

N° D'ORDRE

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
SIDI BEL ABBES



BP 89 SBA 22000-ALGERIE

TEL/FAX 048-77-66-20

## Thèse de Doctorat en Sciences Physiques

Option : Physique de matériaux magnétiques

Présenté à l'Université Djillali Liabès

*Par*

**Mr. MEBREK Moued**

*Intitulé*

Etude ab-initio de la structure magnétique des phases  
MAX:  $M_{n+1}A X_n$  (  $n = 1, 2, 3$  )

Soutenu le: 09 /12 / 2018 devant le Jury:

Mr. TADJER Abdelkader	Pr (UDL SBA)	Président
Mr. YAKOUBI Abdelkader	Pr (UDL SBA)	Directeur de Thèse
Mr. KHACHAI Houari	Pr (UDL SBA)	Examineur
Mr. KHENATA Rabah	Pr (Université de Mascara)	Examineur
Mr. MOKADDEM Allel	MC A (Centre Universitaire d'El Bayadh)	Examineur
Mr. DOUMI Ben Douma	MC A (Université de Saida)	Examineur

Année Universitaire 2018 - 2019

## ***Dédicaces***

*Je dédie cette thèse à ma famille surtout mes parents décédés, qui sont toujours poussé et motivé dans mes études. Je tiens à présenter mes remerciements à tous mes amis de loin ou de proche . Merci aussi à tous ceux qui ont consacré du temps, de l'énergie et de la patience.*

## **REMERCIEMENTS**

Je remercie avant tout, DIEU le tout puissant de nous avoir donné la force d'atteindre notre but. J'aimerais remercier des gens très spéciaux qui m'ont supportés tout au long de ce projet, que ce soit en pensée ou en action. Je tiens à remercier M<sup>er</sup> A.Yakoubi, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbès de m'avoir encadré et proposé un sujet aussi passionnant et intéressant. Je remercie M<sup>er</sup> ,A.Tadjer, Professeur à l'université de Sidi Bel Abbès de bien vouloir me faire l'honneur d'examiner et de présider le jury de cette thèse. Je tiens à exprimer également ma gratitude aux professeurs M<sup>er</sup> ,R. Khenata de l'université de Mascara et M<sup>er</sup> ,H.Khachai, de l'université de Sidi-Bel-Abbès et aux docteurs M<sup>er</sup>, A. Mokaddem Maître de conférence Classe A au centre Universitaire d'El Bayadh et M<sup>er</sup> , D.Bendouma Maître de conférence Classe A à l'université de Saida, pour avoir accepté d'examiner ce travail et de me faire l'honneur de participer au jury. Veuillez trouver ici l'expression de ma profonde gratitude. Je voue une immense gratitude à toute ma famille pour le soutien qu'elle m'a apporté pendant toutes ces années.

**M. MEBREK**

## Sommaire

<b>Introduction Générale</b> .....	01
<b>Références</b> .....	06
<b>Chapitre : I</b>	
<b>Concepts généraux sur les phases MAX</b> .....	07
<b>I-Présentation des phases MAX</b> .....	07
I.2. Structure.....	08
I.2.1. Éléments chimiques.....	08
I.2.2. Structure cristallographique.....	09
I.2.3 Structure électronique des phases MAX.....	11
I.2.4 Microstructure.....	11
I.2.5 Élaboration des phases MAX.....	12
a) Techniques d'élaboration.....	12
b) Le frittage naturel.....	13
c) Pressage à chaud : HIP et HP ( Pression isostatique à haute température).....	15
d) Techniques de dépôt.....	15
- Dépôts CVD (Chemical Vapour Deposition)..	15
- Dépôts par PLD (Pulsed Laser Deposition ).....	16
- Dépôts par PVD (Physical Vapor Deposition).....	16
<b>I.3 Propriétés des phases MAX</b> .....	16
I. 3.1. Propriétés électriques .....	17
I. 3.2. Propriétés thermiques .....	18
I. 3.3. Stabilité des phases MAX à haute température.....	18
I. 3.4. Résistance à l'oxydation.....	19
<b>1.4. Les propriétés élastiques et mécaniques</b> .....	19
<b>I.5. Domaines d'applications</b> .....	21
<b>Références</b> .....	24
<b>Chapitre : II</b>	
<b>I- Equation de schrodinger a un électron</b> .....	26
I-1. Hamiltonien exact du cristal.....	26
I-1.1. Approximation de Born-oppenheimer.....	26

I-1.2.Approximation des électrons libres (Hartree).....	27
<b>I-2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b> .....	29
I.2.1 Introduction.....	29
I.2.2 L'évolution de la fonctionnelle de densité.....	30
<b>I-3.La formulation de la DFT</b> .....	31
<b>I-4. L'approximation de la densité locale (LDA)</b> .....	33
I-4-1. L'approximation de Ceperly et Alder.....	36
I-4-2. L'approximation de Hedin et Lundqvist .....	36
<b>I-5. L'approximation du gradient généralisé (GGA)</b> .....	37
<b>I-6.Les caractéristiques de la DFT</b> .....	38
I-6-1. Généralité .....	38
I-6.2.Domaine d'application .....	38
I-6.3. Exactitude .....	39
<b>I-7.La solution de l'équation de kohn et sham d'une seule particule</b> .....	39
<b>I-8. La self consistance dans les calculs de la DFT.</b> .....	40
<b>Références</b> .....	43
<b>Chapitre : III</b>	
<b>III. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)</b> .....	46
<b>Introduction</b> .....	46
<b>III. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)</b> .....	46
III.1.La méthode APW.....	46
III.2 Principe de la méthode FP-LAPW.....	49
III.2.1 Les rôles des énergies de linéarisation. (El) .....	51
<b>III.3. construction des fonctions radiales</b> .....	51
III.3.1 Les fonctions radiales non relativistes.....	52
III.3.2 Les fonctions radiales relativistes.....	54
III.3.3determination des coefficients $A_{LM}$ ET $B_{LM}$ .....	59
III.4. La résolution de l'équation de Poisson .....	60
III.4.2 .Potentiel d'échange et de corrélation.....	62
<b>III.5.La structure du programme</b> .....	64
III.5.1.La méthode de la solution.....	64

<b>III.6. Le code WIEN2k.....</b>	<b>66</b>
<b>Références.....</b>	<b>67</b>
<b>Chapitre IV</b>	
<b>IV. Résultats et discussions .....</b>	<b>69</b>
<b>IV.1. DETAILS DE CALCUL .....</b>	<b>69</b>
<b>IV.2. Les propriétés structurales .....</b>	<b>70</b>
a) Equation d'état : .....	70
b).L'énergies de formations et de cohésions.....	76
<b>IV.3. Propriétés électroniques.....</b>	<b>78</b>
IV.3.1. Structure de Bandes .....	78
IV.3.2. Densité d'état électronique.....	81
IV.3.3. Densité de Charge.....	87
IV.3.4 .Moment magnétique.....	90
<b>IV.4. propriétés élastiques.....</b>	<b>91</b>
IV.4 .1. Les constantes élastiques.....	91
IV.4 .2. La stabilité mécanique .....	95
IV.4 .3. Les propriétés mécaniques .....	96
<b>Références.....</b>	<b>100</b>
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>102</b>

# *Introduction générale*

## Introduction générale

Durant le siècle dernier, les physiciens ont essayé de construire des modèles simples pour expliquer, de manière qualitative et même quantitative, les propriétés caractéristiques des solides. Ces essais ont connu autant de brillants succès que d'échecs désespérants. Même les premiers modèles, pourtant erronés par certains aspects, continuent à l'être, quand ils sont correctement utilisés, d'une grande valeur pour les physiciens du solide d'aujourd'hui. On les utilise encore aujourd'hui en tant que moyen pratique et rapide pour ce faire une idée simple et obtenir des estimations grossières de certaines propriétés, dont la compréhension approfondie nécessiterait une analyse très complexe. Les échecs de ces modèles dans la reproduction des résultats expérimentaux et les difficultés conceptuelles qu'ils ont soulevées ont défini les problèmes que la théorie des solides allait affronter pendant les décennies qui suivirent. Ceux-ci ont trouvé leur solution dans le concept riche de la théorie de la mécanique quantique des solides ; par le biais des modélisations et simulations numériques. La simulation numérique des systèmes physiques par des modèles quantiques constitue un moyen d'accès supplémentaire à la compréhension des systèmes physiques. Les implications de certains modèles ne peuvent pas être vérifiées, car l'expérience est impossible ou imprécise. La simulation devient l'expérience du théoricien. Inversement, l'étude expérimentale de certain système conduit à des modélisations complexes dont l'étude analytique n'est pas possible. La simulation permet alors de calculer des quantités mesurables expérimentalement et de valider ou non le modèle. La simulation numérique permet aussi d'identifier les mécanismes responsables des effets observés et de tester les modèles. L'étude des matériaux, théorique et expérimentale, bénéficie depuis peu de l'apport précieux de la physique numérique, qui a déjà fait ses preuves en science des matériaux. Qu'il s'agisse de tester les modèles théoriques, de prévoir les propriétés des matériaux ou d'examiner des phénomènes inaccessibles à l'expérience, la simulation numérique crée une « troisième voie » d'approche des problèmes. Les systèmes à analyser ne sont pas aussi simples mais bien au contraire, ils présentent un certain degré de complexité qui augmente avec le nombre

des constituants. Dans un sens, toutes les méthodes de simulation connaissent une certaine limite, si bien sûr le nombre d'atomes a tendance à s'accroître. Alors, les méthodes ab-initio [1] ont été très utilisées et cela plus d'une décennie déjà. La plupart de ces méthodes subissent des mises à jours continues qui s'adaptent à la rapidité et à la capacité mémoire des Calculateurs, et ceci pour augmenter le nombre d'atomes qui atteint aujourd'hui quelques centaines.

L'histoire des phases MAX commence en Autriche à Vienne, Depuis ces cinquante dernières années les carbures et nitrures sont connu un intérêt croissant dans de nombreuses recherches, dans les années 60, Nowotny publia le article de revue [2] concerne ce type de matériaux, parmi celle-ci, plus d'une trentaine font parties des phases dites de Hägg [3] ou phases H, ces phases ont une structure hexagonale, ce sont des composés lamellaires constitués d'unités  $M_{n+1}X_n$  (où M est un métal de transition et X est C et / ou N) [4] séparées par des plans purs d'un élément du groupe A du tableau périodique (principalement IIIA et IVA), c'est à dire que leur formule chimique est  $M_{n+1}AX_n$ , cette composition chimique de ces matériaux vas transférer leur nom aux phases MAX.

En 1967, Nowotny et son groupe découvrirent le  $Ti_3SiC_2$  et le  $Ti_3AlC_2$ , ces deux matériaux étant reliés structurellement aux phases H puisque formés d'une alternance de plan pur de A et d'unités  $M_3X_2$ . En 1972 Nick et coll [5] montrèrent que  $Ti_3SiC_2$  était un matériau atypique. En 1993, Pampuch et coll [6] parvinrent à synthétiser le  $Ti_3SiC_2$  ayant une pureté de l'ordre de 80- 90% en volume, ils purent alors montrer que  $Ti_3SiC_2$  était plutôt rigide avec des valeurs du module de Young et de module de cisaillement de 326 et 135 GPa respectivement et que par ailleurs ce matériau était usinable, ils confirmèrent aussi la faible dureté de  $Ti_3SiC_2$ . Le regain d'intérêt pour ces matériaux date de 1996, époque à laquelle l'équipe animée par le Professeur M.W.Barsoum de l'Université de Drexel à Philadelphie (USA) entama un ambitieux programme d'étude sur les conditions de synthèse par pression isostatique à haute température (HIP) de phases MAX de haute pureté sous forme massive. Les réels progrès alors obtenus permirent l'accès à la connaissance des propriétés intrinsèques de ce type de matériaux. Ainsi ce groupe a pu

montrer par exemple que contrairement à Nowotny et coll qui prétendaient que  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  ne fondait pas mais se dissociait à  $1700\text{ C}^0$  en  $\text{TiC}$  et en liquide, le  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  était stable sous atmosphère inerte jusqu'à  $1700\text{ C}$ . Ils informèrent également un résultat erroné, qui tempéra pendant longtemps l'intérêt porté à  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , qui était la soit disant faible résistance à l'oxydation de ce dernier au dessus de  $1200\text{ C}^0$ . Barsoum et coll réussirent également à synthétiser la phase 413 connue sous forme massive  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  [7].

Durant les années 90, Barsoum et al. de l'université Drexel à Philadelphie ont été amenés à étudier le  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  [8]. Ils ont montré que ce matériau est rigide, léger, facilement usinable, fabriqué à partir de matériaux peu coûteux, résistant à l'oxydation, aux chocs thermiques et capable de rester solide à des températures au-delà de  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  dans l'air. Ils ont ainsi élaboré une cinquantaine de composés possédant des propriétés similaires. Ils ont nommé ces matériaux les phases MAX, faisant référence à leur composition, en plus ils ont de nombreux points communs avec les carbures ou nitrures correspondants : leur module de Young est élevé et ce sont de bons conducteurs électriques et thermiques, cependant, mécaniquement, ils en sont extrêmement différents : Ils sont usinables, ont des valeurs de dureté plus faibles, résistent aux chocs thermiques et ont une étonnante résistance à la présence de défauts.

Afin d'explorer les propriétés structurales, électroniques et les propriétés élastiques de nos matériaux, nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) [9] comme outils de simulation, et ceci en calculant les propriétés structurales et électroniques y compris la structure de bande, la densité d'états et la densité de charge.

C'est une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [10] un outil très pointus de la mécanique quantique, faisant partie des méthodes dites ; Les méthodes ab-initio, qui permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes. Il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler en résolvant des équations de la mécanique quantique. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode appropriée à la modélisation des solides, de par la simplification drastique qu'elle apporte aux équations de la mécanique

quantique. La DFT servira à explorer les propriétés de l'état fondamental des matériaux à température nulle.

Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul de l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. Cependant, même si la DFT est une méthode très puissante de simulation, sa mise en œuvre numérique reste coûteuse en temps de calcul. Une autre approximation induite par la DFT est l'utilisation d'une fonctionnelle donnant l'énergie d'échange et corrélation, pour laquelle différentes approximations sont possibles. L'objectif de notre travail est présenté en deux points.

**point. 1-** consiste à étudier les propriétés structurales, électroniques et élastiques des composés  $M_2CdC$  ( $M=Hf, Ta, Zr$ ) qui sont inscrits dans le cadre des phases MAX.

**point.2-** Etude des stabilités magnétiques des Phases MAX de type  $Fe_2PbC$ . Cette thèse est présentée comme suit:

\* Présentation des composés en phase Hägg et formalisme théorique

\* Nous présentons nos résultats trouvés avec discussions pour les composés  $M_2CdC$  et  $Fe_2PbC$ . Dans cette partie nous présentons.

- Les propriétés structurales ; détermination des paramètres de maille  $a, c$  calcul, des énergies de formations et de cohésions.
- Les propriétés électroniques, la structure de bandes (BS), la contribution des différentes orbitales de chaque atome des composés étudiés. Les contours de charges électroniques sur le plan  $(11\bar{2}0)$  ont permis de discuter la nature des liaisons présentes dans ces composés.
- Les propriétés élastiques ; le calcul des propriétés élastique a été démontré comme étant l'une des propriétés accessibles à partir de différents codes avec de bons résultats. Nous avons calculé les constantes élastiques  $C_{ij}$  pour nos composés. Puis, en utilisant le procédé mis au point récemment par Reshak et Morteza et intégré dans le code WIEN2k. Cette technique est décrite en détail dans la référence [11]. Le module de

compressibilité ( $B$ ), le module de cisaillement ( $G$ ) le module de Young ( $E$ ), le rapport de Poisson ( $\nu$ ), le facteur d'anisotropie  $A_G$ , Le facteur d'anisotropie de compressibilité  $A_B$ , le coefficient linéaire de compressibilité ( $f$ ), le rapport  $G/B$ , ont aussi été calculés.

- Enfin nous terminerons par une conclusion générale sur notre travail.

## Bibliographie

- [1] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [2] H. Nowotny, “Strukturchemie einiger Verbindungen der Übergangsmetalle mit den Elementen C, Si, Ge, Sn”, Prog. Solid State Chem. **2**, 27 (1970).
- [3] Z. Sun, R. Ahuja, J. M. Schneider, Phys. Rev. B **68**, 224112 (2003).
- [4] J. Wang and Y. Zhou, Phys. Rev. B **69**, 214111 (2004).
- [5] J. J. Nick, K. K. Schweitzer and P. Luxenberg, “Gasphasenabscheidung im System Ti-C-Si” J. Less Common Metals, **26**, 283 (1972).
- [6] Pampuch, J. Lis, J. Piekarczyk and L. Stobierski, “Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-Based Materials Produced by Self-Propagating High Temperature Synthesis and Ceramic Processing”, J. Mater. Synth. Process, **1**, 93 (1993).
- [7] Elaboration et caractérisation structurale de films minces et revêtements de Ti<sub>2</sub>AlN. Vincent Dolique (2007).
- [8] M. W. Barsoum and T. El-Raghy. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic : Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. J. Am. Ceram. Soc. **79**(7), 1953–1956 (1996). (Citée en pages 1, 5, 10 et 11).
- [9] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, WIEN 97, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, (1999).
- [10] W. Kohn, L. J. Sham, self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. Physical review A, 1965, **140**: 1133-1165.
- [11] Morteza Jamal, User’s guide, Hex-elastic\_13.2 (Release 27.08.2013).

