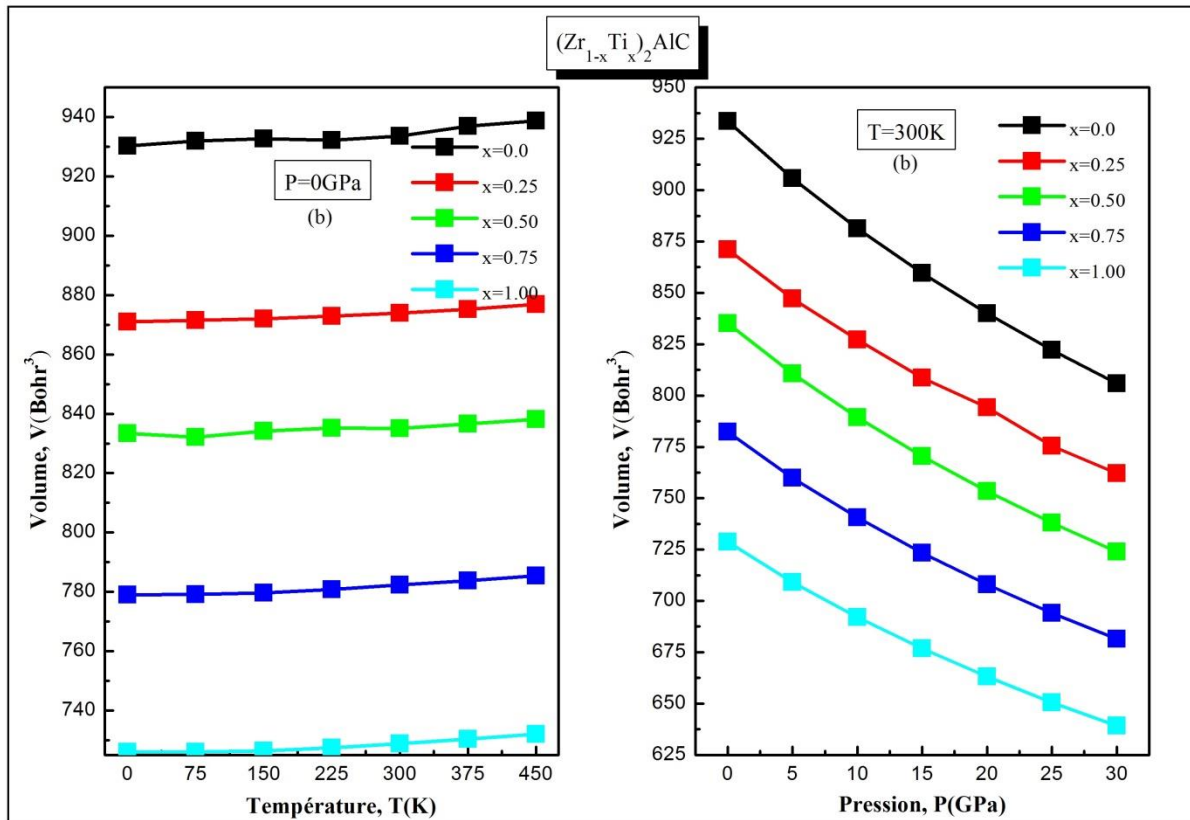


Figure (III.32) : Variation du volume (V) en fonction de : (a) la température, (b) la pression pour le matériau $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$.

III.6.2.2. La capacité calorifique à volume constant (C_v)

Les **Figure (III.33) (a et b)** montrent la variation de la capacité calorifique à volume constant (C_v) en fonction de la température pour une pression égale à zéro et en fonction de la pression pour une température égale à 300 K pour $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$, respectivement. On observe qu'à basse température, C_v augmente plus rapidement avec l'augmentation de la température, elle est proportionnelle à T^3 [66], le taux est très élevé et ceci est principalement dû à l'augmentation exponentielle du nombre de modes de phonons excités. par contre à haute température, elle augmente lentement et converge vers la limite de Dulong-Petit ($C_v=3nR$) [67]. Lorsque $T=300$ K, la capacité calorifique diminue quand la pression augmente. Les effets anharmoniques sur la capacité calorifique sont limités à haute température

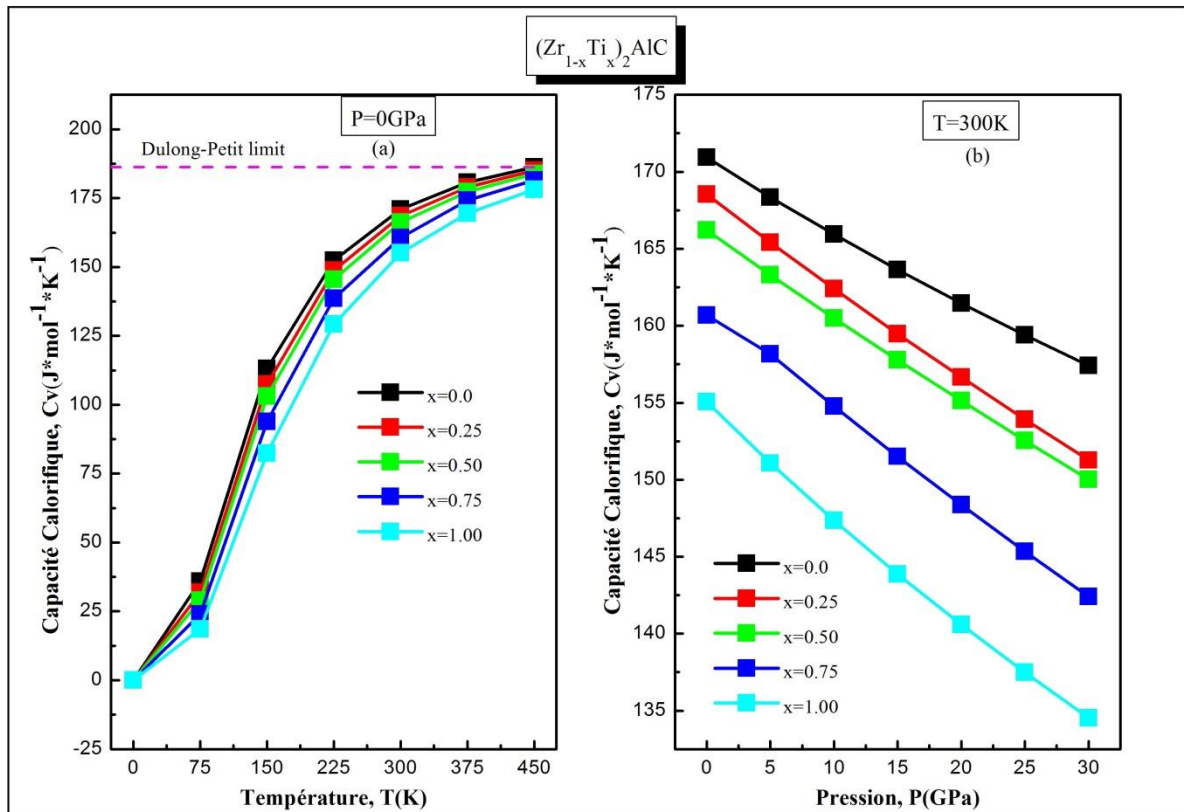


Figure (III.33) : Variation de la capacité calorifique (C_v) en fonction de : (a) la température, (b) la pression pour le matériau $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$.