*Chapitre I : Concepts  
généraux sur les phases*

*MAX*

## Chapitre: I

### Concepts généraux sur les phases MAX

#### I. Présentation des phases MAX

Ainsi qu'il a été cité au début de cette thèse en introduction général, les phases MAX proviennent des phases Hägg, appelées phases H connues depuis les années soixante et dont la composition chimique est  $M_2AX$ . De plus les phases de Hägg sont des céramiques conductrices, électriques et thermique, ces phases ont une structure hexagonale[1], ce sont des composés lamellaires constitués d'unités  $M_{n+1}X_n$  (où M est un métal de transition et X est C et /ou N) [2] séparées par des plans purs d'un élément du groupe A du tableau périodique (principalement IIIA et IV A), c'est à dire que leur formule chimique est  $M_{n+1}AX_n$ , cette composition chimique de ces matériaux vas transférer leur nom aux phases MAX. En 1967, Nowotny et son groupe découvrirent le  $Ti_3SiC_2$  et le  $Ti_3AlC_2$ , ces deux matériaux étant reliés structurellement aux phases H puisque formés d'une alternance de plan pur de A et d'unités  $M_3X_2$ . En 1972 Nick et coll [3] montrèrent que  $Ti_3SiC_2$  était un matériau atypique. En 1993, Pampuch et coll [4] parvinrent à synthétiser le  $Ti_3SiC_2$  ayant une pureté de l'ordre de 80- 90% en volume, ils purent alors montrer que  $Ti_3SiC_2$  était plutôt rigide avec des valeurs du module de Young et de module de cisaillement de 326 et 135 GPa respectivement et que par ailleurs ce matériau était usinable, ils confirmèrent aussi la faible dureté de  $Ti_3SiC_2$  puis notèrent que le rapport rigidité/dureté faisait que ce matériau était plutôt assimilable à un métal plutôt qu'à une céramique. Le regain d'intérêt pour ces matériaux date de 1996, époque à laquelle l'équipe animée par le Professeur M.W. Barsoum de l'Université de Drexel à Philadelphie (USA) entama un ambitieux programme d'étude sur les conditions de synthèse par pression isostatique à haute température (HIP) de phases MAX de haute pureté sous forme massive. Les réels progrès alors obtenus permirent l'accès à la connaissance des propriétés intrinsèques de ce type de matériaux. Ainsi ce groupe a pu montrer par exemple que contrairement à Nowotny et al qui prétendaient que  $Ti_3SiC_2$  ne fondait pas mais se dissociait à 1700 °C en TiC et en liquide, le  $Ti_3SiC_2$  était stable sous

atmosphère inerte jusqu'à 1700 C. Ils informèrent également un résultat erroné, qui tempéra pendant longtemps l'intérêt porté à  $Ti_3SiC_2$ , qui était la soit disant faible résistance à l'oxydation de ce dernier au dessus de 1200 C<sup>0</sup>. Barsoum et coll réussirent également à synthétiser la phase 413 connue sous forme massive  $Ti_4AlN_3$  [5].

**I.2. Structure**

**I.2.1. Éléments chimiques**

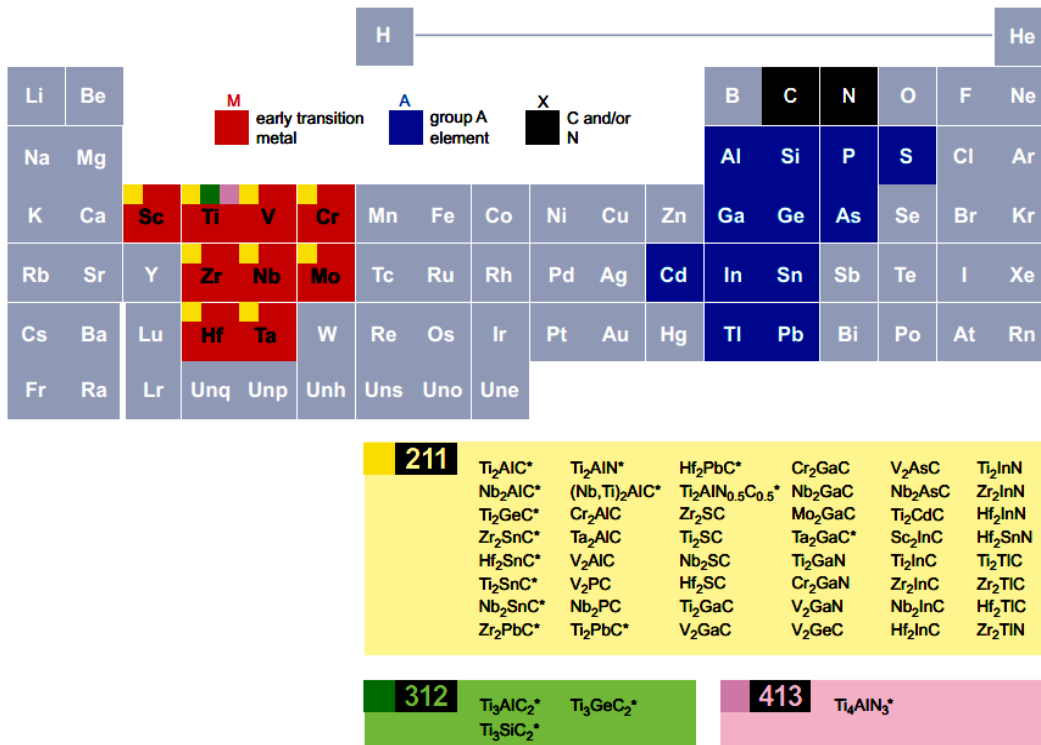
Les phases MAX tirent leur nom de leur composition chimique  $M_{n+1}AX_n$  avec:

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

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

X : l'azote et / ou le carbone.

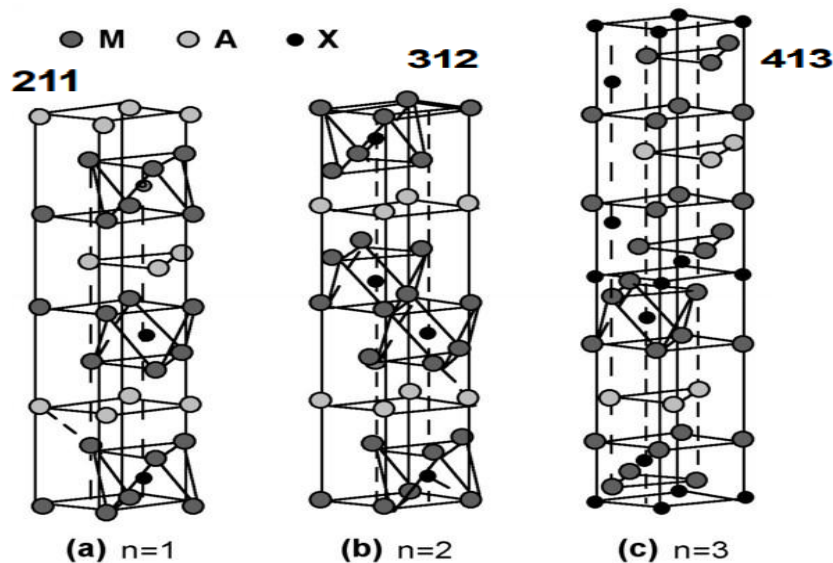
L'indice n varie de 1 à 3, et les structures  $M_2AX$ ,  $M_3AX_2$  et  $M_4AX_3$  correspondantes sont nommées respectivement 211, 312 et 413. La figure (I.1) montre les différents éléments utilisés et donne la liste des phases thermodynamiquement stables [6].



**Figure (I.1)** : Localisation dans le tableau périodique des éléments constitutifs des phases MAX et liste des différentes phases thermodynamiquement stables [6].

### I.2.2. Structure cristallographique

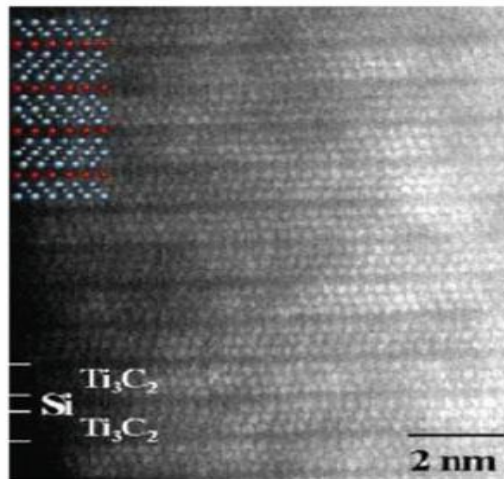
Les phases MAX ont une structure hexagonale et sont décrites par le groupe d'espace **P63/mmc**, avec  $(c/a=4-5)$ , présente une très grande anisotropie vu Les liaisons inter atomiques qui sont principalement dues à des hybridations des états  $d$  du métal de transition avec les états  $p$  des autres éléments et peuvent être assez complexes avec à la fois un caractère covalent et ionique. La figure (I.2) présente les différentes mailles élémentaires selon la valeur de  $n$ , dans chaque cas, nous avons alternance de couches pures de l'élément M séparées par des couches de l'élément A, les atomes X remplissant les sites octaédriques entre les couches M, la différence entre ces trois groupes réside uniquement sur le nombre de couches M, dans le cas du groupe 211 ( par exemple :  $Ta_2CdC$ ,  $Zr_2CdC$ ,  $Hf_2CdC$ ,  $Fe_2PbC$  ) nous avons deux couches de l'élément M, trois pour le groupe 312 et quatre pour le groupe 413, cependant, dans tous les cas, l'atome X occupe les sites octaédriques formés par les atomes M, les éléments A se situent au centre de prismes trigonaux qui forment des sites de volume plus grand que celui des sites octaédriques et ils sont donc à même d'accueillir des atomes A plus gros, les octaèdres  $M_6X$  sont identiques à ceux trouvés dans les structures cubiques de type NaCl [5].



**Figure (I.2):** Les trois mailles élémentaires des trois structures des phases (MAX)

(a):211, (b):312, (c):413 [5,6]

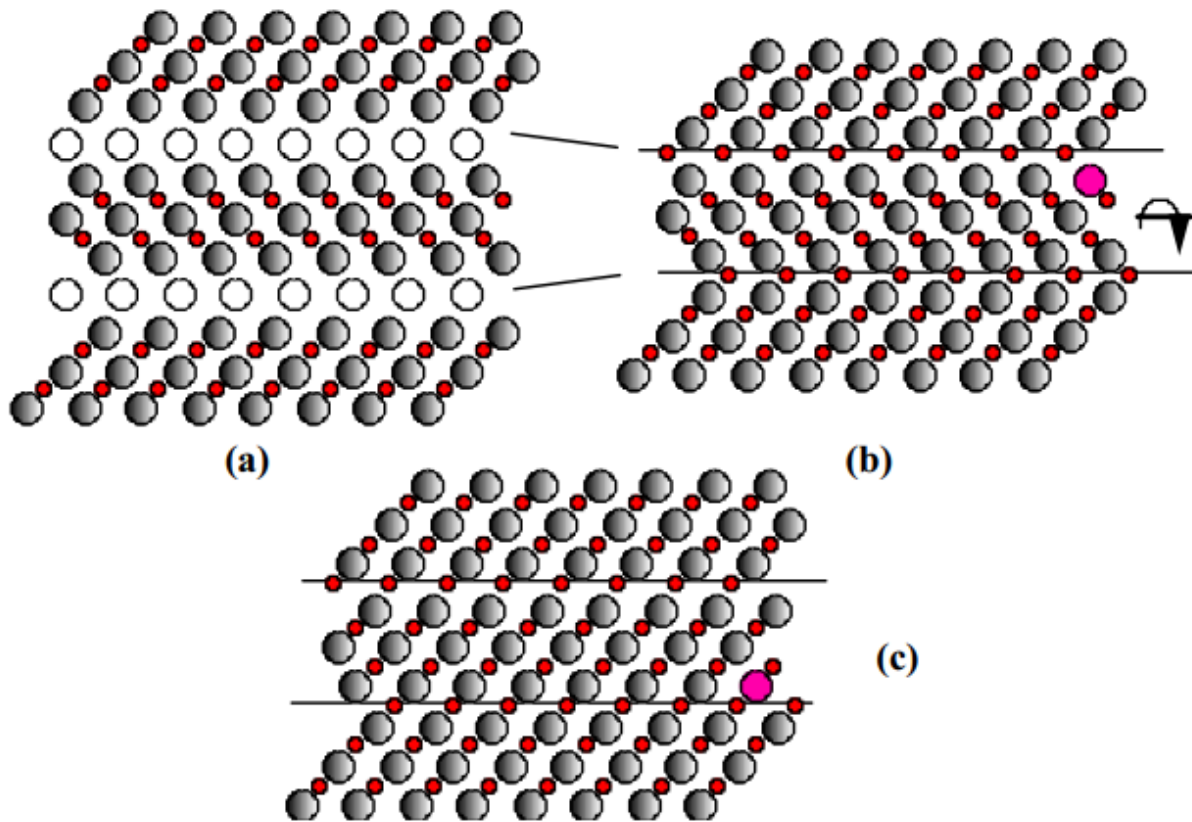
Cette structure particulière fait que les phases MAX peuvent être qualifiées comme étant des matériaux nanolamellaires ce qui est clairement mis en évidence sur les images de microscopie électronique haute résolution (METHR), a titre d'exemple on observe nettement sur la figure (I.3) un contraste chimique montrant l'alternance des unités  $Ti_3C_2$  et des plans purs de silicium caractéristiques de la structure 312 de  $Ti_3SiC_2$ .



**Figure (I.3) :** Image METHR de  $Ti_3SiC_2$  [7].

Sur beaucoup de points il existe une ressemblance étroite, tant du point de vue structural que des propriétés, entre la phase  $M_{n+1}AX_n$  et le composé binaire stœchiométrique  $M_{n+1}X_n$  auquel elle s'apparente, il est important ici de rappeler leurs similarités structurales, ainsi, Barsoum [8] a illustré la transformation de  $Ti_3SiC_2$  en  $TiC$  par un processus comprenant trois étapes représenté schématiquement sur la figure (I.4).(a) on remplace tout d'abord les atomes de silicium par des atomes de carbone, il en résulte une structure de type NaCl fortement maclée où les plans précédemment occupés par les atomes de silicium sont maintenant des plans miroir, (b) on supprime ensuite le maillage entre unités  $Ti_3C_2$  adjacentes par une rotation autour d'un axe perpendiculaire à l'axe  $c$ , (c) on obtient ainsi un plan (110) de  $TiC$ , dans le cas de  $Ti_3SiC_2$  à cette transformation est

associée une diminution de 15% en volume de la maille, cette transformation est l'un des modes préférentiels selon lequel  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  réagit et se décompose.



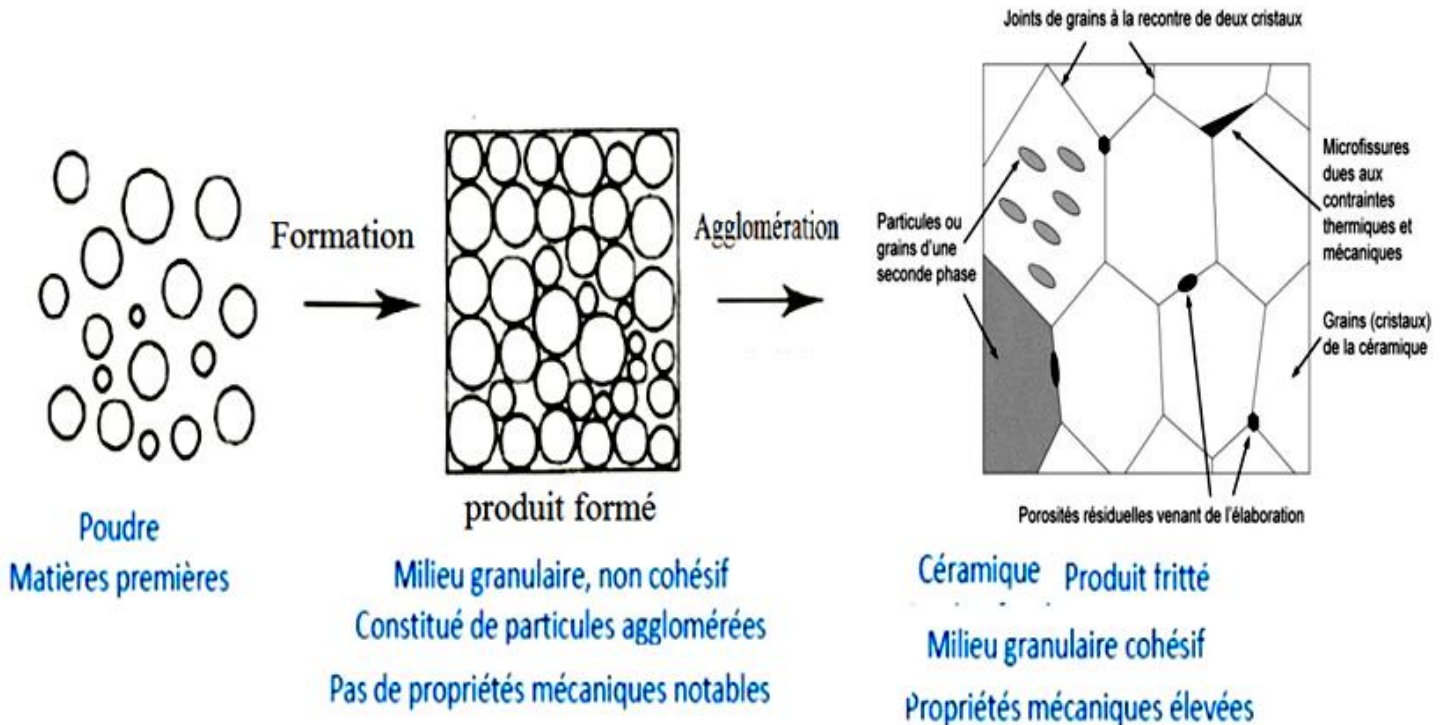
**Figure (I.4) :** a) plan  $(11\bar{2}0)$  de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , b) remplacement des atomes Si par C et rotation supprimant le maillage, c) structure finale plans  $(110)$  de  $\text{MC}:[8]$

### I.2.3 Structure électronique des phases MAX

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

**I.2.4 Microstructure:** La structure générale d'une céramique est schématisée sur la figure (I.5), elle peut être composée de grains d'une même phase ou de phases différentes, séparés par des joints de grains, des défauts liés aux procédés d'élaboration, peuvent également être présents et fragiliser la structure, ces défauts sont soit des porosités

résiduelles après frittage, soit des microfissures apparaissant aux joints de grains lors du refroidissement, la connaissance de, la microstructure (taille de grains), ainsi que du type et de la taille des défauts présents initialement dans la structure est essentielle, ces



informations pouvant influencer de façon importante sur le comportement du matériau (par exemple le comportement à la rupture dans le cas des défauts).

**Figure (I.5) :** La structure générale d'une céramique [9]

### I.2.5 Élaboration des phases MAX

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

#### a) Techniques d'élaboration

Contrairement aux métaux et aux polymères qui peuvent être moulés, forgés ou usinés, les céramiques sont en général difficiles à mettre en forme, seul le verre peut être fondu, ayant une température de fusion relativement faible, les matériaux comme l'argile

peuvent également être facilement travaillés après un ajout d'eau qui les rend malléables. Cependant, étant donné leur caractère réfractaire et leur grande fragilité, la plupart des céramiques techniques ne sont pas facilement mises en forme, cette étape se fait donc en même temps que la synthèse du matériau dense, basée sur le principe de frittage. Ce principe consiste en l'utilisation de poudres de base concassées, mélangées, puis pressées dans la forme désirée et cuites selon différents procédés jusqu'à obtenir la pièce finale, des techniques de projection peuvent également être utilisées pour obtenir des dépôts de ces matériaux, cette partie présente succinctement un certain nombre de ces procédés [9].

### **b) Le frittage naturel**

**Principe.** Le frittage n'est pas un phénomène encore bien connu. De nombreux articles de la littérature s'attachent à en améliorer la compréhension ainsi qu'à tenter de le simuler :

l'enjeu pour les céramistes est de réussir à obtenir une densité égale à la valeur théorique

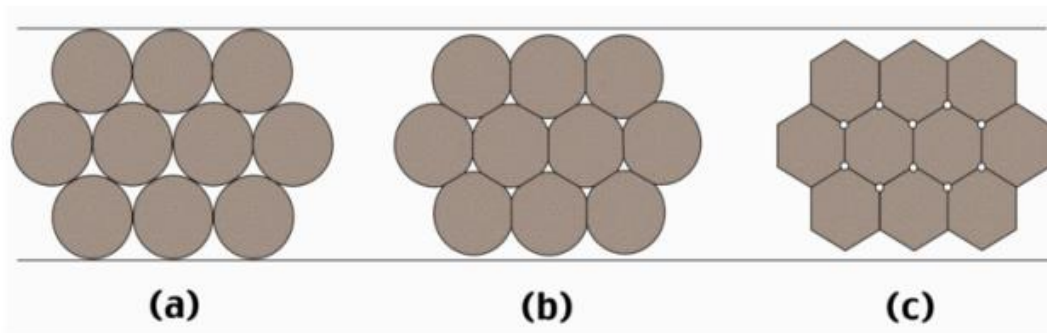
pour la céramique, en apportant la plus faible quantité d'énergie possible. Le principe de frittage sans ajout de pression est appelé frittage naturel. Il existe trois types de frittage :

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

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

\* Le frittage réactif : Deux ou plusieurs constituants réagissent ensemble lors du frittage, la densification se faisant par la précipitation du nouveau composé, le principe du frittage est l'utilisation de l'énergie de surface disponible lorsque le matériau est sous forme de poudre afin d'obtenir une structure dense, dans ce cas deux phénomènes entrent en compétition pour minimiser l'énergie du système en minimisant cette énergie de surface, un phénomène d'augmentation de la taille des particules de la poudre préalablement

compactée les tailles des grains et des pores augmentent alors ensemble dans la structure, et un phénomène de création et extension de joints de grains, suivi d'un grossissement des grains qui permettent à la structure de se densifier c'est le frittage [10], il est important de bien maîtriser les données du procédé comme le temps, la température et la taille initiale des particules, les raisons de l'apparition de l'un ou de l'autre des  $2/3 T_f$   $T_f$  phénomènes ne sont pas encore totalement maîtrisées à l'heure actuelle, une étude expérimentale basée sur quelques remarques fondamentales est donc nécessaire pour tout nouveau matériau, d'un point de vue pratique, après compaction de la poudre par pressage à froid, on place le système dans un four à la température de frittage usuellement autour de  $0.7 T_f$ , avec  $T_f$  est la température de fusion dans le cas d'un frittage en phase solide, les particules de la poudre se soudent entre elles par la création de petits cols qui s'élargissent peu à peu, comme schématisé sur la figure (I.6), cette technique laisse tout de même entre les grains des porosités résiduelles, dont la taille est directement liée à celle de la poudre de départ. Le frittage en phase liquide permet de diminuer sensiblement cette porosité, en favorisant le rapprochement des particules car il permet d'éviter une croissance excessive des grains grâce à sa plus grande rapidité, cependant il nécessite l'ajout d'une petite quantité d'autres composés pour constituer la phase liquide liante pendant le processus, est donc proscrit pour l'étude d'un matériau pur [9].



**Figure (I.6) :** Le principe de frittage en phase solide [9].

Les étapes du procédé sont donc les suivantes :

1. Obtention de la poudre initiale par un procédé adéquat, ou mélange des poudres de base dans le cas d'un frittage réactif.
2. Compaction de cette poudre afin de lui donner la forme finale de la pièce (en tenant compte du retrait).
3. Mise à la température de frittage dans un four, en général sous atmosphère contrôlée pendant le temps de frittage. Plus la poudre sera fine ( $<1 \mu\text{m}$ ), plus l'énergie de surface sera importante et moins les porosités seront grandes, l'obtention d'une poudre de grande qualité est donc primordiale, la poudre de base peut avoir la composition de la céramique finale ou bien être constituée du mélange stœchiométrique des différents éléments, comme dans le cas du frittage réactif, dans ce cas, la création du matériau sa densification et sa mise en forme se font simultanément, si la poudre de base a la composition finale de la céramique, elle doit être obtenue par un autre procédé, les poudres de carbure et de nitrure de silicium sont par exemple obtenues par réaction du silicium sur le carbone et l'azote respectivement, la poudre d'alumine est fabriquée à partir de son composé hydraté, la bauxite, extraite du gisement, puis concassée, chauffée et tamisée afin d'obtenir la poudre finale [9].

### c) Pressage à chaud : HIP et HP ( Pression isostatique à haute température)

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

### d) Techniques de dépôt

#### -Dépôts CVD (Chemical Vapour Deposition)

Le procédé CVD consiste à réaliser un dépôt à l'aide de composés volatils du revêtement à former, la réaction chimique des composés au niveau de la surface à revêtir génère le produit solide, cette réaction chimique nécessite un apport de chaleur du substrat qui peut être chauffé par effet joule, induction radiation thermique, ou laser. Le point de départ de cette technique pour la synthèse du  $Ti_3SiC_2$  est un système réactif du type  $TiCl_4-SiCl_4-CCl_4-H_2$  [11] ou  $TiCl_4-SiCl_4-CH_4-H_2$  [11-12].

#### **- Dépôts par PLD (Pulsed Laser Deposition )**

La technique PLD consiste en l'évaporation d'une cible solide sous l'action de pulsions laser répétées, très énergétiques et de courte durée, dans une chambre sous ultravide. L'absorption importante de la radiation électromagnétique par la surface de la cible entraîne une rapide évaporation des matériaux de celle-ci, qui vont ensuite se condenser sur la surface à déposer. Ce substrat est lui-même mis en température selon la structure de dépôt voulue. Les cibles utilisées pour cette technique sont petites par rapport à la taille nécessaire pour d'autres techniques de projection. Leur stœchiométrie peut être directement transférée au dépôt final du fait de la rapidité d'évaporation de la surface de la cible sous l'action du laser qui évite une discrimination des différents éléments par leurs différentes températures d'évaporation [9].

#### **- Dépôts par PVD (Physical Vapor Deposition).**

Palmquist et Molina-Aldareguia et al. [13, 14] sont parvenus à faire croître des films épitaxiaux de  $Ti_3SiC_2$  en utilisant différentes méthodes de projection PVD. Deux types de cibles, l'une en  $Ti_3SiC_2$  fritté et l'autre composée de trois cibles distinctes de Ti, Si et C, ont donné des croissances de film de 20 et 50  $\text{\AA} \cdot \text{min}^{-1}$  respectivement. Les plans de base du  $Ti_3SiC_2$  s'orientent parallèlement à la surface du film d'encrage en TiC. Les films déposés sont essentiellement composés de  $Ti_3SiC_2$ , avec du  $Ti_4SiC_3$  en impureté en surface du film, et de fines couches de TiC épitaxiale réparties dans la structure.

### **I.3 Propriétés des phases MAX**

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

### I. 3.1. Propriétés électriques

La résistivité des phases MAX montre un comportement métallique, elle augmente linéairement avec la température suivant la relation :

$$\rho(T) = \rho_0 [1 - \beta(T - T_{RT})] \quad (\text{I-1})$$

avec  $\rho_0$  est la résistivité a température ambiante ( $T_{RT}$ ),  $\beta$  est le température-coefficient de la résistivité exprimé en ( $K^{-1}$ ) [15,16]. Les phases MAX sont de bons conducteurs, électriques, leurs conductivités électriques se situent dans la gamme entre  $0,37.10^6$   $(\Omega.m)^{-1}$  et  $14,3.10^6$   $(\Omega.m)^{-1}$  correspondant à des valeurs de résistivité ( $\rho$ ) entre  $0,07.10^{-6}$   $\Omega.m$  et  $2,7.10^{-6}$   $\Omega.m$  ce qui les place dans le domaine de la conductivité métallique, Cette propriété les distingue donc de l' $Al_2O_3$ , du  $Si_3N_4$ , ou du  $TiO_2$  qui sont des céramiques Isolantes ( $\rho(TiO_2) \approx 10^{10}$   $\Omega.m$ ). Comme dans le cas des métaux, leur conductivité Augmente linéairement avec la diminution de la température [15], à l'exception de  $Ti_4AlN_3$  qui présente la plus grande résistivité mesurée pour les MAX (2.6  $\mu.\Omega.m$ ). La résistivité des phases  $Ti_2AX$  est presque deux à trois fois inférieure à celle des binaires  $TiX$ , la plus faible résistivité pour les  $M_2AX$  est 0.07( $\mu.\Omega.m$ ) mesurée pour  $Hf_2PbC$ , et la plus grande 0.74 ( $\mu.\Omega.m$ ). pour le  $Cr_2AlC$ . On note parfois, une grande différence entre les résistivités mesurées pour le même composé ; cela peut être expliqué par la grande sensibilité des céramiques aux procédures de fabrications ainsi qu'aux caractéristiques macroscopiques des phases étudiées [17]. Les mesures basées sur l'effet *Hall*, l'effet *Seebeck* et la magnéto-résistance, montrent que les phases MAX sont des conducteurs compensés, dont la conductivité électrique est assurée par les deux type de porteurs de charge (électrons  $n$  et trous  $p$ ) [18]. En plus des bonnes propriétés électriques des phases MAX, certaines phases montrent le comportement d'un supraconducteur,  $T_c = 7.8$  K

pour le Nb<sub>2</sub>SnC [19, 20,21]. La contribution des méthodes de calculs ab-initio, dans la caractérisation des phases MAX est importante, la structure de bande calculée pour les phases MAX montre le comportement d'un conducteur, aucun gap d'énergie au niveau de Fermi n'est observé. La conduction est généralement assurée par les électrons *d* du métal de transition [22, 23].

### I. 3.2. Propriétés thermiques

Les phases MAX sont de très bons conducteurs de la chaleur. La conductivité thermique est écrite sous la forme [5,25] :  $K_{th} = K_e + K_{ph}$  (I-2)

$K_e$ : La contribution des électrons à la conductivité thermique.

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

En se basant sur le type de porteurs de l'énergie, on tire les résultats suivants [16, 24, 25]

\* Pour les phases avec A différent de l'Aluminium on a :  $K_{ph} \ll K_e$ .

Dans le cas contraire où le composé contient l'Aluminium, la contribution des phonons est très importante.

\* L'augmentation du numéro atomique de l'élément A supprime la conductivité des phonons.

\* Pour les solutions solides des phases MAX ; la contribution des phonons est totalement supprimée, il apparaît que  $K_{ph}$  est très sensible à la qualité du cristal (la présence des défauts).

### I. 3.3. Stabilité des phases MAX à haute température

Les phases MAX ne fondent pas, mais se décomposent à haute température. La décomposition produit le carbure ou le nitrure du métal de transition et l'élément du groupe A, selon la réaction suivante [15] :  $M_{n+1}AX_n \Rightarrow M_{n+1}X_n + A$  (I-3).

Le coefficient de dilatation thermique des phases MAX est un peu plus fort que celui des binaires MX correspondants. La résistance aux chocs thermiques est un facteur très important dans les propriétés thermiques, ce facteur peut-être défini comme le gradient de la température que peut subir la céramique sans que les propriétés mécaniques n'en soient affectées [15]. Du à la fragilité et la faible conductivité thermique, la majorité des

céramiques sont sensibles aux chocs thermiques. Les phases MAX, bien que fragiles, se distinguent par une très grande résistance aux chocs thermiques, le  $Ti_3SiC_2$  peut supporter des chocs thermiques depuis  $1\ 400\ C^0$  jusqu'à la température ambiante. La température de décomposition des phases MAX varie de  $850\ C^0$  pour  $Cr_2GaN$  à  $2300\ C^0$  pour  $Ti_3SiC_2$  [15]. Les phases MAX sont tout à fait stables, les liaisons de l'élément A sont les plus faibles et ceux qui se décomposent les premiers [20].

### I. 3.4. Résistance à l'oxydation

Une résistance à l'oxydation est nécessaire pour un matériau susceptible d'être utilisé à l'air libre à haute température. Les matériaux les plus résistants à l'oxydation sont les oxydes, mais ils présentent le désavantage d'être sensibles aux chocs thermiques. La résistance d'un matériau à l'oxydation dépend de sa capacité de créer en surface une couche protectrice d'oxyde imperméable [24,25]. Au dessus de  $1200\ C^0$ , le meilleur oxyde connu est le  $SiO_2$ . La résistance à l'oxydation pour le  $Ti_2AlC$  est la plus forte parmi les autres phases synthétisées à nos jours [10,25,27,28], ce composé forme une couche protectrice d'alumine,  $Al_2O_3$ , adhérente et résistante jusqu'à des températures de  $1400\ C^0$  [25].

### 1.4. Les propriétés élastiques et mécaniques

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  $\mu_{RT}$  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 ( $\approx 0,3$ ) et plus en accord avec celle du composé stœchiométrique TiC ( $\approx 0.19$ ). 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 [29].

Elastiquement,  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3AlC_2$  et  $Ti_4AlN_{2.9}$  sont des matériaux dont les rigidités sont comparables (et ce même à haute température) à celle du molybdène, un métal renommé pour sa rigidité et ces excellentes propriétés à haute température, mais non pour sa densité ( $10.2 \text{ g/cm}^3$  contre environ  $4.5 \text{ g/cm}^3$  pour les phases MAX) ni pour sa facilité d'usinage. Bien que les températures de Debye des phases MAX soient relativement élevées et comparables à celles des céramiques plutôt qu'à celles des métaux, ce sont néanmoins des céramiques usinables à température ambiante ainsi que montré sur la Figure (I.7).

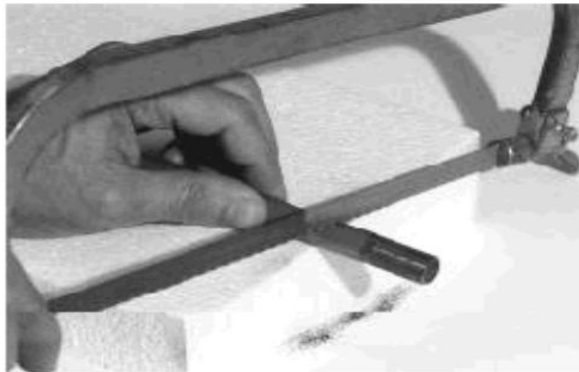
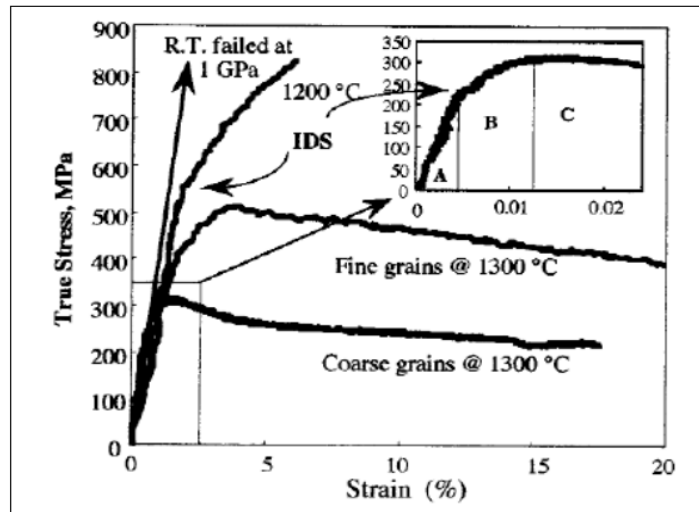


Figure I.7 : une céramique usinable ( $Ti_3SiC_2$ ) [29]

Cette caractéristique hors du commun constitue ce qui les rend très attractives pour les applications. La majorité des études a été effectuée sur le composé  $Ti_3SiC_2$ , comme la plupart des céramiques, les propriétés mécaniques des phases MAX dépendent de la taille des grains. Les courbes déformation-contrainte des composés  $Ti_3SiC_2$  montrent qu'à température ambiante et pour une vitesse de déformation de  $5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , la rupture est fragile. La contrainte à la rupture est fonction de la taille des grains : pour les microstructures à petits grains elle a lieu à 1 GPa, et pour celles à gros grains à environ 700 MPa [29]. A  $1300 \text{ C}^0$ , la réponse déformation-contrainte en compression, présente trois étapes, voir( Figure. I.8), dénotées respectivement A : un régime élastique, B : l'étape de déformation inélastique et C : un adoucissement avant rupture. Les allongements à la rupture dépendent de la température mais aussi de la vitesse de

déformation. Les déformations plastiques dans les phases MAX se font majoritairement, par glissement dans les plans de base. Ce mécanisme de déformation « Kink band » est couramment rencontré sous l'effet d'une contrainte de compression dans les métaux hexagonaux ou les alliages ayant un rapport  $c/a > 1.73$ . Il n'est donc pas surprenant que les phases MAX, dont le rapport  $c/a$  est bien supérieur à cette valeur, se déforment suivant ce mécanisme [15, 16, 24] .