III.6.2.3. La capacité calorifique à pression constante (C_p)

La variation de la capacité calorifique à pression constante (C_p) en fonction de la température pour une pression égale à zéro et en fonction de la pression pour une température égale à 300 K pour $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$ est représentée dans les **Figures (III.34) (a et b)**, respectivement. On remarque que la variation de C_p à basse température est semblable à celle de C_v . Par contre, à haute température, C_p augmente graduellement avec la température. À une $T=300$ K, la C_p diminue quand la pression augmente. Qui est en harmonie avec la capacité calorifique à volume constant C_v

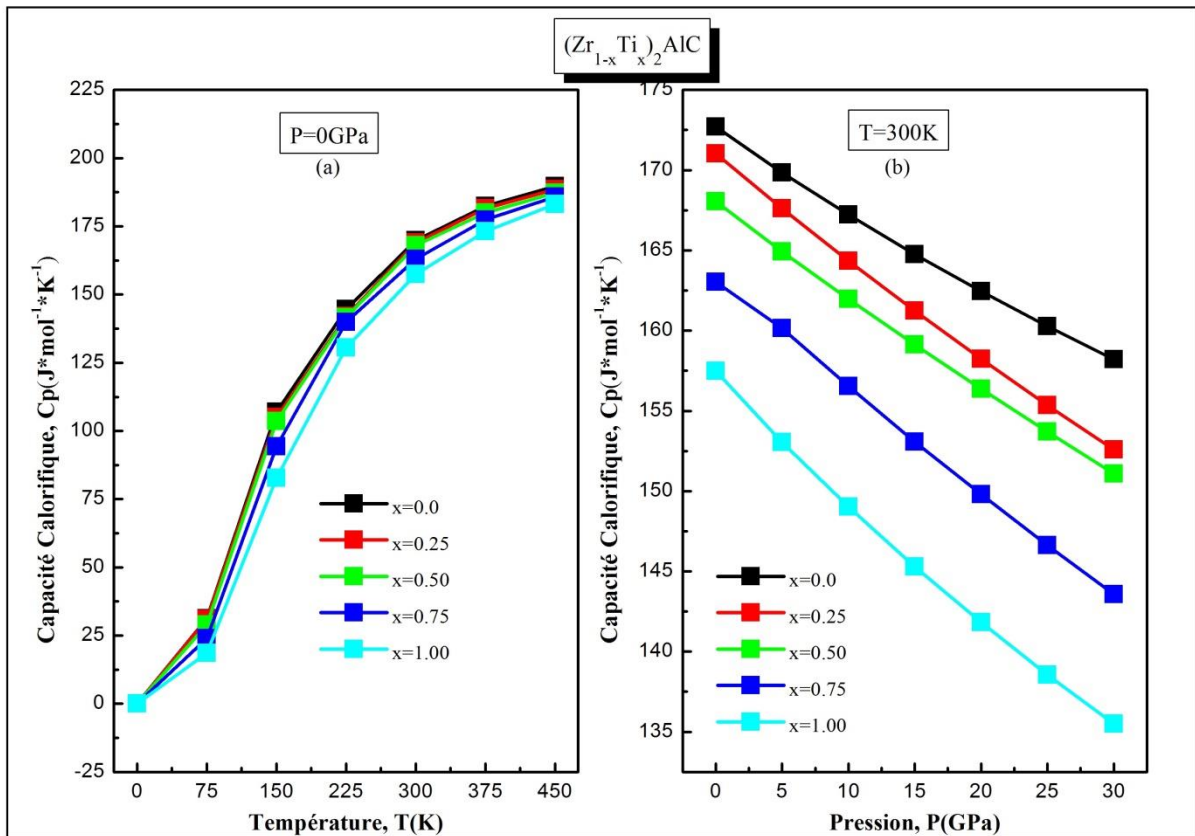


Figure (III.34) : Variation de la capacité calorifique (C_p) en fonction de : (a) la température, (b) la pression pour le matériau $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$.

III.6.2.4. La température de Debye (θ_D)

L'effet de la température et de la pression sur la température de Debye (θ_D) est présenté dans les **Figures (III.35) (a et b)**. On peut observer que le composé Ti_2AlC a une valeur de θ_D plus élevée que les autres et il n'y a aucun effet sur $\theta_D > 225$ K et lorsque la température est supérieure à 225K, les valeurs de la température de Debye montrent une légère diminution à pression nulle alors qu'à température ambiante, on remarque que θ_D augmente avec l'augmentation de la pression. L'influence de la pression est plus importante que celle de la température sur la température de Debye de $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$. La variation de θ_D avec la pression assure que la fréquence de vibration thermique des atomes dans les phases MAX change avec la pression

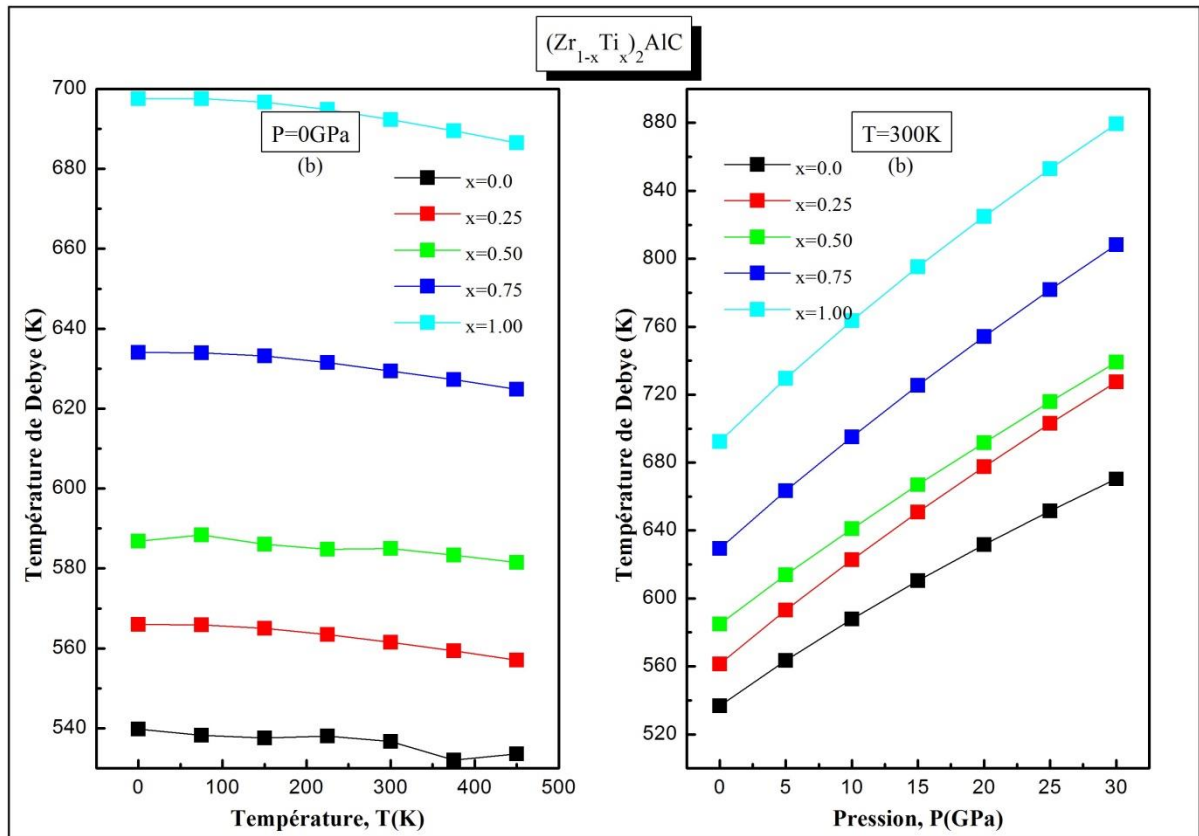


Figure (III.35) : Variation de la température de Debye (Θ_D) en fonction de : (a) la température, (b) la pression pour le matériau $(Zr_{1-x}Ti_x)_2AlC$.

III.6.3. Etude des propriétés thermodynamiques des matériaux $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$

III.6.3.1. Le volume sous température et pression

Sur les **Figures (III.36) (a et b)**, on présente l'effet de la température sur le volume du réseau avec la température à $P = 0$ GPa et en fonction de la pression à $T=300$ K, respectivement. On montre que le volume du réseau en vrac est à peu constant avec l'augmentation de la température. À une pression donnée ($P= 0$ GPa), lorsque $T=300$ K, le volume diminue linéairement avec l'augmentation de la température.