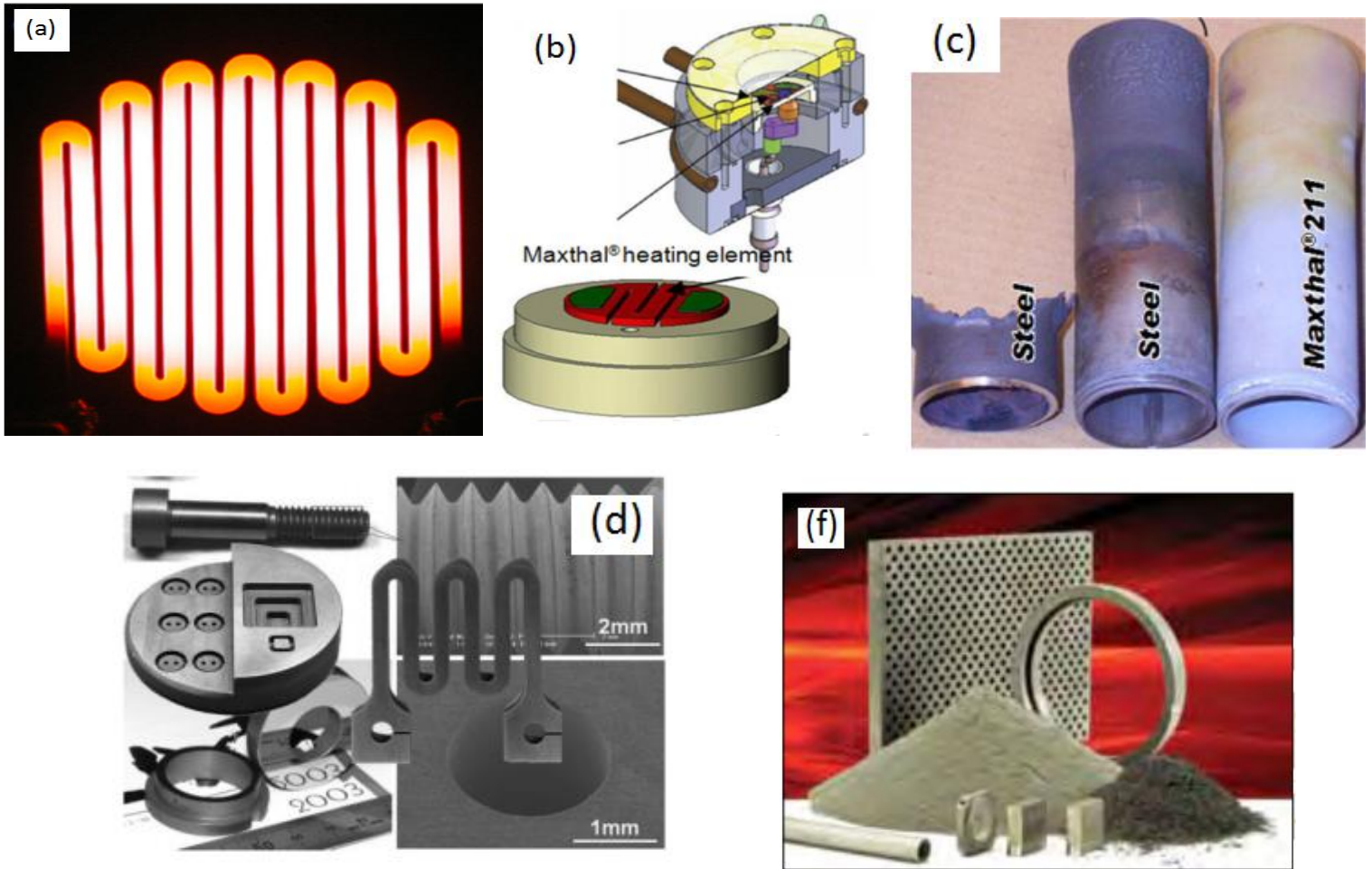
**Figure (I.8)** : Déformation contrainte pour le  $Ti_3SiC_2$  à 1300 °C, extraite de [10,15,28].

La dureté des phases MAX est faible et plutôt anisotrope par rapport à la dureté des binaires MX. La dureté des phases MAX synthétisées jusqu'à présent est généralement comprise entre 1.4 et 8 GPa. La valeur la plus élevée de 8 GPa est observée pour  $Ti_2SC$  [24]. Dans les phases MAX il est difficile de fissurer le matériau par indentation, en effet ces phases ont la capacité de confiner les défauts créés à une petite région autour de l'empreinte. Par microscopie à balayage il semblerait que ce phénomène d'absorption de l'énergie serait dû à une microfissuration diffuse, une fracture lamellaire, un déchaussement de grains et un flambage de grains individuels [24].

### I.5. Domaines d'applications

Donnant de bonnes propriétés mécaniques à haute température les phases MAX trouvent leurs applications comme des composés utilisés à haute température [15, 24]:

- 
- \* Composites pour des applications structurales. exemple (poudres de  $Ti_3SiC_2$  et  $Ti_2AlC$ ; utilisées pour faire d'autres céramiques structurales et à haute température [30].
  - \* Les phases MAX sont facilement usinées à des tolérances très élevées, ce qui devrait rendre le coût des pièces finales compétitif par rapport à d'autres céramiques structurales
  - \* Remplacer les céramiques traditionnelles, les phases MAX se caractérisent par leurs simples usinabilités à la matière finale.
  - \* Mobilier de fours, se basant sur leurs résistances à l'oxydation, usinabilité, résistance excellente aux chocs thermique.
  - \* Couches protectrices sur différents composants.
  - \* Exploitant leur conductivité thermique, les phases MAX peuvent être utilisées comme des composantes d'échange thermique (refroidissement).
  - \* Applications dans les parties tournantes. La Fig. I.9, présente quelques composantes fabriquées à partir des phases MAX commercialisée sous le nom Maxthal:[24]
    - (a) et (b): Elément de chauffage.
    - (c) : Bruleurs à gaz, comparaison entre une composante de phase MAX et une autre d'acier après une année d'utilisation.
    - (d) : Echantillon de  $Ti_3SiC_2$  usiné aux géométries différentes.
    - (f) fabrication des poudres et des pièces en  $Ti_3SiC_2$  et  $Ti_2AlC$  [30]



**Figure (I.9)** : Echantillons de phases MAX, et leurs prospectives applications à haute température [20].

---

---

**Références**

- [1] G. Hug , E. Fries, volume 65, 113104, Phys. Rev B 65.113104,(2002).
- [2] J. Wang and Y. Zhou , Phys Rev B 69, 214111 (2004)
- [3] J. J. Nick, K. K. Schweitzer and P. Luxenberg, “Gasphasenabscheidung im Systeme Ti-C-Si”J. Less Common Metals, 26, 283 (1972).
- [4] R.Pampuch , J. Lis , J. Piekarczyk and L. Stobierski, J. Mater. Synth. Process., 1, 93 (1993).
- [5] Elaboration et caractérisation structurale de films minces et revêtements de  $Ti_2AlN$ . Vincent dolique (2007).
- [6] M.W Barsoum, T. El-Raghy ,American Scientist, (2001) ,JSTOR
- [7] J. P. Palmquist, S. Li, P. O. A. Persson , J. Emmerlich, Phy.Rev. B 70, 165401(2004).
- [8] M.W .Barsoum ,Progress in Solid State Chemistry, 2000 - Elsevier
- [9] Comportement tribologique d’une phase MAX: Transition et effets d’échelle sur différents  $Ti_3SiC_2$
- [10] T .El.Raghy, M.W Barsoum , J. Amer. Cer. Soc. 82(10): 2849 ; 2854 (1999).
- [11] E. Pickering, W.J. Lackey, and S. Crain. CVD of  $Ti_3SiC_2$ . chem. Vap. Deposition, 6 (6) :289295, 2000.
- [12] C. Racault , F. Langlais, R. Naslain, J. Mater. Sci., 29 :3941, 1994.
- [13] J.P. Palmquist,U. Jansson,T. Seppänen ,Applied Physics Letters, 81(5) :835, 2002
- [14] J.M. Molina-Aldareguia, J. Emmerlich, J.P. Palmquist, U. Jansson, and L. Hultman. Scripta Materialia, 49 :155160, 2003.
- [15] M. W. Barsoum, *Prog. Solid St. Chem.* 2000, 28, 201
- [16] M.W. Barsoum, Physical Properties of the MAX Phases. Encyclopaedia of Materials: Science and Technology, Elsevier, Amsterdam, 2006, pp 1-11.
- [17] B. S. Mitchell, ‘An introduction to materials engineering and science for chemical materials engineers’, 2004. John Wiley & Sons, New Jersey.
- [18] T. Scabarozzi, A. Ganguly, J. D. Hettinger, S. E. Lofland, S. Amini, P. Finkel, 2008, J .Appl .Phys, 104, 73713.

- 
- [19] A. D. Bortolozzo, O. H. Sant'Anna, M. S. da Luz, C. A. M. dos Santos, A. S. Pereira, K.S. Trentin, A. J. S. Machado, 2006, *Solid State Commun*, 139, 57.
- [20] A.J.D.A.S. Machado, C.A.M. dos. Santos , *Materials superconductores modernos*, 2012
- [21] X. Fan , X. Yin, Microstructure and properties of carbon fiber reinforced SiC matrix composites containing  $Ti_3SiC_2$ , *Advanced Engineering Materials*, 2014, 16, No. 6
- [22] J. Y. Wang, Y. C. Zhou, 2009, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 39, 415.
- [23] G. Hug, *Phys. Rev. B*. 74, 2006, 184113.
- [24] Z. M. Sun, *Intern. Mat. Rev.*2011, 56.143.
- [25] N. Haddad, Thèse de Doctorat : Etude des propriétés diélectriques des phases  $M_{n+1}AX_n$  par spectroscopie de pertes d'énergies des électrons. Soutenue le : 12/02/2009. Université Paris-SUD, et ces références.
- [26] V. D. Jovic, B. M. Jovic, S. Gupta, T. El-Raghy,
- [27] M.W. Barsoum. 2006. *Corrosion Science* 48.4274.
- [28] N.F. Gao, Y. Miyamoto, and D.Zhang, " Dense  $Ti_3SiC_2$  prepared by reactive hip " *journal of Materials Science* ,34 :4385; 4392 ,(1999).
- [29] [theses.univ-poitiers.fr/43462/2014-Alkazaz-Malaz-These](http://theses.univ-poitiers.fr/43462/2014-Alkazaz-Malaz-These)
- [30] M.Radovic, M.W.Barsoum - *American Ceramics Society Bulletin*, 2013 .

# *Chapitre II : Cadre général de DFT*

## Chapitre : II

### II-Equation de schrodinger à un électron

#### II-1.Hamiltonien exact du cristal

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

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

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

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

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

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

#### II-1.1. Approximation de Born Oppenheimer

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [21], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_n$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux- noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

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

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

### II-1.2.Approximation des électrons libres (Hartree)

L'approximation de Hartree [6] consiste à chercher les fonctions propres de  $H$  sous la forme approchée :

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

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

- La répulsion coulombienne totale  $V_{ee}$  du système électronique est sur estimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte. Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock » [6] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle:

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

Le calcul variationnelle montre que chaque fonction d'onde  $\psi_i(r)$  doit pour rendre minimale l'énergie moyenne  $\langle H \rangle$  être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule. Dans la suite du texte, nous utiliserons les unités atomique  $\hbar^2 = 2m = e^2/2 = 1$  avec la correspondance 1 u.a. de longueur = 0.529177 Å<sup>0</sup> et 1 Ry = 13.605814 eV.

$$[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)]\Psi_i = E_i\Psi_i(r) \quad (\text{II-6})$$

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

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

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

Avec, pour densité électronique au point  $r'$

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

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

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

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [7-8], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [8-9] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [10] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [11-12] applicables à une plus grande variété de matériaux. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [13] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

## II-2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

### II-2.1. Introduction

Après la formulation de la mécanique quantique, *Thomas* (1926) et *Fermi* (1928) a introduit l'idée d'écrire l'énergie totale d'un système comme une fonctionnelle de la densité totale des électrons. Cette idée a été suivie par un travail purement théorique du à *Hohenberg* et *Kohn* (1964) [1], qui ont donné la formulation d'une nouvelle théorie qui s'appelle ; la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*) [2,3]. Après cette formulation, les physiciens se sont motivés pour chercher des nouvelles approches de calcul des structures électroniques (*Kohn* et *Sham* ; 1965). *Slater* [4] (1951) a développé une approche connue sous le nom de la méthode  $X\alpha$ . Cette méthode est utilisée dans l'approximation de *Hartree-Fock* [5,6]. La méthode  $X\alpha$  est généralement prise comme une forme simplifiée de la *DFT*. Contrairement à la théorie de *Hartree-Fock* qui se base sur une description des électrons individuels interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système, la *DFT* est basée sur la considération du système à "tout électrons".

Dans la *DFT*, l'énergie totale est décomposée en trois contributions : l'énergie cinétique, l'énergie du Coulomb due aux interactions électrostatiques entre toutes les particules chargées du système, et le terme d'échange et de corrélation due aux interactions à plusieurs électrons. Cette décomposition est formellement exacte, mais l'expression du terme d'échange et de corrélation est inconnue. Dans cette théorie, la densité totale des électrons est considérée comme étant la somme des densités électroniques construites à partir des fonctions d'onde d'un électron (*LDA*) [14,15] Ces fonctions d'onde d'un électron sont similaires à celles de la théorie de *Hartree-Fock*. La *DFT* a été successivement étendue pour les systèmes ouverts et les solides magnétiques. Dans ce cas, l'énergie d'échange et de corrélation ne dépend pas seulement de la densité locale d'électron, mais aussi de la densité locale du spin. Cette généralisation de la *LDA*, est nommée l'approximation de la densité locale du spin (*LSDA*) [16]. En réalité, l'application de l'approche de *Hartree-Fock* et l'approximation de la densité locale du spin dépend du type d'interaction entre les particules du système. Si ces interactions ont

une dimension plus grande que la distance inter atomique, l'approche qui donne des bons résultats, c'est celle de *Hartree-Fock*, et qui décrit les interactions d'échange et de corrélation par des orbitales moléculaires (*MO*), ces orbitales sont larges et étendues au-delà de la distance inter atomique. Mais, si ces interactions sont de nature à courte portée, par rapport à la distance inter atomique, l'approximation de la densité locale est appropriée, parce que les orbitales moléculaires convergent très légèrement. Plusieurs travaux effectués en utilisant la *LDA* [17,18] ont montrés que cette approche donne des bons résultats et fournies de meilleures informations sur les propriétés structurales des métaux, des composés de métaux de transition et des molécules

## II-2. 2. L'évolution de la fonctionnelle de densité.

L'avantage du développement de la *DFT* [2,3] consiste dans le calcul des structures des bandes énergétiques pour les solides, qui ont une vaste application dans la technologie moderne actuelle. Dans les années soixante (1960) [19], quand la chimie quantique commence par des études systématique de *Hartree-Fock* sur les petites molécules [20], le calcul de structure des bandes a été possible seulement pour les systèmes simples, tels que pour le Cuivre où le Silicium qui contiennent seulement quelques atomes par maille élémentaire. La physique de l'état solide a pour but la compréhension des comportements électronique (conduction, résistivité,...), des types de liaison, et la prédiction des excitations électronique (le gap et les spectres photo excitation,...etc.). Pour une structure cristalline donnée, le potentiel cristallin est construit à partir des densités atomiques superposées. Les bandes d'énergie sont évaluées pour des points spéciaux dans l'espace des phases sans perfectionner la densité d'électron à travers la procédure self-consistence. La forme du potentiel cristallin est simplifier dans l'approximation *muffin-tin* qui a été développée par Slater (1937) [21], a un potentiel a symétrie sphérique autour des atomes et un potentiel constant entre les sphères atomiques. En 1970, la *DFT* devient une méthode très large en base, dans les calculs des structures de bandes d'énergie. Telles que la méthode des ondes planes augmentés (*APW*) (Slater, 1937) [22] et la méthode de *Korringa-Kohn-Rostoker* (*KKR*) (Korringa, 1947; Kohn et Rostoker, 1954) [23,24]. Qui sont très ennuyeux autant que le système d'équation est résolu dans chaque étape

itérative de la procédure self-consistence non linéaire (*les éléments de matrice dépendent de l'énergie*). L'étape majeure dans le développement de ces techniques est l'introduction des méthodes linéaires telle que la méthode linéaire des ondes planes augmentés (*LAPW*) [25,26] [Koelling et Arbmman, 1975 ; Andersen, 1975] et la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (*LMTO*) [26] [Andersen, 1975]. En 1980, les chimistes ont développé une seconde forme analytique dans la théorie de *Hartree-Fock* pour but d'investir des propriétés structurales et vibrationnelles des molécules. Alors que, les physiciens ont développé des méthodes self-consistentes à tout électron. Parmi elles, la méthode linéaire des ondes planes augmentés avec un potentiel total (*FP-LAPW*) [20] c'est cette méthode qui va être utilisée.

La physique de la matière condensée a pour objectif d'expliquer les propriétés électronique des systèmes d'électrons en interaction et cela en se basant sur la mécanique quantique. Cependant à cause du nombre très élevé des interactions, la résolution de l'équation de Schrödinger devient une tâche très difficile même impossible. Pour cela les techniques et les approximations faites par Dirac (1929), dont le but est de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules. Le développement de la *DFT-LDA* a été mis en évidence pour résoudre ce type de problèmes et pour résoudre ainsi les systèmes à plusieurs atomes par cellule unitaire.

### II-3. La formulation de la DFT.

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2,3] et de LDA [14,15] est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [1]. L'hamiltonien d'un système de  $N$  électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe  $V_{ext}$  est donné par :

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

Premièrement, Hohenberg et Kohn [1]. ont montré que le potentiel extérieur est rigoureusement représenté par une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité électronique  $\rho(r)$ , donc la fonctionnelle de l'énergie s'exprime en fonction de  $\rho(r)$

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

$$F_{HK}[\rho] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle$$

Soit, en tenant compte de l'approximation de Hartree

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

$G[\rho]$  est une fonctionnelle qu'on définira par la suite. Elle représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique  $F[\rho]$  et  $G[\rho]$  sont valables quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn [1] montrent que la densité vraie de l'état fondamental est la densité qui minimise  $F[\rho]$ . Par conséquent, si la fonctionnelle universelle  $F[\rho] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle$  est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser ce principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de  $F[\rho]$ . Il est utile de noter que ce théorème s'applique également en l'absence d'interaction entre les électrons.

$$H_S = T + V = \sum_i^N (-\nabla^2) + \sum_I^N V_S(r_I) \quad (\text{II-12})$$

Donc, l'équation de Schrödinger est :

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

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

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

Kohn et Sham [2] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des

particules libres, et ont utilisé la propriété variationnel pour obtenir une description de la détermination de l'énergie de l'état fondamental et de la densité donnant la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$  Par suite,  $G[\rho]$  est de la forme :

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

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

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

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

#### II-4. L'approximation de la densité locale (LDA)

Plusieurs procédures conventionnelles appliquées dans le calcul de l'énergie des bandes des solides sont basées sur *DFT* et la *LDA*

L'approximation de la densité locale (LDA) consiste à écrire

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

ce qui est exact si les densités varient lentement. Le terme d'échange et de corrélation  $\varepsilon_{xc}$  est approché par une fonction locale de la densité qui reproduit habituellement l'énergie connue du gaz électronique dont la distribution est supposé uniforme.