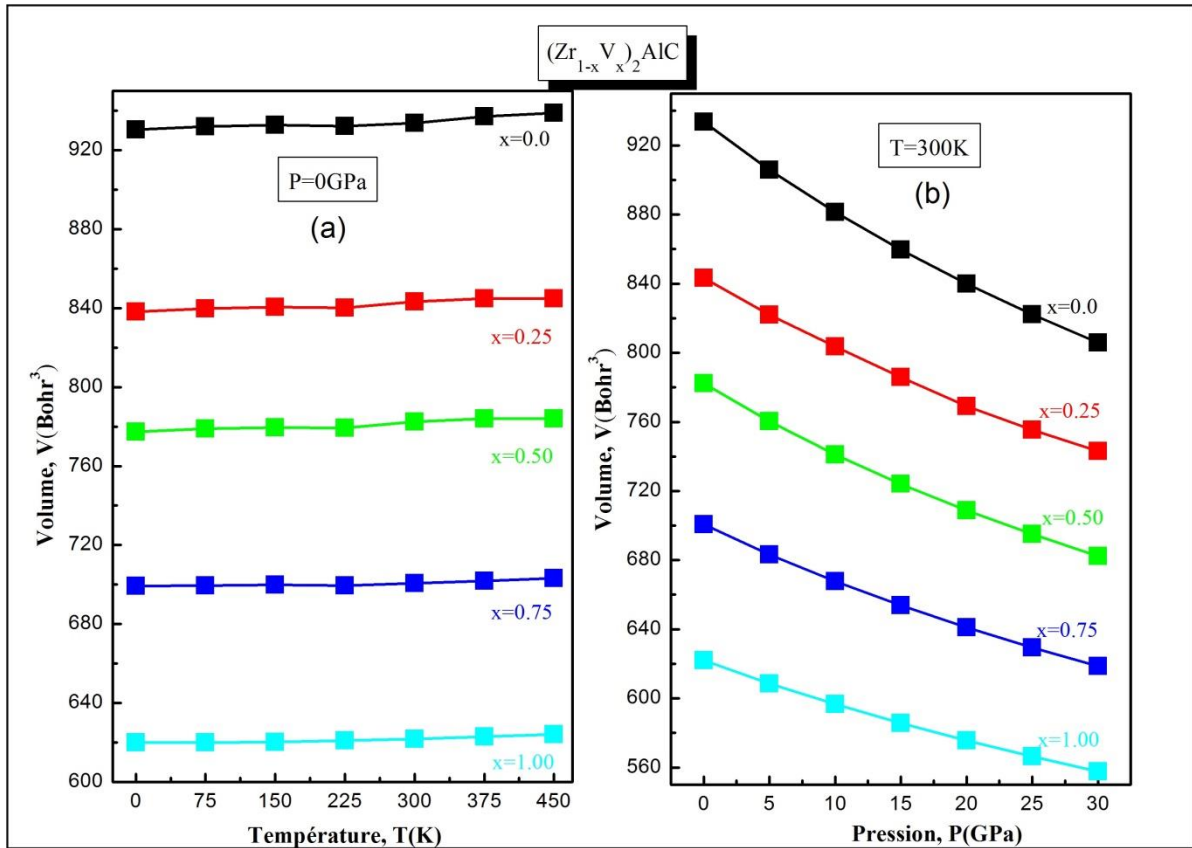


Figure (III.36) : Variation de le volume (V) en fonction de : (a) la température, (b) la pression pour matériau $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$.

III.6.3.2. La capacité calorifique à volume constant (C_v)

La variation en fonction de la température de la capacité calorifique pour $P=0$ GPa et en fonction de la pression pour $T=300$ K de nos composés est représentée sur les **Figures (III.37) (a et b)**, respectivement. On voit bien que pour des températures inférieures à 100 K, la capacité calorifique varie en T^3 [66]. A des températures supérieures à 100 K, la C_v tend vers la limite Petit et Dulong [67] et diminue avec la pression à température constante ($T=300$ K). Il est clair que l'effet de la température sur la capacité calorifique est moins significatif que l'effet de la pression.

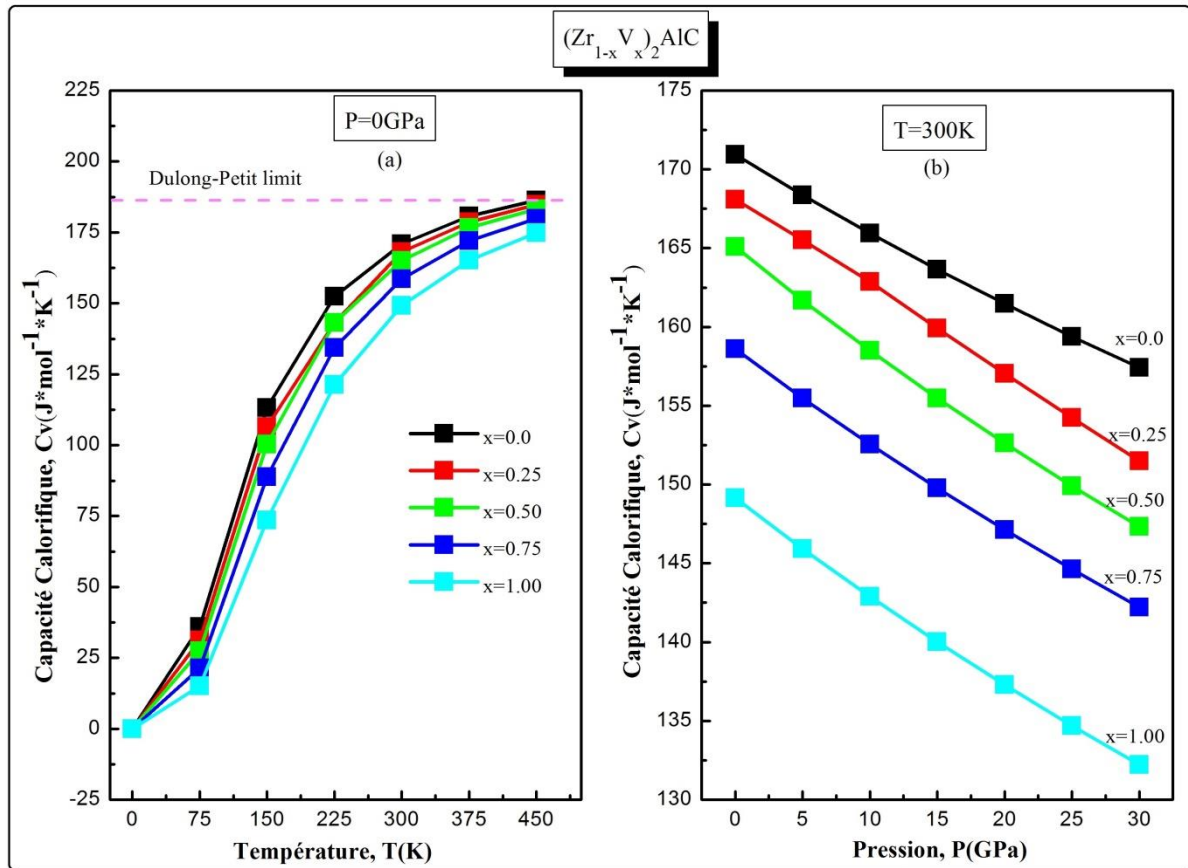


Figure (III.37) : Variation de la capacité calorifique (C_v) en fonction de : (a) la température, (b) la pression pour le matériau $(\text{Zr}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{AlC}$.

III.6.3.3. La capacité calorifique à pression constante (C_p)

Les **Figures (III.38) (a et b)** montrent la dépendance de la capacité calorifique à pression constante (C_p) en fonction de la température et de la pression à condition ambiante. On peut voir que la C_p est inférieure à la température similaire à celui de C_v . Cependant, à haute température, C_p augmente graduellement avec la température. Lorsque la pression augmente, la C_p diminue linéairement pour une température égale à 300K. Qui est en harmonie avec la capacité calorifique à volume constant C_v