L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de Zunger et Freeman [27], ainsi que ceux de Moruzzi et al. [28]. Il existe à présent

d'excellents ouvrages sur le sujet (Lundqvist et March [29], Callaway et March [30], Dreizler et Provincia [31], Parr et Yang [32]).

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

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

La recherche de la valeur minimale de la densité conduit aux équations de Kohn-Sham (KS) [2].

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

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

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

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

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

et où  $\mu_{xc}$  est la partie d'échange et de corrélation du potentiel chimique dans un gaz d'électrons libres de densité  $\rho(r)$ . Les estimations les plus utilisées de  $\varepsilon_{xc}$  et  $\mu_{xc}$  ont été données par Hedin et Lundqvist [33]

.L'interaction répulsive entre les électrons du métal crée autour de chacun d'eux un trou de corrélation dans la distribution de charge électronique. L'électron et son trou forment une quasi-particule indépendante qui peut être traitée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il existe plusieurs approximations de cette théorie, qui traitent l'effet de corrélation et d'échange entre les électrons par un potentiel local  $V_{ex}(\rho(r))$  dépendant de la densité de charge électronique totale au point considéré. Les

potentiels utilisés par Slater [4], Gaspar [34] et Kohn & Sham [2] ont donné naissance à ce qu'on appelle l'approximation  $X_\alpha$

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

où  $\alpha$  est une constante ajustable, qui vaut 1 pour le potentiel de Slater et 2/3 pour le potentiel de Kohn-Sham. Pour la plupart des métaux, les valeurs de  $\alpha$  donnant des résultats compatibles avec les mesures expérimentales sont comprises dans l'intervalle [2/3, 1]. Plus récemment, à partir de l'étude du gaz d'électrons en interaction, Hedin et Lundqvist [33] ont obtenu un potentiel d'échange et de corrélation où  $3\alpha/2$  est remplacé par une fonction  $\beta$  de la densité  $\rho(r)$  sans paramètre ajustable :

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

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

$$\text{Et } \beta(r_s) = 1 + BX \log(1 + \frac{1}{X})$$

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

Ce potentiel a été par la suite étendu au cas des métaux magnétiques par von Barth et Hedin [35] puis par Moruzzi [36].

Dans le cas des systèmes polarisés, la densité de charge est décomposée en deux parties, la densité du spin haut  $\rho \uparrow (r)$  et du spin bas  $\rho \downarrow (r)$ . Donc, l'énergie d'échange et de corrélation est donnée comme étant une fonctionnelle de deux densités du spin d'électron, c'est l'approximation de la densité locale du spin (LSDA) [14,15]:

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

Il existe plusieurs formes pour le terme  $\varepsilon_{XC}^{unif}(\rho)$  dans la littérature, on cite par exemple, la forme donnée par *Hedin-lindqvist* (1972) [33] ; *Moruzzi, Janak, et William* (1978) [42] , où celle de *Ceperly et Alder* [43].

#### II-4-1 L'approximation de Ceperly et Alder

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

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

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

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

1- Pour  $r_s < 1$

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

2- Pour  $r_s \geq 1$

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

#### II-4-2. L'approximation de Hedin et Lundqvist :

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

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

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

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

Donc, le potentiel d'échange devient :

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

L'énergie de corrélation prend la forme suivante :

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

Où  $c=0.045$  et  $x = \frac{r_s}{21}$

Le potentiel de corrélation est donné par :

$$V_C(r_s) = \varepsilon_C(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_C(r_s)}{dr_s} = \frac{-ce^2}{2} \log(1+1/x) \quad (\text{II-33})$$

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

### II-5. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [37,38]. Dans cette approximation, une Expression similaire à l'équation (II-21) est utilisée, mais avec  $\varepsilon_{XC}[\rho]$  remplacé par une fonction locale de la densité et de la grandeur de son gradient  $\varepsilon_{XC}(\rho, |\nabla\rho|)$ ,

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

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

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

## II-6. Les caractéristiques de la DFT

### II-6.1. Généralité

Dans les solides, le théorème de *Bloch* facilite les calculs de la *DFT*, car la densité de charge a la même périodicité que le réseau, ainsi que l'hamiltonien de Kohn et Sham pour une seule particule. Les orbitales de *K.S* avec différents moments de Bloch sont couplées indirectement par la densité, qui dépend du potentiel. Dans les calculs basés sur la *DFT*, les équations de K-S d'une seule particule peuvent être résolues séparément sur un ensemble de points dans la zone de Brillouin, et les orbitales qui en résultent sont utilisées dans la construction de la densité de charge.

La *DFT* a été appliquée sur tous les éléments du tableau périodique, y compris les éléments lourds qui ont un effet relativiste très important tels que les métaux de transition, les terres rares, et les actinides. Cette approche peut être utilisée aussi pour l'étude des matériaux avec différentes liaisons, métallique, covalente, et ionique. En plus, avec l'introduction des corrections par l'ajout du gradient dans le calcul de terme d'échange et de corrélation, même les faibles interactions tel que les liaisons d'hydrogène peuvent raisonnablement bien être décrites. Les premiers résultats obtenus par cette approche sont : la densité d'électron, l'énergie et la fonction d'onde d'une particule, et l'énergie totale, ainsi que les autres propriétés (électroniques, optiques, et magnétiques, les moments dipolaires, la polarisabilité, et les moments magnétiques...etc.).

### II-6.2. Domaine d'application :

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

### II-6-3. Exactitude :

Pour les solides, les molécules, et les surfaces, les distances inter atomique d'équilibre sont prédits avec précision dans le calcul de la *DFT* avec 0.02% par rapport aux données expérimentales, ainsi que les angles des liaisons calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. Les résultats obtenus par cette méthode sont comparable à ceux trouvés par les autres méthodes de la mécanique quantique qui sont corrélées et très sophistiquées tel que la théorie du Cluster couplé (*coupled cluster theory*) ; par exemple, les fréquences vibrationnelles sont prédits avec une exactitude de l'ordre de  $10^{-5}$   $\text{cm}^{-1}$ ). Jusqu'à présent, il y'a aucune théorie qui nous permet une amélioration systématiques de la précision des résultats obtenus par la *DFT*, ceci est une différence conceptuelle majeur en comparaison avec les méthodes de la théorie de *Hartree-Fock* où il y'a une technique qui contrôle cette précision. Les calculs de la *DFT* entraînent des intégrations numériques en addition à l'évolution des expressions analytiques. Ces intégrations numériques introduisent une difficulté numérique dans la géométrie d'optimisation des molécules hautement flexible. Ainsi, la précision numérique des calculs de *Hartree-Fock* est limitée par la précision des machines (typiquement 14 décimales) tandis que la précision des calculs de la *DFT* est gouvernée par la résolution de la grille.

### II-7. La solution de l'équation de Kohn et Sham d'une seule particule

Les méthodes de calcul des structure des bandes basées sur la *DFT* sont classifiées selon les représentations utilisées pour la densité, le potentiel, et les orbitales de *Kohn et Sham*. Le choix de la représentation est fait pour réduire le temps de calcul, minimiser les efforts, et atteindre une exactitude suffisante. Ceci a conduit à l'utilisation d'une large gamme de techniques avec différentes bases, comme le pseudo potentiel ab-initio (*APW*) [38,39], la méthode linéaire des ondes plane augmentés (*LAPW*) [39], la méthode linéaire de (*LKKR*) [40,41], et plusieurs autres méthodes. Dans la méthode du pseudo potentiel ab-initio et la méthode *LAPW*, les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrites sous la forme :

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

Où  $\phi_\alpha(r)$  sont les fonctions de base et  $C_{i\alpha}$  sont les coefficients associés. Après le choix de la base, ces coefficients sont les seules variables dans le problème (on note que la densité dépend seulement des orbitales de *Kohn et Sham*) et l'énergie totale dans la *DFT* est variationnelle. La solution consiste à déterminer les  $C_{i\alpha}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Pour éliminer la fonctionnelle inconnue  $T_s(\rho)$ , on utilise les valeurs propres de la particule unique :

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

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

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

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

### II-8. La self consistence dans les calculs de la DFT.

La puissance du théorème de *Hohenberg et Kohn* réside dans le fait que l'énergie est variationnelle. La vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie. La densité de charge est obtenue en utilisant l'équation (II-14) [37], et la densité de charge de la  $(i+1)^{\text{ième}}$  itérations a la forme suivante :

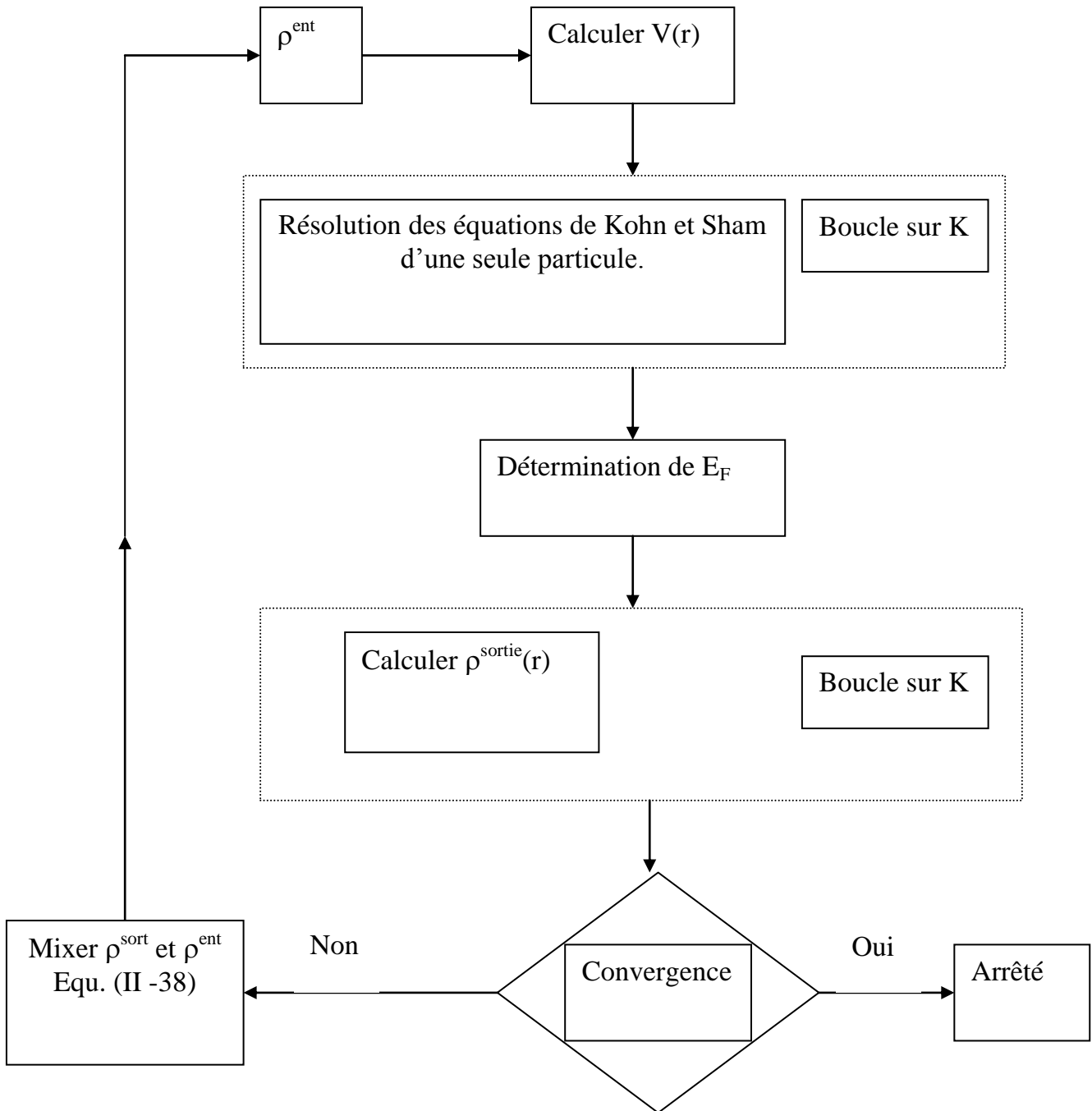
$$\rho_{ent}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{ent}^i + \alpha \rho_{sort}^i \quad (\text{II-38})$$

Où  $\alpha$  est le paramètre de mixage. Si  $\alpha$  est suffisamment petit les itérations convergent. Cependant, le rayon de convergence devient rapidement petit quand la dimension de la cellule unité augmente, particulièrement pour les systèmes métalliques. Plusieurs techniques de calcul ont été mises en évidence, parmi elles on trouve la méthode de *Broyden* (1965) [38] qui s'effectue selon le schéma de la figure (II-1). Ce processus

commence par une superposition des densités atomiques pour construire la densité cristalline initiale  $\rho^{\text{ent}}(\mathbf{r})$ , cette densité est utilisée par la suite pour calculer le potentiel  $V(\mathbf{r})$  qui est utilisé dans la résolution des équation de *Kohn* et *Sham* d'une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi. Après cette étape, une nouvelle densité de sortie doit être créée et testée suivant certaines conditions de convergence. Alors, si cette densité obéit à ces conditions on s'arrête, sinon on mixe les densités de sortie et d'entrée suivant l'équation (II-42) et le processus se répète jusqu'à la convergence de la densité ; c'est l'approximation du gradient généralisé (*GGA*) [37,38]

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

Donc, en gardant la même expression que la *LDA*, et on remplace le terme  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  par une fonction locale de la densité et de son gradient. Plusieurs calculs ont été effectués avec succès sur une variété de matériaux et pour plusieurs paramétrisations (*Perdew* et *Wang* (1992)[38] ; *Singh* et *Ashkenazi* (1992)[41] ; *Korling* et *Haglund* (1992)[34] ; *Perdew*, *Brouke*, et *Ernzerhof* (1996))[44]



**Figure II-1:** Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité [38]

**Références**

- [1] H. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964)
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, 1133 (1965)
- [3] R. M. Dreigh and E. K. U. Gross, Density functional Theory (Springer. Verlap, Berlin. 1991) ; R. G. Parr and W. Yang, Density Functional Theory of atoms and molecules (Oxford, New York, 1989)
- [4] J. C. Slater, Phys. Rev. **81**, 385 (1951)
- [5] R. Doversi, C. Pasami, F. Ricca, C. Roelti, and V. R. Samder, Phys. Rev. B **30**, 972 (1984).
- [6] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928).
- [7] F. Bloch, Z. Phys. **52**, 555(1928).
- [8] J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. **8**(1965).
- [9] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [10] J.C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [11] J. Korrynga, Physica **13**, 392 (1947)
- [12] F. S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. **124**, 1786 (1961).
- [13] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [14] G. Ortiz, Phys. Rev. B**45**, 11328 (1992)
- [15] C. Bowen, G. Supiyama, and B. J. Alder, Phys. Rev. B **50**, 14838 (1994) ; S. Moroni, D. M. Ceperley, and G. Senatore, Phys. Rev. Lett. , 689 (1995).
- [16] G. Ortiz, Phys. Rev. B **45**, 11328 (1992)
- [17] E. I. Proynor, E. Pwiz, A. Vela, and D.R. Salahud. Int. J. Quantum Chem. S **29**, 61 (1995).
- [18] V. Ozolin and M. Körling. Phys. Rev. B **48** ; 18304 (1993)
- [19] C. Filippi, D. J. Singh, and C. Umrigar, Phys. Rev. B **10**, 14947 (1994)
- [20] Hartree and Molecule
- [21] J. C. Slater Phys. Rev. **51**, 846 (1937)

- 
- [22] L. F. Matheiss, J. H. Wood, and A.C Switendick, *A procedure for calculating electron energy bands using the symmetrized augmented plane wave in methods in computational physics*, vol **8**, academic press, New york,**63** ,1968,
- [23] Korringa.J, on the calculation of a Bloch wave in a metal, *physica*, **13**, 392, 1947
- [24] Kohn W. and Rostoker, N. Solution of the Schrödinger equation in periodic lattice with an application to mettalic lithium, *Phys. Rev.* **94**,1111,1954.
- [25] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys.* **F5**. 2041 (1975)
- [26] O.K. Andersen, *Phys. Rev.***B12**, 3060
- [27] A. Zunger and A. J. Freeman, *Phys. Rev.* **B15**, 5049 (1977)
- [28] Moruzziet al *physics*, vol **8**, academic press, New york,**63** ,1968,
- [29] S. Lundqvist, and N. H. March, « Theory of the inhomogenous electron gas », Plenum, New York, (1983).
- [30] J. Callaway and N. H. March, *Solid State Physics*, **38**, 135 (1984).
- [31] R.M. Dreizler and J. Provincia, « density functional methods in physics », Plenum, New York, (1985).
- [32] R. G. Parr and W. Yang, « Density functional theory of atoms and molecules », Oxford University Press, New York, (1989).
- [33] L. Hedin and B. I. Lundqvist, *J. Phys.* **C 4**, 2064 (1971).
- [34] R. Gaspar, *Acta Phys. Hung.* **3**, 263 (1954).
- [35] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, *Calculated Electronic properties of metals* (Pergamon, New York) (1978)
- [36] U. Von Barth and L. Hedin, *J. Phys.* **C 5**, 1629 (1972)
- [37] J.I. Perdew, in *elctronic structure of solids 91*, edited by P. Zeische and H. Eschrig (Academic Verlag, Berlin, 1991) p.11
- [38] C. G. Broyden. *Math. Comp*, 19, 577 (1965).
- [39] Langreth, D.C. and Mehl, M.J (1983) *Phys. Rev.* **B28**. 1809
- [40] Becke, A.D. (1988). *Phys. Rev.* **A38**, 3098
- [41] Singh, D.J and Ashkenazi.J. (1992) *Phys. Rev.* **B46**,11570

- [42] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, Calculated Electronic properties of metals (Pergamon, New York) (1978)
- [43] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett **45**, 566 (1980)
- [44] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett **77**, 3865 (1996)

*Chapitre III : La méthode  
des ondes planes  
linéairement  
augmentées*

### III. Introduction

Nous avons donc maintenant une approximation nous permettant de calculer l'énergie totale d'un système grâce à l'approche de Kohn et Sham de la DFT. Pour résoudre les équations de Kohn et Sham, on utilise le développement des fonctions d'onde sur une base d'ondes planes  $e^{i(k+G).r}$ .