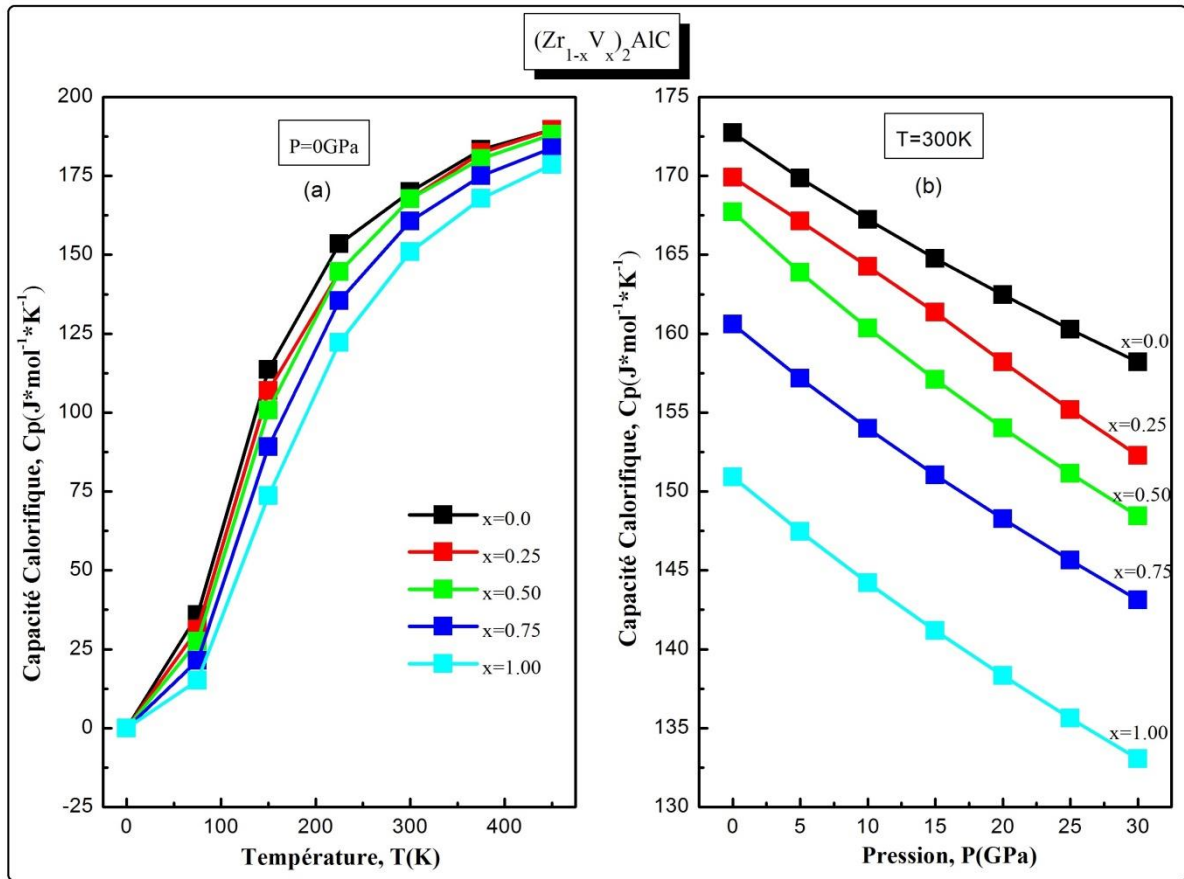


Figure (III.38) : Variation de la capacité calorifique (C_p) en fonction de : (a) la température, (b) la pression pour le matériau $(\text{Zr}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{AlC}$.

III.6.3.4. La température de Debye (θ_D)

Les **Figures (III.39) (a et b)** représentent l'effet de la température et de la pression sur la température de Debye (θ_D). À partir des **Figures (III.39)**, nous pouvons observer que les valeurs de la température Debye sont presque stables lorsque la température augmente sous pression donnée ($P=0\text{GPa}$), mais elles augmentent rapidement lorsque la pression augmente à température constante ($T=300\text{K}$) pour tous nos composés. Nous signalons que la température de Debye varie de manière similaire pour tous nos composés.

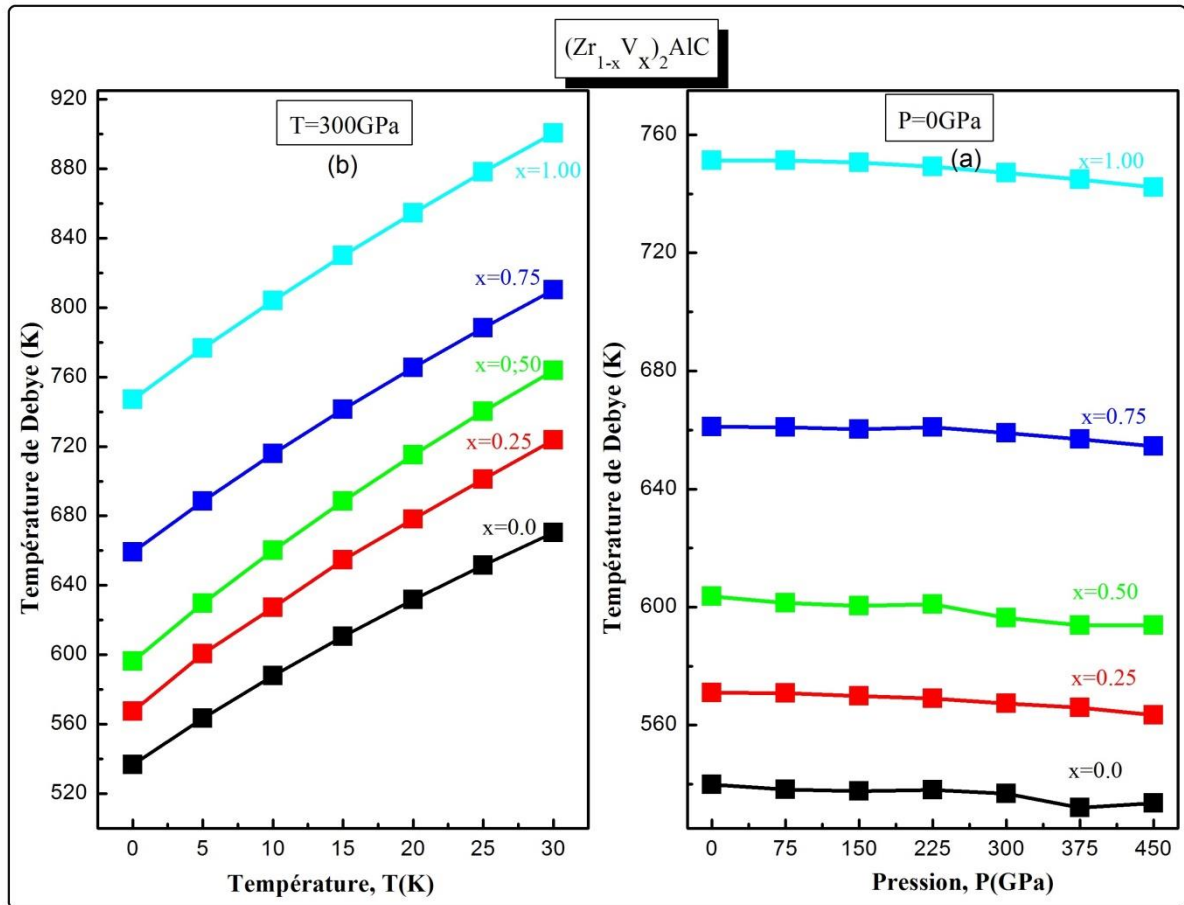


Figure (III.39) : Variation de la température de Debye (Θ_D) en fonction de : (a) la température, (b) la pression pour le matériau $(Zr_{1-x}V_x)_2AlC$.

III.6.4. Etude des propriétés thermodynamiques des matériaux $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$

III.6.4.1. Le volume sous température et pression (V)

Les **Figure (III.40) (a et b)** montrent la variation du volume du réseau en fonction de la température et de la pression à condition ambiante pour $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$, respectivement. On observe le même résultat précédent car la température n'affecte pas le volume, contrairement à la pression, on remarque que le volume diminue rapidement avec l'augmentation de la température pour une température donnée.