La manière standard de choisir la base d'ondes planes est de considérer toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine limite dite, l'énergie de coupure.

#### III.1. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) :

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [2,3].

Ainsi La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « *Muffin tin* » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V ( r ) = \begin{cases} \sum_{\ell m} V_{\ell m} ( r ) Y_{\ell m} ( r ) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_{\kappa} V_{\kappa} e^{-i\kappa r} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad \text{(III-1)}$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « *full-potential* LAPW ». Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

#### III.2. La méthode APW :

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [3]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « *Muffin-Tin* » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R. Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés

comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde 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. III-1).

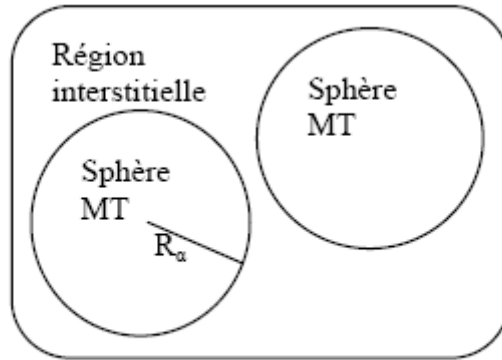


Figure III-1 : Potentiel « Muffin-Tin » [3]

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G \cdot e^{i(G+K) \cdot r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} A_{\ell m} U_\ell(r) Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-2})$$

Où  $R_\alpha$  représente le rayon de la sphère MT,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{\ell m}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{\ell m}$ .

La fonction  $U_\ell(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} rU_\ell(r) = 0 \quad (\text{III-3})$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_\ell$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (III-2) sont orthogonales à tout état propre du coeur. Cette orthogonalité disparaît en limite de la sphère [4] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{III-4})$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (III-4) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_\ell$  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  $\phi(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{\ell m}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons :

$$A_{\ell m} = \frac{4\pi i^\ell}{\Omega^{1/2} U_\ell(R_\alpha)} \sum_G C_G j_\ell(K + g|R_\alpha) Y_{\ell m}^*(G + G) \quad (\text{III-5})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{\ell m}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_\ell$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par  $G$

deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_\ell$ . En conséquence, l'énergie  $E_\ell$  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 liées à la fonction  $U_\ell(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (III-4). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_\ell$ , la valeur de  $U_\ell(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [5] et par Andersen [4]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_\ell(R_\alpha)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### III.3. Principe de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_\ell$  sont définies comme dans la méthode APW, équation (III-2) et la fonction  $\dot{U}_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r \dot{U}_\ell(r) = r U_\ell(r) \quad \text{(III-6)}$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G \cdot e^{i(G+K) \cdot r} & r \rangle R_\alpha \\ \sum_{\ell m} [A_{\ell m} U_\ell(r) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(r)] Y_{\ell m}(r) & r \langle R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-7})$$

Où les coefficients  $B_{\ell m}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_\ell$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{\ell m}$ . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si  $E_\ell$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction  $U_\ell$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_\ell$  et de l'énergie  $E_\ell$ .

$$U_\ell(E, r) = U_\ell(E_\ell, r) + (E - E_\ell) \dot{U}_\ell(E, r) + O((E - E_\ell)^2) \quad (\text{III-8})$$

Où  $O((E - E_\ell)^2)$  représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_\ell)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_\ell)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_\ell$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_\ell$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_\ell$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW.

Takeda et Kubler [6] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{l_i}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_{l_1}$  proche de  $E_{l_2}$ , tandis que pour  $N > 2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [7] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

### III.3.1. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ) :

Les fonctions  $U_\ell$  et  $\dot{U}_\ell$  sont orthogonales à n'importe quel état de coeur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de coeur avec le même  $\ell$ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-coeur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de coeur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_\ell$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_\ell$ .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitaux locaux. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_\ell$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_\ell$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $\ell$ .

### III.4. Construction des fonctions radiales :

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone Interstitielle, elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à

l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales  $U_\ell(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_\ell(r)$ .
- Les coefficients  $a_{lm}$  et  $b_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

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

#### III.4.1. Les fonctions radiales non relativistes :

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales  $U_\ell$  sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation  $E_\ell$ .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} rU_\ell(r) = 0 \quad \text{(III-9)}$$

Où  $V(r)$  est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour  $\ell = 0$ .

La condition aux limites  $rU_\ell(r) = 0$  ayant été appliquée, et la dérivée par rapport à l'énergie  $E_\ell$  est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r\dot{U}_\ell(r) = rU_\ell(r) \quad \text{(III-10)}$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_\ell^2(r) dr = 1 \quad \text{(III-11)}$$

$U_\ell$  est une solution homogène de l'équation inhomogène (III-9) de la forme

$$h_\ell \dot{U}_\ell - E \dot{U}_\ell = U_\ell$$

En utilisant la condition de normalisation (III-10), il apparaît immédiatement que la fonction  $U_\ell$  et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_\ell(r) \dot{U}_\ell(r) dr = 0 \quad \text{(III-12)}$$

La fonction  $\dot{U}_\ell$  est normalisée :

$$N_1 \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_\ell^2(r) dr \quad \text{(III-13)}$$

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

$$R_\alpha^2 [U'_\ell(R_\alpha) \dot{U}_\ell(R_\alpha) - U_\ell(R_\alpha) \dot{U}'_\ell(R_\alpha)] = 1 \quad \text{(III-14)}$$

Avec,

$$U'_\ell(E, r) \equiv \left( \frac{\partial U_\ell(E, r)}{\partial r} \right) \text{ et } \dot{U}_\ell(E, r) \equiv \left( \frac{\partial U_\ell(E, r)}{\partial E} \right)$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions  $U_\ell(r)$  et  $\dot{U}_\ell(r)$ .

Avec cette normalisation on peut développer  $U_\ell(r)$  sous la forme :

$$U_\ell(E + \delta) = U_\ell(E) + \delta \dot{U}_\ell(E) + \dots \quad \text{(III-15)}$$

Avec ce choix, la norme de  $\dot{U}_\ell(r)$ , soit  $\|\dot{U}_\ell\|$ , indique l'ordre de grandeur de l'énergie  $El$ .

En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen [4] quand :  $\|\dot{U}_\ell\| |E_1 - E| \leq 1$

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

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie  $E_l$  appartenant à chaque état.

- Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique)
- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivé de  $U_\ell(r)$

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées dans la suite.

La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, que par Goedecker [8].

#### II.4.2. Les fonctions radiales relativistes :

Les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FPLAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT, et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace des  $k$ .

La modification relativiste consiste à remplacer (III-9) et (III-10) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koellin et Harmon [9] (voir aussi Rosicky [10], Wood et Boring[11], Takeda [12], Macdonald et al [13]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac, avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement .

L'Hamiltonien de Dirac est donné par :

$$H_D = C\alpha.p + (\beta - 1)m.c^2 + V(r) \quad \text{(III-16)}$$

Avec les deux matrices  $\alpha$  et  $\beta$  :

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix}; \quad \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \text{(III-17)}$$

Si  $\psi$  sont les vecteurs propres de  $H_D$ , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions  $\Phi$  et  $\chi$  :

$$\psi = \begin{bmatrix} \Phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (\text{III-18})$$

$\Phi$  Est appelée la grande composante de la fonction d'onde et  $\chi$  la petite.

L'équation de Schrödinger conduit à :

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

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

A partir de ces deux équations, il vient

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

En utilisant l'approximation

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

Avec

$$p.V = V.p - i\hbar\nabla V \quad (\text{III-23})$$

$$(\sigma\nabla V)(\sigma.p) = (\sigma\nabla.p) + i\sigma[\nabla, p] \quad (\text{III-24})$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par  $\Phi$  :

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2m.c^2}\right)\frac{p^2}{2m} - V\right]\Phi - \frac{\hbar^2}{4m^2.c^2}(\nabla V\nabla\Phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2.c^2}(\sigma[\nabla V, p]\Phi) = \varepsilon\Phi \quad (\text{III-25})$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation (III.10) devient :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3.c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2.c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2.c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\vec{L}.\vec{s})\right]\Phi = \varepsilon\Phi \quad (\text{III-26})$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, le troisième et le quatrième proviennent respectivement de la correction de masse. Quant au

dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. A cause de ce dernier terme,  $\psi$  n'est plus une fonction propre du moment de spin.

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère MT devient :

$$\psi_{\kappa\infty} = \begin{bmatrix} g_{\kappa} \chi_{\kappa\infty} \\ -if_{\kappa} \sigma_r \chi_{\kappa\infty} \end{bmatrix} \quad (\text{III-27})$$

Et les fonctions  $f_{\kappa}$  et  $g_{\kappa}$  vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_{\kappa}}{dr} \equiv f'_{\kappa} = \frac{1}{c}(V-E)g_{\kappa} + \left(\frac{\kappa-1}{r}\right)f_{\kappa} \quad (\text{III-28})$$

$$\frac{dg_{\kappa}}{dr} \equiv g'_{\kappa} = -\frac{(\kappa+1)}{r}g_{\kappa} + 2Mc f_{\kappa} \quad (\text{III-29})$$

Où

$$M \equiv m + \frac{1}{2c^2}(E-V) \quad (\text{II-30})$$

$\kappa$ , est le numéro quantique relativiste donné par  $\ell$  et  $j$ ,  $\chi_{\kappa\infty}$  l'opérateur de spin,  $m$  et  $c$ , la masse et la vitesse de la lumière.

Le traitement des deux équations couplées (III-27) et (III-28) donne :

$$\left(\frac{-1}{2M}\right) \left[ g''_{\kappa} + \frac{2}{r}g'_{\kappa} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}g_{\kappa} \right] - \frac{V'g'_{\kappa}}{4M^4c^2} + Vg_{\kappa} - \frac{\kappa+1}{r} \frac{V'g'_{\kappa}}{4M^4c^2} = Eg_{\kappa} \quad (\text{III-31})$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de  $k$  ( $k=\ell$  ou  $k=-(\ell+1)$ ) est négligeable dans un premier temps et sera pris en compte par la suite. Ainsi, Koelling et Harmon [9] (voir aussi Rosicky [10], Wood et Boring [11], Takeda [12], Macdonald et al. [13]) ont aussi élaboré une technique pour résoudre ces équations avec un potentiel sphérique et une nouvelle fonction :

$$\phi_{\kappa} \equiv \frac{1}{2Mc} g'_{\kappa} \quad (\text{III-32})$$

Qui donne, compte tenu de l'équation (III-33)

$$f = \phi_\kappa + \frac{1}{2Mcr}(\kappa + 1)g_\kappa \quad (\text{III-33})$$

A partir de l'équation (III-30), en négligeant le dernier terme et en remplaçant  $g_\kappa$  par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\phi'_\ell = -\frac{2}{r} + \left[ \frac{\ell(\ell + 1)}{2Mcr^2} + \frac{1}{c}(V - E) \right] g_\ell \quad (\text{III-34})$$

Dans laquelle on a remplacé l'indice  $k$  par  $\ell$ . Les équations (III-31) et (III-32) forment un système d'équations couplées ; On peut le résoudre de la même façon que pour l'équation radiale standard de Dirac. L'équation (III-26) devient :

$$\psi_{k\infty} \cong \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_\ell \chi_{k\infty} \\ -i \left( -\phi'_\ell + \frac{(k+1)}{2Mcr} \right) \sigma_r \chi_{k\infty} \end{bmatrix} \quad (\text{III-35})$$

Et l'équation (III-34) écrite avec les nombres quantiques  $\ell$  et  $m$  :

$$\psi_{\ell ms} = \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_\ell Y_{\ell m} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left( -g'_\ell + \frac{1}{r} g_\ell \sigma.L \right) Y_{\ell m} \chi_s \end{bmatrix} \quad (\text{III-36})$$

Où  $\chi_s$  est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (III-32) et (III-33) Louks [14] définit les fonctions suivantes :

$$P_\ell = r g_\ell$$

$$\text{Et} \quad (\text{III-37})$$

$$Q_\ell = r c \phi'_\ell$$

Alors :

$$P'_1 = 2MQ_1 + \frac{1}{r}P_1 \quad (\text{III-38})$$

$$\dot{Q}_\ell = -\frac{1}{r}Q_\ell + \left[ \frac{\ell(\ell+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] P_\ell \quad (\text{III-39})$$

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

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[\ell(\ell+1) + 1 - (2Z/c)^2]^{1/2} - 1}{(2Z/c)} \quad (\text{III-40})$$

La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit :

$$\dot{P}_\ell = 2(\dot{M}Q_\ell + M\dot{Q}_\ell) + \frac{1}{r}\dot{P}_\ell \quad (\text{III-41})$$

$$\dot{Q}_\ell = -\frac{1}{r}\dot{Q}_\ell + \left[ \frac{\ell(\ell+1)}{2Mr^2} + (V - E_\ell) \right] \dot{P}_\ell - \left[ \frac{\ell(\ell+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_\ell \quad (\text{III-42})$$

On détermine les composantes  $g_\ell$  et  $f_\ell$  à partir des solutions de  $P_\ell$  et  $Q_\ell$ . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et de l'élément de matrice. Ainsi, la quantité  $U^2$  est remplacée dans l'équation (III-10) par  $g_\ell^2 + f_\ell^2$ . Cependant, à la surface de la sphère, la composante  $f_\ell$  disparaît et il ne reste plus que la composante  $g_\ell$  et sa dérivée.

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

$$\langle \ell \ m \ s | H | \ell' \ m' \ s' \rangle \quad (\text{III-43})$$

Où la matrice de recouvrement est :

$$\langle \ell \ m \ s | \ell' \ m' \ s' \rangle = \delta_u \left( 4\pi \delta_{mm'} \delta_{ss'} N_\ell - S_\ell \int d^2r \chi_s^+ Y_{\ell m}^* \sigma \cdot \mathbf{L} Y_{\ell' m'} \chi_{s'} \right) \quad (\text{III-44})$$

$$\text{Avec} \quad N_\ell \equiv \int dr r^2 \left\{ g_\ell^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[ g_\ell'^2 + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} g_\ell^2 \right] \right\} \quad (\text{III-45})$$

$$\text{Et} \quad S_\ell \equiv \int dr r^2 \left( \frac{1}{2Mc} \right)^2 \left( 2g_\ell g_\ell' + \frac{1}{r^2} g_\ell^2 \right) \quad (\text{III-46})$$

En résumé, le deuxième terme dans les équations (III-41) et (III-42) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à symétrie sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait dû utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin haut et spin bas).

### III.4.3. Détermination des coefficients $A_{\ell m}$ et $B_{\ell m}$ :

Les coefficients  $A_{\ell m}$  et  $B_{\ell m}$  sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de MT.

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

$$\phi(\mathbf{k}_n) \equiv \Omega^{-1/2} \exp(i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{III-47})$$

Avec  $\mathbf{k}_n \equiv \mathbf{k} + \mathbf{K}_n$

Et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères MT.

$$\phi(\mathbf{k}_n) = \sum [A_{\ell m} U_\ell(E_\ell) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(E_\ell)] Y_{\ell m}(r) \quad (\text{III-48})$$

Dans cette équation,  $\Omega$  est le volume de la cellule,  $\mathbf{k}$  le vecteur d'onde, et  $\mathbf{k}_n$  un vecteur du réseau réciproque. A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie  $E_\ell$  est constante, la méthode FP-LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre  $E_\ell$  suivant la valeur du moment angulaire.

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

$$\phi(\mathbf{k}_n, R_\alpha) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum i^\ell j_\ell(\mathbf{k}_n, R_\alpha) Y_{\ell m}^*(\mathbf{k}_n) Y_{\ell m}(R_\alpha) \quad (\text{III-49})$$

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

$$\begin{aligned} A_{\ell m}(\mathbf{k}_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell \cdot Y_{\ell m}^*(\mathbf{k}_n) a_\ell(\mathbf{k}_n) \\ a_\ell(\mathbf{k}_n) &= \frac{\dot{U}_\ell(d/dr) j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha) - (d\dot{U}_\ell/dr) j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_\ell/dr) \dot{U}_\ell - U_\ell (d\dot{U}_\ell/dr)]} \\ B_{\ell m}(\mathbf{k}_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell Y_{\ell m}(\mathbf{k}_n) b_\ell(\mathbf{k}_n) \\ b_\ell(\mathbf{k}_n) &= \frac{(dU_\ell/dr) j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha) - U_\ell(d/dr) j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_\ell/dr) \dot{U}_\ell - U_\ell (d\dot{U}_\ell/dr)]} \end{aligned} \quad (\text{III-50})$$

Et, compte tenu de l'équation (III-13), l'équation (III-49) devient :

$$\begin{aligned} A_{\ell m}(\mathbf{k}_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell \cdot Y_{\ell m}^*(\mathbf{k}_n) a_\ell(\mathbf{k}_n) \\ a_\ell(\mathbf{k}_n) &= [\dot{U}_\ell j'_\ell(n) - \dot{U}'_\ell(n)] \\ B_{\ell m}(\mathbf{k}_n) &= 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^\ell Y_{\ell m}(\mathbf{k}_n) b_\ell(\mathbf{k}_n) \\ b_\ell(\mathbf{k}_n) &= [U'_\ell j_\ell(n) - U_\ell j'_\ell(n)] \end{aligned} \quad (\text{III-51})$$

Où  $j_\ell(\mathbf{k}_n R_\alpha)$  est remplacé par  $i_\ell(n)$  .

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

### III.5. La solution de l'équation de Poisson

Le potentiel coulombien  $V_C(r)$ , est la somme du potentiel de Hartree et du potentiel nucléaire. Ce potentiel est déterminé par l'équation de poisson à partir de la densité de charge comme suit :

$$\Delta^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{III-52})$$

La résolution de cette équation se fait avec la méthode dite de la Pseudo-charge proposée par Hamann à Hamann [15] et Weinert [16] est basée sur deux observations.