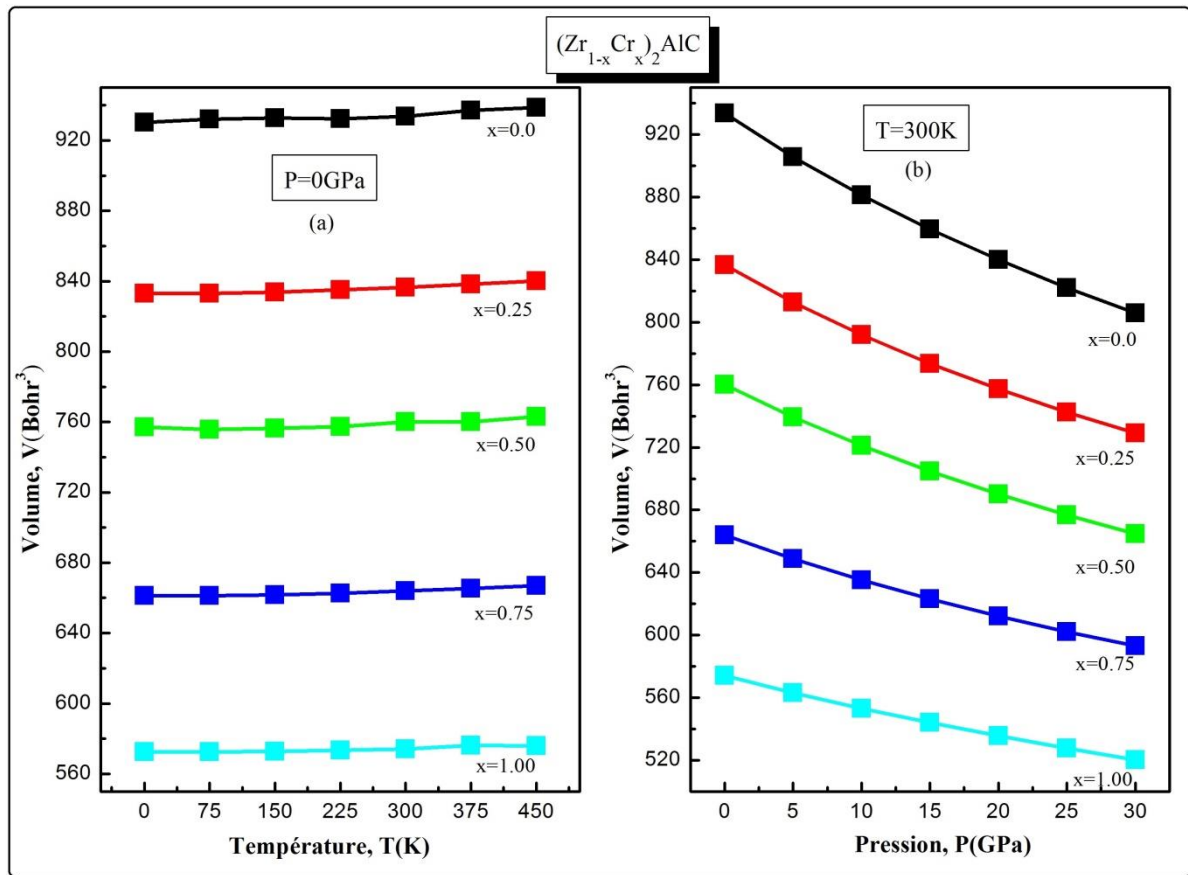


Figure (III.40) : Variation de le volume (V) en fonction de : (a) la température, (b) la pression pour le matériau $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$.

III.6.4.2. La capacité calorifique à volume constant (C_v)

L'effet de la température et de la pression sur la capacité calorifique à volume constant (C_v) est présenté dans les **Figures (III.41) (a et b)**. À des températures élevées, la capacité calorifique à volume constant tend vers la limite de Petit et Dulong [67] qui est commune à tous les solides. À des températures suffisamment basses, C_v est proportionnelle à T^3 [66]. À $T=300$ K, la C_v diminue rapidement à une pression augmente. Ces résultats indiquent que l'adoucissement thermique des phonons se produit lorsque la température est élevée

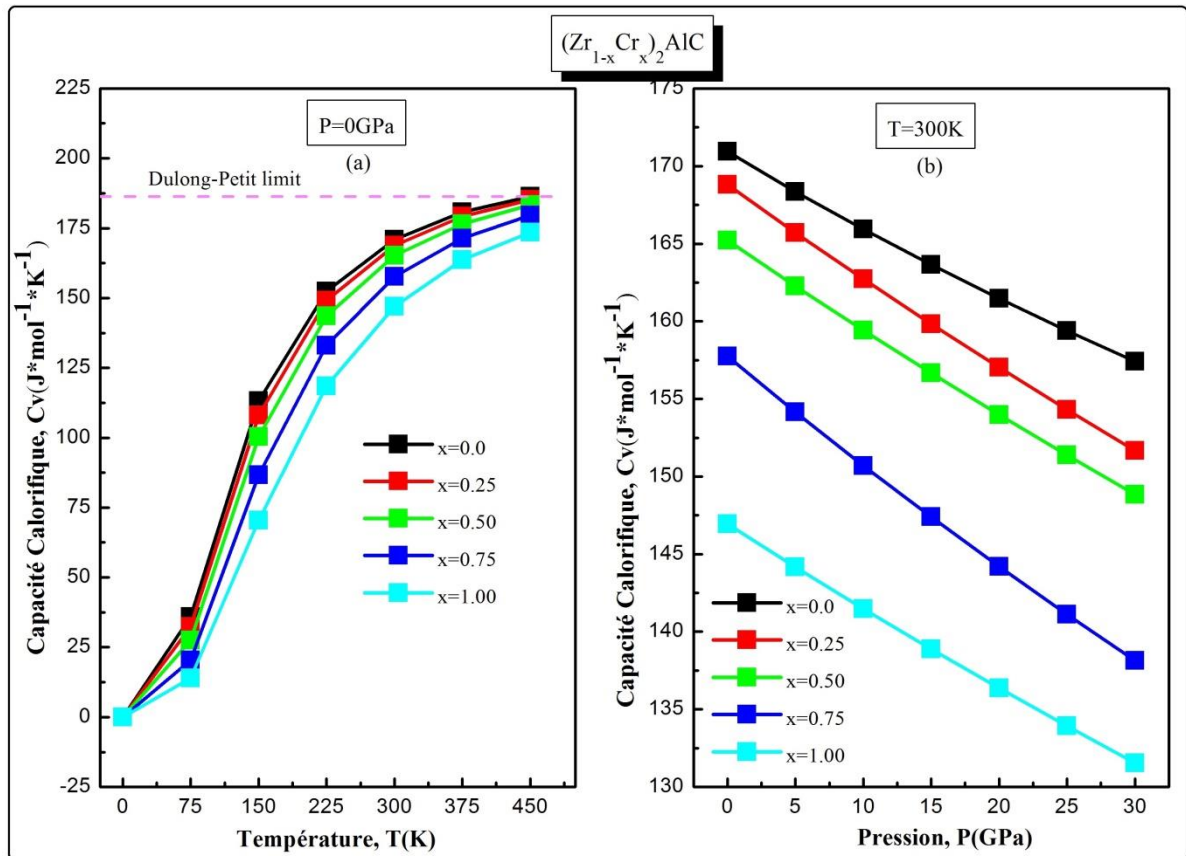


Figure (III.41) : Variation de la capacité calorifique (C_v) en fonction de : (a) la température, (b) la pression pour le matériau $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$.

III.6.4.3. La capacité calorifique à pression constante (C_p)

La variation de la capacité calorifique à pression constante (C_p) en fonction de la température et de la pression à condition ambiante est représentée dans les **Figures (III.42) (a et b)**. On observe que la C_p augmente fortement avec l'augmentation de la température jusqu'à 350K, quand $T > 350K$, elle se rapproche progressivement de plus à une pression donnée et la C_p diminue rapidement avec l'augmentation de la pression à une température donnée, ce qui signifie que la C_p dépend de la température très faiblement et de la pression par rapport à haute température.

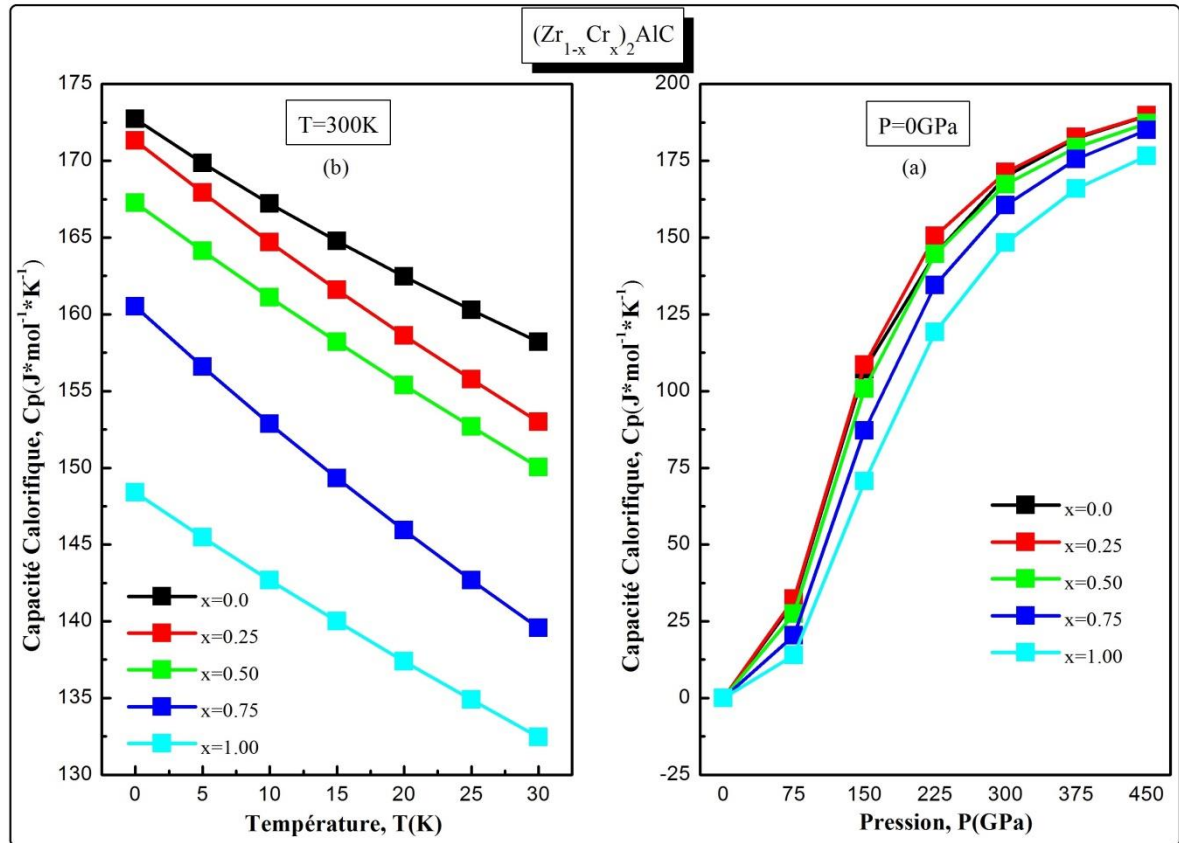


Figure (III.42) : Variation de la capacité calorifique (C_p) en fonction de : (a) la température, (b) la pression pour le matériau $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$.

III.6.4.4. La température de Debye (θ_D)

Les **Figures (III.43) (a et b)** montrent la variation de la température de Debye en fonction de la température et de la pression à condition ambiante. La **Figure (III.43)** montre qu'à une pression donnée ($P=0GPa$), la température de Debye est presque constante avec l'augmentation de la température jusqu'à 250K. Quand la température est supérieure à 250K, la θ_D diminue linéairement et la température donnée ($T=300K$). Les vibrations atomiques conduisent à la diminution de la force de liaison entre les atomes et par conséquent la température de Debye diminue. La température de Debye augmente avec l'augmentation de la pression. L'augmentation de la pression renforce les forces de liaison entre les atomes et par conséquent, la température de Debye augmente.

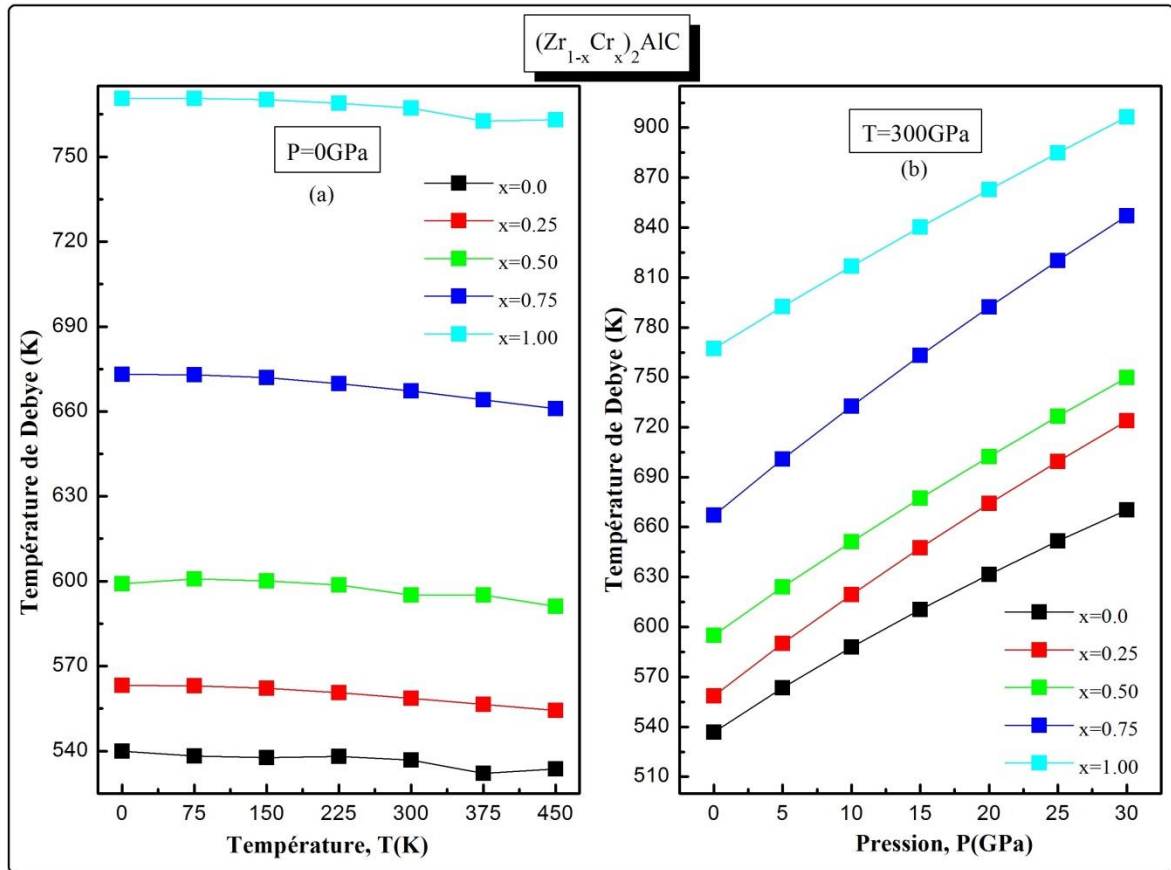


Figure (III.43) : Variation de la température de Debye (Θ_D) en fonction de : (a) la température, (b) la pression pour le matériau $(Zr_{1-x}Cr_x)_2AlC$.

Références bibliographiques

- [1] S-H. Wei and A. Zunger, Phys. Rev. B **43** (1991) 1662.
- [2] S-H. Wei, L.G. Ferreira, J.E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. B **42** (1990) 9622.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, in WIEN2k: An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, edited by K. Schwarz ("Technische Universität Wien", Austria) (2001).
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, Georg K. H. Madsen, and Laurence D. Marks, The Journal of Chemical Physics **152** (2020) 074101.
- [5] W. Kohn, Phys. Rev. A **34** (1986) 737.
- [6] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, Phys. Rev. B **13** (1976) 5188.
- [7] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30** (1944) 5390.
- [8] <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/spcgrp/hexagonal.html#sg194>, Naval Research Laboratory Center for Computational Materials Science, (2002).
- [9] G. Hug and E. Fries, Phys. Rev. B **65** (2002) 113104.
- [10] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid State Physics. Chap.4 et chap.20, (Brooks/Cole, Belmont, California, (1976).
- [11] A. Bouhemadou, R. Khenata, and M. Chegaar, The European Physical Journal B **56** (2007) 209-215.
- [12] T. Lapauw, K. Lambrinou, T. Cabioc'h, J. Halim, Lu, J., A. Pesach, J. Vleugels, Journal of the European Ceramic Society **36** (8) (2016) 1847–1853.
- [13] A. Yakoubi, L. Beldi, B. Bouhafs, M. Ferhat and P. Ruterana, Solid State Communications **139** (9) (2006) 485–489.
- [14] F. Luo, Z. Guo, X. Zhang, C. Yuan, and L. Cai, Chinese Journal of Chemical Physics, **28** (3) (2015) 263–268.
- [15] M.A. Ali, M.M. Hossain, M.A. Hossain, M.T. Nasir, M.M. Uddin, M.Z. Hasan, A.K.M.A. Islam, S.H. Naqin, Journal of Alloys and Compounds **743** (2018) 146–154.
- [16] M.A. Hadi, R.V. Vovk, & A. Chroneos, Journal of Materials Science: Materials in Electronics **27** (11) (2016) 11925–11933.
- [17] M.A. Hadi, U. Monira, A. Chroneos, S. H.Naqib, A. K. M. A.Islam, N.Kelaidis, , & R. V. Vovk. Journal of Physics and Chemistry of Solids **132** (2019) 38-47.
- [18] M.A. Ali, M.M. Hossain, N. Jahan, A.K.M.A. Islam, S.H. Naqib, Computational Materials Science **131** (2017) 139-145.
- [19] J. Wang and Y. Zhou, Physical Review B **69** (2004) 214111.