1/- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.

2/- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi-pôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

L'intégration de l'équation de Poisson se fait dans l'espace réciproque et la densité de charge dans la région interstitielle est développée en série de Fourier.

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (\text{III-53})$$

Avec  $G$  : est le vecteur du réseau réciproque.

et les ondes planes  $e^{iGr}$  sont calculées à partir de la fonction de Bessel  $j_l$

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} R^{l+3} j_l(G.R) & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{R,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{III-54})$$

$$e^{iG.r} = 4\pi e^{iG.r_\alpha} \sum_l i^l j_l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{III-55})$$

où  $r$  est la coordonnée radiale,  $r_\alpha$ , la position de la sphère  $\alpha$  et  $R_\alpha$ , son rayon.

$$V_c(G) = 4\pi \frac{\rho(G)}{G^2} \quad (\text{III-56})$$

Le potentiel interstitiel  $V_{Pm}$  a été trouvé directement par intégration de (III-55)

$$V_{pw}(r) = \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(r) = \sum_{\nu} V_{\nu}^{pw}(\hat{r}) K_{\nu}(r) \quad (\text{III-57})$$

soit

$$K_{\nu}(r) = \sum_m C_{\nu m} Y_{lm}(r) \quad (\text{III-58})$$

$$\text{Donc} \quad V_{\nu}^{pw}(r) = \sum_m C_{\nu, m} V_{lm}^{pw}(r) \quad (\text{III-59})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green

$$V_{\nu}(r) = V_{lm}^{pw}(r) \left[ \frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left[ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_{\nu}(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_{\nu}(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_{\nu}(r') \right] \quad (\text{III-60})$$

où les  $\rho_{\nu}(r)$  sont les parties radiales de la densité de charge,  $R$  dénote le rayon de la sphère,  $\rho_{\nu}(r)$  est la partie radiale de l'expansion des harmoniques du réseau de la densité de charge. Pour  $\ell=0$ , la charge du noyau est incluse dans  $\rho_0$ . Ceci, entraînera un ajout de la contribution du noyau au potentiel du Coulomb.

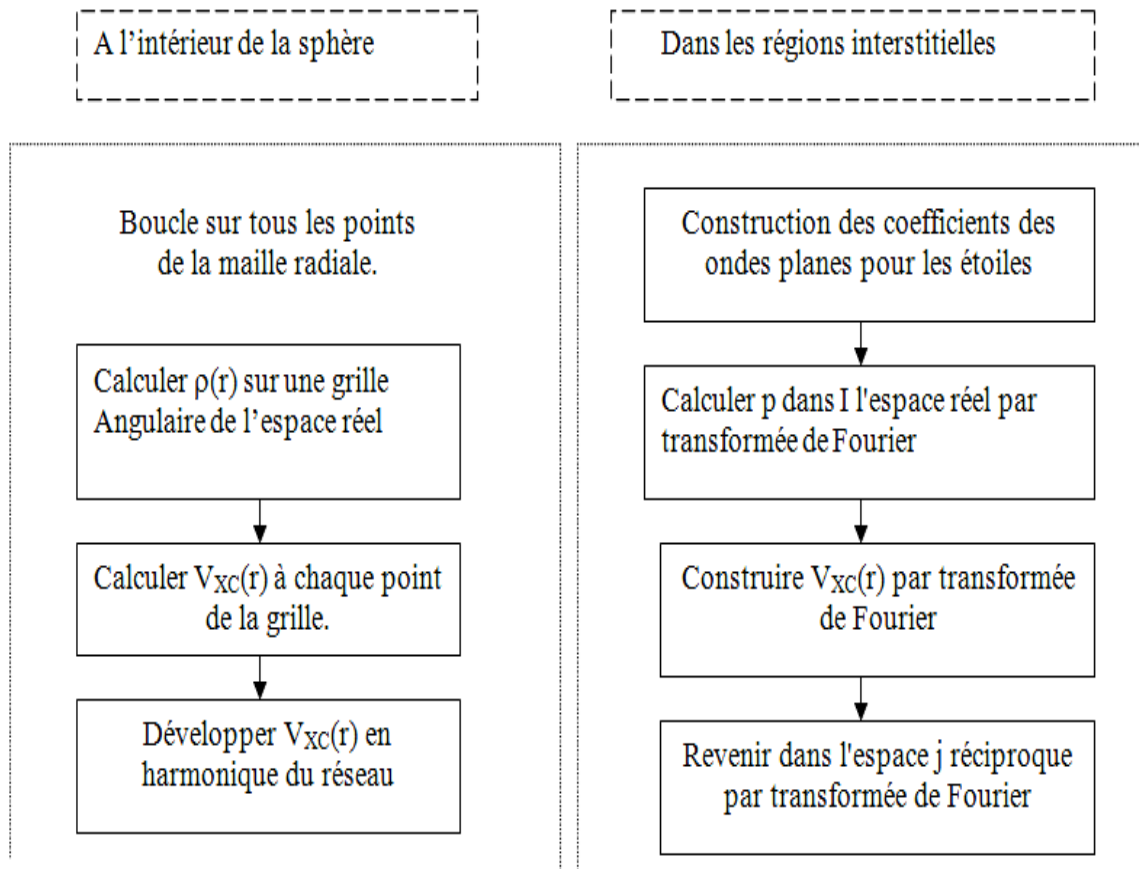
### III.6. Le potentiel d'échange et de corrélation :

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la figure (III-4). La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [17, 18].

Mattheiss [19] a utilisé la formule de Wigner [20] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{XC} = -\rho^{1/3} \left[ 0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963 \rho^{1/3}}{(1 + 12.57 \rho^{1/3})^2} \right] \quad (\text{III-62})$$

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



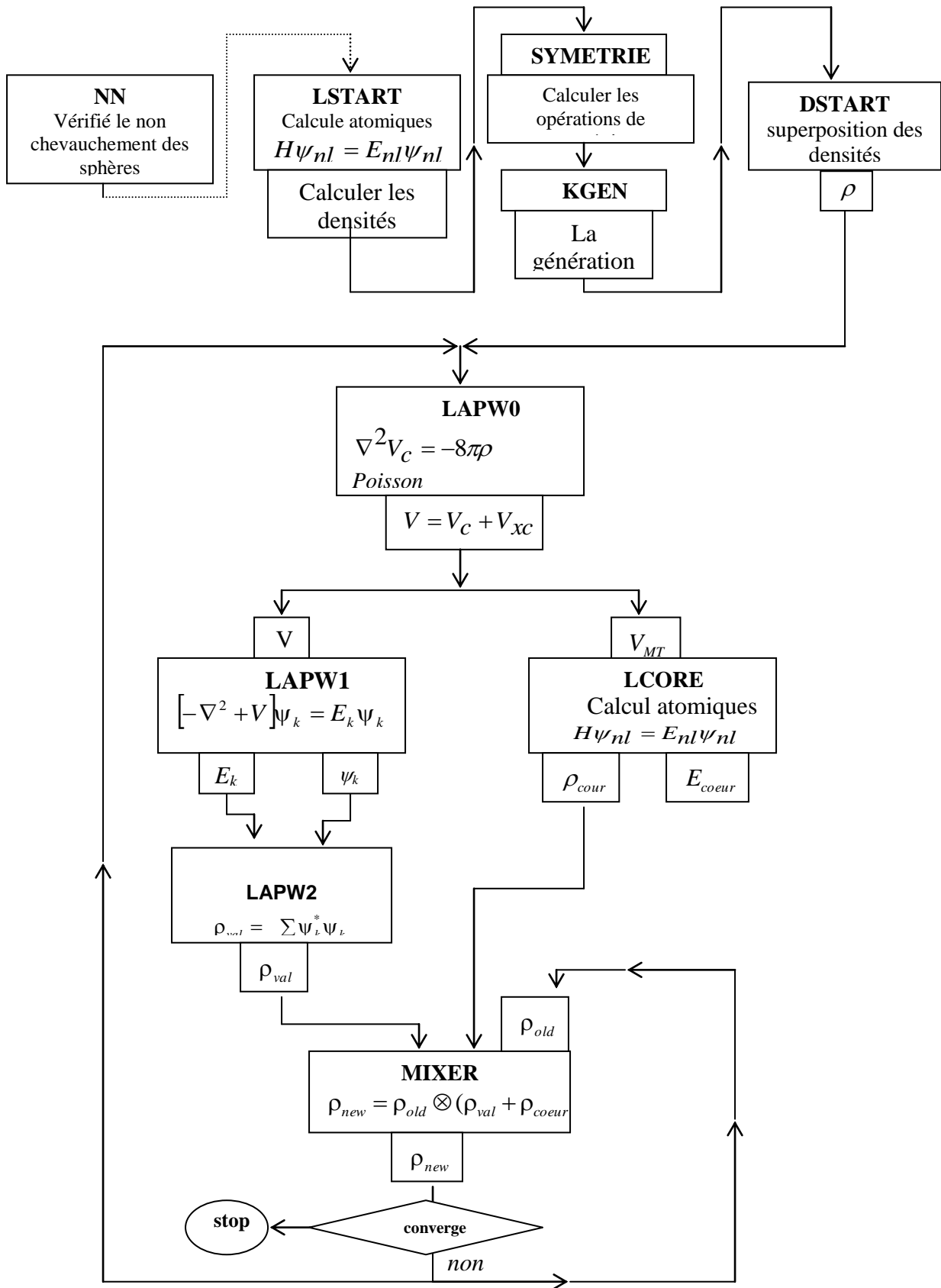
**Figure III-4 :** Calcul du potentiel d'échange et de corrélation. [19]

**III.7. LA STRUCTURE DU PROGRAMME :**

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [21] qui est une implémentation de cette méthode. Ce code est réalisé par une équipe de l'université d'Autriche sous la direction des professeurs ; P. Blaha, K. Schawrz, et P. Sorantin.

**III.7.1. LA METHODE DE LA SOLUTION :**

Les orbitales de *Kohn* et *Sham* sont développées dans une base d'onde plane linéairement augmentés qui est utilisée dans la construction des équations séculaires généralisées (i.e. *inclus même la base de la matrice de chevauchement*) à partir d'un potentiel de départ qui est la superposition des potentiels atomiques tronqué au rayon muffin-tin (*le rayon des sphères non chevauchées centrées à chaque site nucléaire*). La diagonalisation produit les premières valeurs propres et les vecteurs propres en chaque point-k de la zone de *Brillouin*. Les densités du spin sont construites par la suite. A partir desquelles des nouveaux potentiels sont obtenus par la combinaison des multipoles, *Fourier*, et des techniques numériques pour résoudre l'équation de *Poisson*. Donc, une nouvelle matrice séculaire est générée. Ce cycle est répété plusieurs fois jusqu'à atteindre une certaine condition de convergence. La correction relativiste peut être incluse pour les états du cœur, et approximativement pour les états de valence (*correction scalaire relativiste*).



• Figure III-5 : Organigramme du code Wien2k [21]

### III.8. Le code WIEN2k

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est représentée par le programme WIEN, un code développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [22]. Il a été appliqué, avec succès, à de grands problèmes, tel que le gradient du champ électrique [23,24], les systèmes supraconducteurs à haute température [25], les minéraux [26], les surfaces des métaux de transition [27], les oxydes non ferromagnétiques [28] et même les molécules [29]. WIEN2k [30] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. L'usage des différents programmes est illustré.

Dans la figure (III-5). L'initialisation consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes auxiliaires qui gènèrent :

- **NN** Un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aident à déterminer le rayon atomique de la sphère.
- **LSTART** Un programme qui génère les densités atomiques et, détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du coeur avec ou sans orbitales locales.
- **SYMMETRY** Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- **KGEN** Il génère une maille  $k$  dans la zone de Brouillin.
- **DSTART** Il génère une densité de départ pour le cycle SCF, par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle self consistant est initialisé et, répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :
- **LAPW0** Génère le potentiel pour la densité.
- **LAPW1** Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.
- **LCORE** Calcul les états du coeur et les densités.
- **MIXER** Mélange les densités d'entrée et de sortie.

**Références**

- [1] O. K. Andersen, Solid State Commun. 13 (1973) 133; Phys.Rev B**12** (1975) 3060.
- [2] J. C. Slater ,(1937). Phys. Rev **51**, 846.
- [3] J. C. Slater. (1964). Avances in quantum Chemistry 1, 35
- [4] O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [5] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F **5**, 2041 (1975).
- [6] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F **5**, 661 (1979).
- [7] D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [8] S. Goedecker, Phys. Rev. B **47**, 9881 (1993).
- [9] D.D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C **10**, 3107 (1977).
- [10] F. Rosicky, P.Weinberg and F. Mark, J. Phys. B **9**, 2971 (1976).
- [11] J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B**18**, 2701 (1978).
- [12] T. Takeda, J. Phys. F **9**, 815 (1979).
- [13] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C **13**, 2675 (1980).
- [14] T.L. Louks « The Augmented-Plane-Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [15] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).
- [16] Weinert, M. (1981) J. Math, Phys. **22**, 2433
- [17] R.C. Singleton, IEEE Trans. Audio Electroacoust. AU-17, 93 (1969).
- [18] A.D. McLaren, Math. Comp. 17, 361 (1963).
- [19] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Phys. Rev. B 33, 823 (1986).
- [20] E. Wigner, Phys. Rev. 46,1002 (1934).
- [21] P.Blahá , K.schwarzP, J. Luitz, WIEN97, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties,Vienna University of Technology, Austria, 1999.
- [22] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97, Vienna University of Technology, 1997. Improved and updated Unix version of the original. 2813, P. I.Sorantin and S. B. Trickey, Comput. Phys. Commun. **59**, 399, 1990].
- [22] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153, 1989.
- [24] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. **75**, 3545, 1995.

- [25] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B **42**, 2051,1990.
- [26] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, A. Mineralogist **81**, 545, 1996.
- [27] B. kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. lett. **74**, 1387, 1995.
- [28] X.-G. Wang, W. Weiss, S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **81**, 1038, 1998.
- [29] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba and C. Ambrosch-Draxl,
- [30] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001).Comp. Phys. Commun. 94, 31, 1996.

*Chapitre IV : Résultats  
et discussions*

## IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS :

### IV.1. DETAILS DE CALCUL :

Dans cette thèse, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [1], cette méthode est l'une des méthodes les plus précises pour l'exécution des calculs de la structure électronique [2], elle est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT[3], le traitement du potentiel d'échange et de corrélation avec l'approximation de la densité locale (LDA) définie par Perdew et Wang [4]. Ce dernier calcule la solution self-consistante des équations de Kohn et Sham [5]. Dans ces calculs, nous avons choisis des rayons  $R_{MT}$  de telle sorte qu'il n'y aura aucun recouvrement des sphères Muffin-Tin, les valeurs utilisées sont 2.6 u.a, 1.9 u.a, 2.8 u.a pour les atomes Ta, Zr, Hf respectivement. Pour le Cd et le C on a utilisée 2.65 u.a et 1.4 u.a .Pour le composé  $Fe_2PbC$  on a utilisé les valeurs 1.9 u.a,1.86 u.a,1.53 u.a pour les atomes Fe, Pb, C, respectivement .Les configurations électroniques des ensembles du système étudié sont: Ta ( $[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^3$ ), Zr ( $[Kr]5s^2 4d^2$ ), Hf ( $[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^2$ ), Cd ( $[Kr]5s^2 4d^{10}$ ), Fe ( $[Ar]3d^6 4s^2$ ),Pb ( $[Xe]4f^{14} d^{10} 6s^2 6p^2$ ) et C ( $[He]2s^2 2p^2$ ). Dans nos calculs, nous avons traité les états Ta (Ar), Zr (Kr), Hf (Xe), Cd (Xe) et C (He), Fe(Ar), Pb(Xe) comme étant des états de cœur, et les états Ta ( $6s^2 4f^{14} 5d^3$ ), Zr ( $5s^2 4d^2$ ), Hf ( $6s^2 4f^{14} 5d^2$ ), Cd ( $5s^2 4d^{10}$ ), C ( $2s^2 2p^2$ ), Fe ( $3d^6 4s^2$ ) et Pb ( $4f^{14} d^{10} 6s^2 6p^2$ ) comme étant des états de valence. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes . L'intégration k sur la zone de Brillouin a été effectuée, en utilisant le schéma de Monkhorst et Pack [6]. La convergence est achevée en utilisant 1500 points spéciaux pour tous les composés  $Zr_2CdC$ ,  $Hf_2CdC$ ,  $Ta_2CdC$  et  $Fe_2PbC$  le  $R_{mt} * K_{MAX}$  est pris égal à 7 (où  $R_{MT}$  représente le plus petit rayon Muffin-Tin et  $k_{max}$  le cutoff des ondes planes), ce produit varie entre 5 et 9 dans la base APW et entre 6 et 12 dans la base LAPW [7], 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 avec un cutoff  $l_{max} = 10$ , et en série de Fourier dans la région interstitielle .Nous avons divisé ce chapitre en trois parties: Les propriétés structurales, électroniques et élastiques

## IV.2. Propriétés structurales

### a) Equation d'état :

Le comportement d'un solide sous pression est décrit par l'équation d'état. Le module de rigidité  $B_0$  et sa dérivée par rapport à la pression  $B'_0$  sont évalués expérimentalement par l'ajustement d'une équation d'état  $P(V)$  (l'indice 0 indique que  $B_0$  et  $B'_0$  doivent être pris au volume d'équilibre  $V_0$ ). Avec les résultats ab-initio, nous pouvons de la même manière déterminer  $B_0$  et  $B'_0$  en ajustant l'équation de Murnaghan (IV-1) [8]

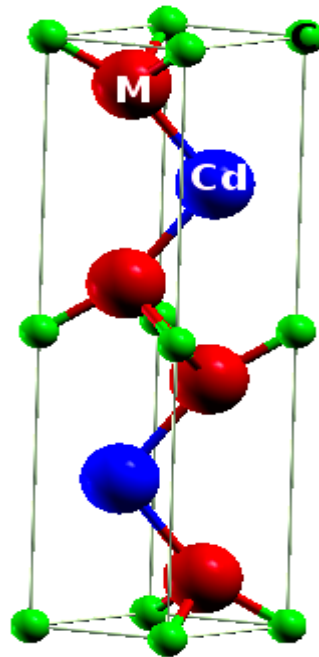
$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (\text{IV-1})$$