- [20] Z. Sun, R. Ahuja, S. Li, and J. M. Schneider, *Applied Physics Letters* **83** (2003) 899–901.
- [21] C., Zuo, & C. Zhong, *Materials Chemistry and Physics* **250** (2020) 123059.
- [22] G. Hug, M. Jaouen and M. W. Barsoum, *Phy. Rev. B* **71** (2005) 024105.
- [23] B. Manoun, F. Zhang, S.K. Saxena, S.Gupta, M.W Barsoum, *Condens. Matter* **19** (2007) 246215.
- [24] C. Wang, T. Yang, J. Xiao, S. Liu, J. Xue, *The American Ceramic Society* **99** (2016) 1769-1777.
- [25] M.R. Khatun, M.A. Ali, F. Parvin, A.K.M.A. Islam, *Results in Physics* **7** (2017) 3634-3639.
- [26] W. Tian, Z. Sun, H. Hashimoto, & Y. Du. *Journal of Alloys and Compounds* **484** (1-2) (2009) 130–133.
- [27] C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*. Dunod. 1972.
- [28] D. J. Green, *An introduction to the mechanical properties of ceramics*. Cambridge University press. 1998.
- [29] A. Settoutf, H. Rached, N. Benkhattou, D. Rached, *Computational Condensed Matter* **16** (2019) e00377.
- [30] M. Jamal, IRelastic, <http://www.wien2k.at/> (2018).
- [31] Félix Mouhat and François-Xavier Coudert, *Phys. Rev. B* **90** (2014) 224104.
- [32] W. Voigt, Leipzig: Teubner (1928) 95–100.
- [33] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* **9** (1929) 49–58.
- [34] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London A* **65** (1952) 349.
- [35] J.F. Nye, *Propriétés physiques des cristaux*. Dunod. 1961.
- [36] J.F. Nye, *Elastic behavior of single crystals: Anisotropy*. *Encyclopedia of materials: Sciences and technology*. 2415 (2003). Elsevier. Amsterdam.
- [37] P. Ravindran, L. Fast., P.A. Korzhavyi., B. Johansson., J. Wills, O. Eriksson, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 4891.
- [38] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, A. Svane, J. Delin. *Phys.: Conden. Matter* **19** (2007) 326214.
- [39] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, *Physica B* **410** (2013) 42.
- [40] M. Jamal, N. Kamali Sarvestani, A. Yazdani and A.H. Reshak, *RSC Adv* **4** (2014) 57903-57915.
- [41] X.Q. Chen, H. Niu, D. Li, Y. Li, *Intermetallics* **19** (2011) 1275–1281.

- [42] Ming-Bang Lv, Y. Cheng , Yuan-Yuan Qi , Guang-Fu Ji , Chang-Ge Piao, *Physica B* **407** (2012) 778.
- [43] H.M. Ledbetter: *J. Phys. Chem.* **6** (1977) 1181
- [44] J.Y. Wang, Y.C. Zhou, T. Liao, Z.J. Lin: *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 021917
- [45] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids.* **24** (1963) 909.
- [46] E. Schreiber, O.L. Anderson and N. Soga (McGraw-Hill, NewYork, 1973).
- [47] Z. Sun, S. Li, R. Ahuja, J. M. Schneider, *Solid State Communications* **129** (2004) 589-592.
- [48] M.W. Barsoum, *Prog. Solid St. Chem.* **28** (2000) 201.
- [49] M.W. Barsoum, *Physical Properties of the MAX Phases. Encyclopaedia of Materials: Science and Technology, Elsevier, Amsterdam, 2006, pp 1-11.*
- [50] Z.M. Sun, *Intern. Mat. Rev.* **56** (2011) 143.
- [51] J.Y. Wang, Y.C. Zhou, *Annu. Rev. Mater. Res.* **39** (2009) 415.
- [52] M.W. Barsoum, M. Radovic, *Mechanical Properties of the MAX Phases. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier, Amsterdam, (2004) pp1-16.*
- [53] T.W. Chang and C.G. Jiang, *Chin. J. Phys.* **36** (1998) 817.
- [54] Peter E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen *Phys. Rev. B* **49** (1994) 16223
- [55] B. Manoun, O.D. Leaffer, S. Gupta, E.N. Hoffman, S.K. Saxena, J.E. Spanier, M.W. Barsoum. *Solid State Comm.* **149** (2009) 1978.
- [56] B. Manoun, H. P. Liermann, R. P. Gulve, S. K. Saxena, A. Ganguly, M. W. Barsoum, C. S. Zha, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 2799.
- [57] B. Manoun , R.P. Gulve, Saxena, S. Gupta, M.W. C. S. Barsoum, Zha, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 024110.
- [58] B. Manoun, , F.X. Zhang , S. K. Saxena, T. El-Raghy , M. W. Barsoum, *J. Phys. Chem. Solids* **67** (2006) 2091.
- [59] B. Manoun, S.K. Saxena, , M.W. Barsoum, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 101906.
- [60] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez and V. Luaña, *Computer Physics Communications* **182** (2011) 2232–2248.
- [61] M. A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J. M. Recio and R. J. Franco, *Molec. Struct. Theochem.* **368** (1996) 245.
- [62] M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **158** (2004) 57.
- [63] E. Francisco, J. M. Recio, M. A. Blanco, A. Martín Pendás, *J. Phys. Chem.* **102** (1998) 1595.

- [64] E. Francisco, M. A. Blanco and G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B.* **63** (2001) 094107.
- [65] M. Flórez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco and A. Martín Pendás, *Phys. Rev. B.* **66** (2002) 144112.
- [66] P. Debye, *Ann. Phys.*, **39** (1912) 789.
- [67] A.T. Petit, P. L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* **10** (1819) 395.

Conclusion générale



Conclusion Générale

Dans la présente thèse, nous avons présenté une étude *ab-initio* des propriétés structurales, mécaniques, électroniques et thermodynamiques des composés phases MAX $(Zr_{1-x}Y_x)_2AlC$ avec $Y=Ti, V$ et Cr , par la méthode FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code WIEN2K. Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (V_{XC}) pour calculer les propriétés physiques. Les propriétés thermodynamiques des phases MAX étudiés ont été calculées dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique de Debye via le programme GIBBS2.

Un sommaire de nos résultats et comme suit :

1. Propriétés structurales

Nos résultats concernant les propriétés structurales [les paramètres de réseau d'équilibre (a, c), c/a , V_0 , paramètres internes (z), modules de compressibilité (B) et leurs dérivées (B')] de l'état d'équilibre sont en bon accord raisonnable avec tous les autres travaux rapportés pour les composés ternaires, et il n'y a pas de résultats expérimentaux ou théoriques sur les composés quaternaires. Nous avons constaté que la compression le long de l'axe (a, c) diminue progressivement lorsque la concentration dopée Y augmente.

Nous avons calculé les énergies de formations des composés, qui nous permettent de dire que la synthétisation de ces composés peut être réalisée. Et a constaté que $(Zr_{0.50}Cr_{0.50})_2AlC$ est plus stable thermodynamiquement que les autres composés.

2. Propriétés mécaniques

Les valeurs des constants élastiques pour nos composés, nous avons constaté qu'ils vérifient tous les critères de stabilité, donc nos composés sont mécaniquement stables, nos résultats sont en bon accord avec celles trouvés par d'autres études, et tout le constant élastique augmente avec l'augmentation de la concentration.

A partir de ces constantes, nous avons aussi calculé les modules élastiques des matériaux poly-cristallins tels que (B, G , et E) utilisant l'approximation de Voigt-Reuss-Hill. Les valeurs calculées du coefficient de Poisson et de la Pression de Cauchy suggèrent que nos composés peuvent être classés comme des matériaux le caractère covalent. Selon le critère empirique de Pugh, les Valeurs calculées de G/B indique qu'un comportement fragile pour ces matériaux qui est cohérent avec les résultats du coefficient de Poisson.

3. Propriétés électroniques

Nos résultats obtenus de l'étude de propriétés électroniques indiquent que la structure de bands des composés $(Zr_{1-x}Y_x)_2AlC$ pour les différentes concentrations x entre 0 et 1 est métallique (c'est-à-dire tous les composés étudiés sont des conducteurs). Dans cette étude nous avons aussi calculé la densité totale (TDOS) et partielle (PDOS) de nos composés. Nous avons conclu que l'interaction la plus important est entre les orbitales s,p de l'atome (Al) et orbitales d de l'atome (Zr/Ti/V/Cr), ce qui indique la nature covalent de nos composés.

4. Propriétés thermodynamiques

C_V augmente rapidement avec la température jusqu'à 300 K pour les nos composés, et elle s'approche d'une valeur constante (la limite dite Dulong-Petit), et C_V diminue rapidement avec l'augmentation de la pression.

C_P augmente rapidement avec la température jusqu'à 300 K et puis elle continue à augmenter graduellement aux hautes températures, et C_P diminue rapidement avec l'augmentation de la pression.

Θ_D est presque constant pour les différentes valeurs de la température et augmente rapidement avec l'augmentation de la pression.

Liste des Travaux Scientifiques réalisés

- 1- Publications Internationales
- 2- Communications Internationales
- 3- Communications Nationales

1) Publications internationales

1. Ismail Ouadha, Habib Rached, **Ahmed Azzouz-Rached**, Abderrahmane Reggad, Djamel Rached, «Study of the structural, mechanical and thermodynamic properties of the new MAX phase compounds $(Zr_{1-x}Ti_x)_3AlC_2$ », Computational Condensed Matter **23**, (2020) e00468. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2020.e00468>.
2. Tariq Hadji, Hafid Khalfoun, Habib Rached, Youcef Guermit, **Ahmed Azzouz-Rached** & Djamel Rached. DFT study with different exchange-correlation potentials of physical properties of the new synthesized alkali-metal based Heusler alloy. Eur. Phys. J. B **93**, 214 (2020). <https://doi.org/10.1140/epjb/e2020-10204-5>
3. **Ahmed Azzouz-Rached**, Habib Rached, Ismail Ouadha, Djamel Rached, & Abderrahmane Reggad, « The Vanadium-doping effect on physical properties of the Zr_2AlC MAX phase compound. », Materials Chemistry and Physics **260**, (2021) 124189. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124189>.
4. **Ahmed Azzouz-Rached**, Md. Majibul Haque Babu, Habib Rached, Tariq Hadji & Djamel Rached « Prediction of a new Sn-based MAX phases for nuclear industry applications: DFT calculations», Materials Today Communications **27** (2021), 102233. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102233>.
5. Tariq Hadji, Hafid Khalfoun, Habib Rached, **Ahmed Azzouz-Rached** «Ab-initio prediction of high T_C half-metallic ferrimagnetism in Li-based Heusler compounds Mn_2LiZ ($Z= Si, Ge$ and Sn) », Computational Condensed Matter **27** (2021), e00557. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2021.e00557>.
6. **Ahmed Azzouz-Rached**, Habib Rached, Md. Majibul Haque Babu, Tariq Hadji & Djamel Rached «Prediction of double transition metal $(Cr_{1-x}Zr_x)_2AlC$ MAX phases as thermal barrier coatings: insight from DFT », the International Journal of Quantum Chemistry (2021), <https://doi.org/10.1002/qua.26770>
7. **Ahmed Azzouz-Rached**, M. A. Hadi, Habib Rached, Tariq Hadji & A. Bouhemadou «Pressure effects on the structural, elastic, magnetic and thermodynamic properties of the Mn_2AlC and Mn_2SiC MAX phases», the Journal of Alloys and Compounds **885** (2021), 160998. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160998>
8. Tariq Hadji, Hafid Khalfoun, Habib Rached, **Ahmed Azzouz-Rached** «Spin gapless semiconductor and nearly spin semimetal antiferromagnets: The case of the inverse Heusler compounds Mn_2LiZ ($Z = Al$ and Ga)», the Materials Research Bulletin **143** (2021), 111461. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111461>

2) **Communications nationales et internationales**

1. **Ahmed Azzouz-Rached** & Habib Rached. «DFT calculation of structural, electronic of etain-doped Laves phase ». The XIIIème journée maghrébines des sciences des matériaux JMSM 2020, 09-11 Mars 2020, Université Oran 1 Ahmed Ben Bella, Oran, Algéria.
2. Ismail OUADHA, Habib RACHED, **Ahmed AZZOUZ-RACHED**, Nabil BELOUFA, Samir BEKHEIRA, « Study of the structural and electronic properties of the new MAX phase compound Zr_3AlC_2 », 1ère Conférence Nationale Virtuelle (Webinaire) , Les Objectifs de Développement Durable après la Pandémie du COVID-19, Organisée les journées de 13 et 14 Mai 2020, par l'Association nationale, Eco-conception , Analyse de Cycle de Vie et Développement Durable (ANEADD) affiliée au Réseau des Clubs UNESCO en Algérie en partenariat avec le Laboratoire de recherche en technologie alimentaire (LRTA), université de Boumerdes, le Centre National des Technologies de Production plus Propre et le Conservatoire national des formations à l'environnement (CNFE).
3. **Ahmed AZZOUZ-RACHED**, Habib RACHED, Ismail OUADHA, Tariq HADJI, « Phase stability and physical properties of MAX phases», 1ère Conférence Nationale Virtuelle (Webinaire) , Les Objectifs de Développement Durable après la Pandémie du COVID-19, Organisée les journées de 13 et 14 Mai 2020, par l'Association nationale, Eco-conception , Analyse de Cycle de Vie et Développement Durable (ANEADD) affiliée au Réseau des Clubs UNESCO en Algérie en partenariat avec le Laboratoire de recherche en technologie alimentaire (LRTA), université de Boumerdes, le Centre National des Technologies de Production plus Propre et le Conservatoire national des formations à l'environnement (CNFE).
4. **Ahmed Azzouz-Rached**. Webinar Series "MATERIALS FOR ENERGY AND ENVIRONMENT". Hold on August 29, 2020 Organized by Department of chemistry, Universitas Islam Indonesia.
5. **Ahmed Azzouz-Rached**. International Virtual Conference on "Advanced Functional Nanomaterials and Their Applications (ICAFNTA-2020)" Held on July 9-10, 2020. Jointly organized by Department of chemistry, Universitas Islam Indonesia and Nanotechnology and Catalysis Research Center, University of Malay. In association with Department of Physics, Bangladesh University of Engineering and Technology, Bangladesh.
6. Ismail OUADHA, **Ahmed AZZOUZ-RACHED**, Habib RACHED, « Study of the structural, mechanical and thermodynamic properties of the new MAX phase compound Ti_3AlC_2 », in the first National Conference on Materials Sciences: From research to Teaching" MSRT" , held virtually at Oran, in February 23-24, 2021.
7. **Ahmed AZZOUZ-RACHED**, Habib RACHED, Tariq HADJI, Ismail OUADHA, « First-principle study of magnetic, mechanical and thermodynamic properties of MAX phase Fe_2AlC », in the first National Conference on Materials Sciences: From research to Teaching" MSRT", held virtually at Oran, in February 23-24, 2021.

8. Ahmed AZZOUZ-RACHED, Tariq HADJI, Habib RACHED, Ismail OUADHA, « Discovery of the Novel Ferromagnetic MAX Phase Compound: Case Study on MnFeSiN from ab-initio », in the first International Conference on Sustainable Energy and Advanced Materials IC-SEAM'21 April 21-22, 2021, Ouargla, ALGERIA, (Virtual conference).
9. Ismail OUADHA, Habib RACHED, Ahmed AZZOUZ-RACHED «the physical properties of the new MAX phase compound M_3AlC_2 », in the first International Conference on Sustainable Energy and Advanced Materials IC-SEAM'21 April 21-22, 2021, Ouargla, ALGERIA, (Virtual conference).
10. Tariq HADJI, Ahmed AZZOUZ-RACHED, Habib RACHED, Hafid KHALFOUN, « DFT study of the inverse full-Heusler compound Li_2CoSb », in the first International Conference on Sustainable Energy and Advanced Materials IC-SEAM'21 April 21-22, 2021, Ouargla, ALGERIA, (Virtual conference).