Avec  $E_0$ ,  $B_0$  et  $V_0$  sont respectivement: l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre. Le module de compression est évalué au minimum de la courbe  $E(V)$  par la relation (IV.2)

$$\text{Où ;} \quad B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV-2})$$

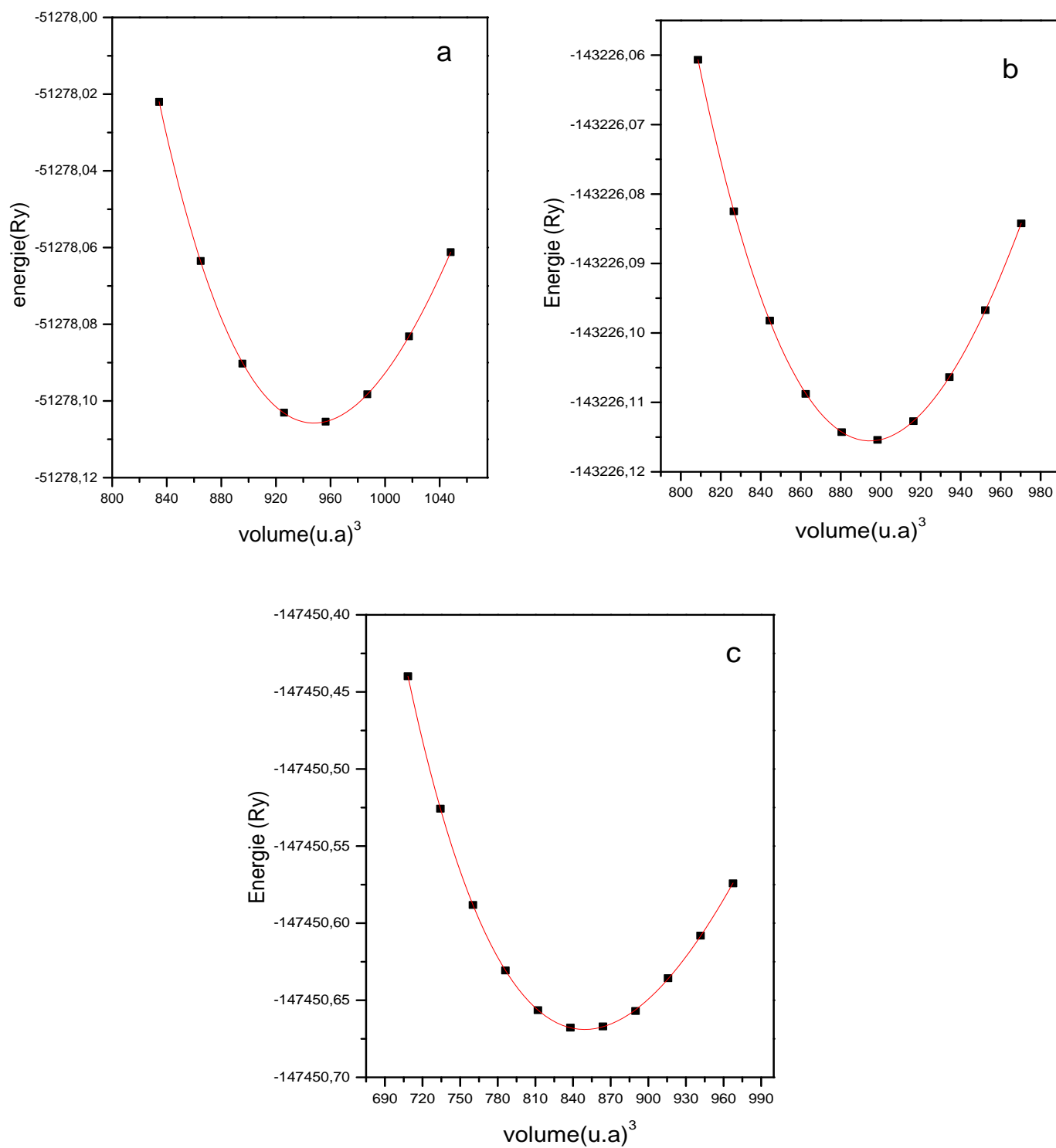
$$\text{Et} \quad V = V_0 \left( 1 + \frac{B'P}{B_0} \right)^{-1/B'} \quad (\text{IV -3})$$

pour les propriétés statiques d'équilibre, on a effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseaux "a" au voisinage du paramètre d'autre matériaux de la même famille. La structure de l'état fondamental est présenté dans la figure (IV).



**Figure (IV )**. La structure de l'état fondamental de  $M_2CdC$  , $M=Ta, Hf, Zr$

Les composés  $M_2CdC$  ,  $M = (Hf ,Ta ,Zr)$  et  $Fe_2PbC$  comme la plupart des phases MAX est de stœchiométrie  $M_2AX$  avec le groupe spatial (P 63/mmc). [9]. La figure (IV-1) présente l'énergie totale en fonction du volume, Nous avons tracé l'évolution de l'énergie totale en fonction du volume suivant l'équation (IV-1), l'ensemble des points sont effectués par l'utilisation de l'approximation LDA [4]. Les résultats concernant la stabilité de ces matériaux  $M_2CdC$  ,  $M = (Hf ,Ta ,Zr)$ , (Les paramètres de maille, les modules de compressibilités et leurs dérivées et volume d'équilibre, les paramètres internes libres optimisés avec la LDA) sont regroupés dans le tableau( IV) .

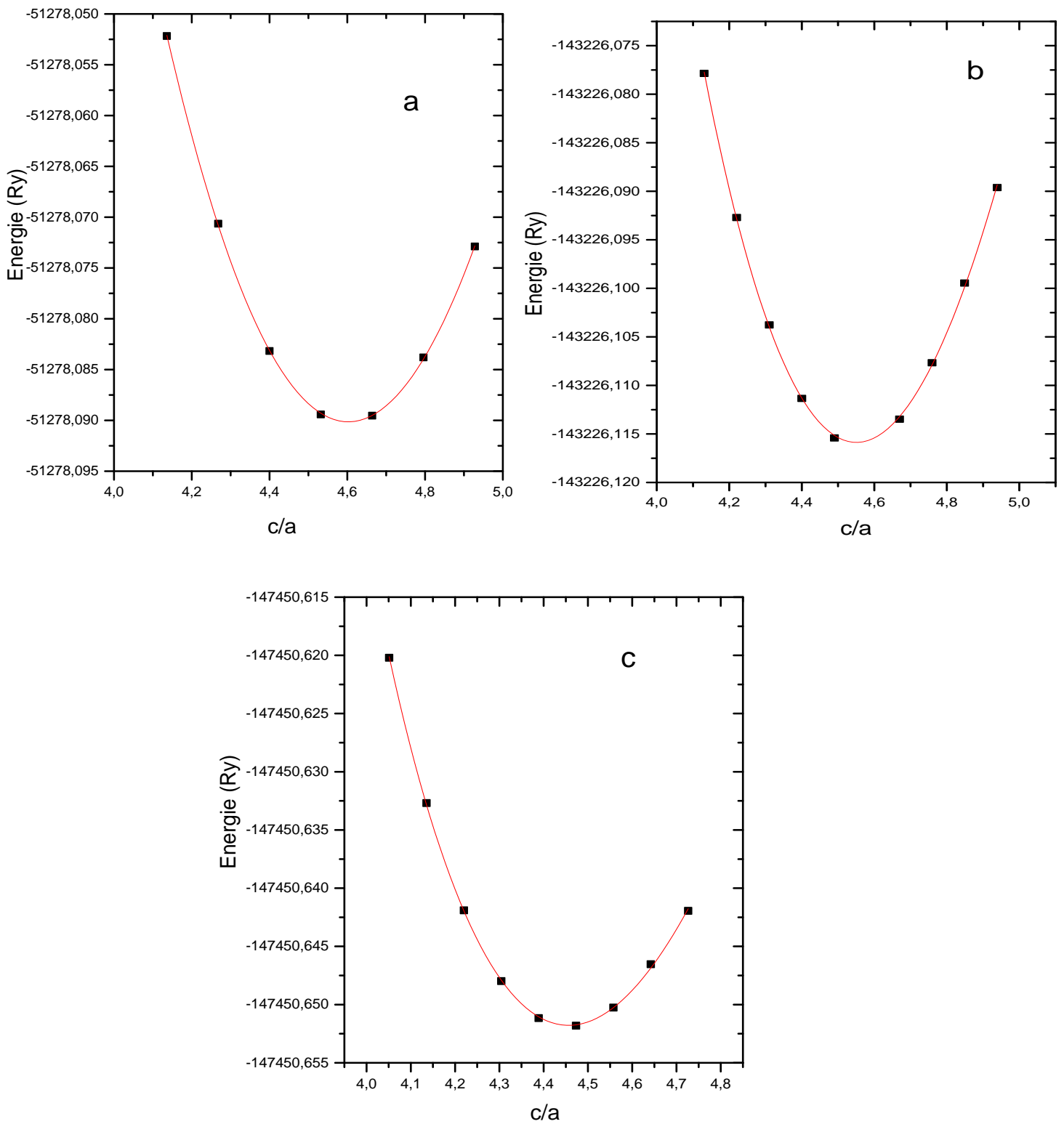


**Figure: (IV-1).** La Variation de l'énergie totale des composés : a) Zr<sub>2</sub>CdC, b) Hf<sub>2</sub>CdC, c) Ta<sub>2</sub>CdC en fonction du volume.

	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	$B'$	$Z$	$V_0(\text{Å})^3$	$E_{\text{equilibre}}(\text{Ry})$
Ta <sub>2</sub> CdC	3.145	13.997	211.78	4.4	0.073	118.2	-147450.66897
Hf <sub>2</sub> CdC	3.176	14.453	165.46	4.02	0.084	124.43	-143226.11555
Zr <sub>2</sub> CdC	3.226	14.839	146.82	4.03	0.081	131.76	-51278.10579
FM:(Fe <sub>2</sub> PbC)	3.07	11.85	204.2	4.87	0.072	91.53	-93985.42219
NM:(Fe <sub>2</sub> PbC)	3.07	11.85	205.9	4.36	0.063	95.49	-93985.39835

**Tableau. (IV).** Paramètres du réseau d'équilibre ( $a$ ,  $c$ ) et volume d'équilibre  $V_0$ , paramètre interne ( $z$ ), module de compressibilité  $B$  (G.Pa) et la première dérivée ( $B'$ ) pour  $M_2$  CdC avec  $M = \text{Zr, Hf, Ta}$  et  $\text{Fe}_2\text{PbC}$ .

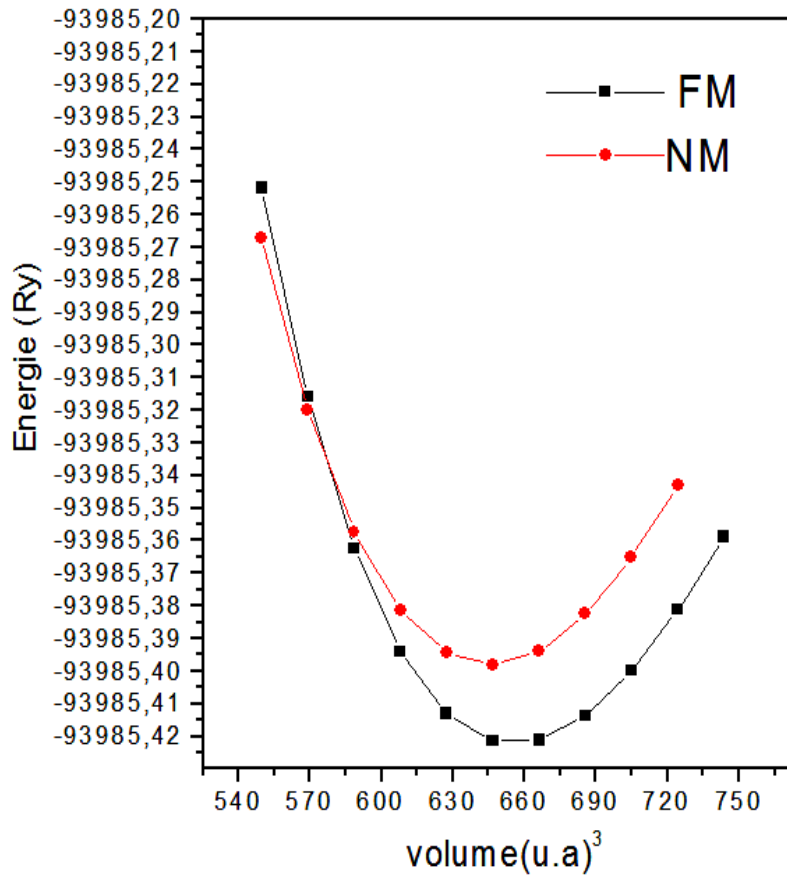
En premier lieu, nous avons d'abord minimisé les paramètres internes libres  $Z_M$  en prenant des paramètres de mailles aléatoires pour commencer nos calculs parce qu'il n'ya aucune indication au sujet de ces derniers. Nous avons donc exécuté des optimisations structurales détaillées en réduisant au minimum toutes les énergies. Nos calculs des paramètres internes libres ( $Z(\text{Zr}) = 0,081$  et  $Z(\text{Hf}) = 0,084$ ),  $Z(\text{Ta}) = 0.073$ . Les rapports ( $c/a$ ) sont en bon accord avec la valeur idéale ( $z = 1/12 = 0,0833$ ) et du rapport compacité théorique ( $c/a = 4,89$ ) [10]. Ce paramètre influence sur la distorsion octaédrique des atomes de carbone avec la respect de la symétrie cubique, cependant, la forme réelle des cavités est un résultat de la relaxation de  $Z_M$  et du rapport de  $c/a$ . La figure( IV-2) représente la Variation de l'énergie totale du  $M_2\text{CdC}$ ,  $M = \text{Ta, Hf, Zr}$  en fonction du rapport  $c/a$ .



**Figure: (IV-2) .** La Variation de l'énergie totale des composés : a)  $Zr_2CdC$ , b)  $Hf_2CdC$ , c)  $Ta_2CdC$  en fonction du rapport  $c/a$  .

Nos calculs des modules de compressibilités  $B_0$  ; 211.78 GPa pour  $Ta_2CdC$  , 165.46 GPa pour  $Hf_2CdC$  et 146.82 pour  $Zr_2CdC$ , Les valeurs du module de compressibilités des trois composés étudiés sont comparables à ceux des phases  $M_2AC$  contenant d'autres éléments de transitions dans le tableau périodique tel que le Ti, V et le Cr .[ 11], qui approuvent la bonne tendance de nos résultats structurales pour nos trois composés . [12], les résultats indiquent que le  $Ta_2CdC$  est plus dure que le  $Zr_2CdC$  et le  $Hf_2CdC$ .

Pour le composé  $Fe_2PbC$ , nous avons étudié la stabilité magnétique par des calculs ab-initio basé sur une comparaison de l'énergie en fonction du volume pour les deux configurations ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM). Nous avons réalisé l'optimisation structurale détaillée en minimisant l'énergie. Nos résultats des constantes des réseaux calculées, a et c, modules de compressibilités et leurs dérivées et les énergies totales des différents états , pour les deux configurations ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) sont rapportés dans le Tableau (IV) .Pour déterminer les propriétés d'équilibre, nous avons utilisé l'équation de Murnaghan [8]. nous comparons l'énergie minimale pour les deux configurations ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM), les résultats révèlent que les états ferromagnétiques sont énergétiquement plus favorables que l'état non-magnétiques, (voir la figure (IV-3) et tableau (IV)).À partir de ce point, nous avons étudié les propriétés électroniques, magnétiques et élastiques de cette configuration.



**figure (IV-3).**La variation de l'énergie totale du  $\text{Fe}_2\text{PbC}$  en fonction du volume pour les configurations NM, FM.

### b) Les énergies de formation et les énergies de cohésion

Pour étudier les stabilités relatives des phases hexagonales, il est nécessaire de calculer l'énergie de formation ( $E_{\text{Form}}$ ) par atome en utilisant l'équation ( IV-4) [13]

$$E_{\text{Form}}^{\text{M}_2\text{CdC}} = \frac{E_{\text{total}}^{\text{M}_2\text{CdC}} - [xE_{\text{atom}}^{\text{M}} + yE_{\text{atom}}^{\text{Cd}} + zE_{\text{atom}}^{\text{C}}]}{x + y + z} \quad (\text{IV-4})$$

Où  $x$ ,  $y$  et  $z$  indiquent un nombre d'atomes dans une cellule unitaire de  $M$ ,  $\text{Cd}$  et  $\text{C}$  respectivement.  $E_{\text{Form}}^{\text{M}_2\text{CdC}}$ ,  $E_{\text{Form}}^{\text{Fe}}$ ,  $E_{\text{Form}}^{\text{Cd}}$ ,  $E_{\text{Form}}^{\text{C}}$ ,  $E_{\text{Form}}^{\text{Fe}_2\text{PbC}}$ ,  $E_{\text{Form}}^{\text{Fe}}$ ,  $E_{\text{Form}}^{\text{Pb}}$ , ont les énergies calculées.  $M$  désigne un métal, ( $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$  et  $\text{Cd}$ ) cristallisant dans la structure hexagonale ( $P63 / \text{mmc}$ , prototype  $\text{Mg}$ ) [14], ( $\text{Fe}$  et  $\text{Ta}$ ) cristallisant dans la structure cubique centrée, ( groupe l'espace  $\text{Im-3m}$ , prototype  $\text{W}$ ), ( $\text{C}$  et  $\text{Pb}$ ) cristallisant dans la structure diamant ( groupe d'espace  $\text{Fd3m}$  prototype  $\text{Cu}$ ), [14]. Il y a deux atomes dans la cellule unitaire pour chaque métal. Le calcul de l'énergie de formation

donne les valeurs suivantes: - 0,81 eV / atome, - 0,55 eV / atome - 0,47 eV / atome pour  $Zr_2CdC$ ,  $Hf_2CdC$  et  $Ta_2CdC$ .

Pour le composé  $Fe_2PbC$ , les valeurs de l'énergie de formation sont calculée à partir de l'équation ( IV-4 ), et donne les valeurs suivantes - 1,3 eV / atome et - 1,26 eV / atome respectivement pour les configurations( FM et NM), les valeurs sont respectivement énumérées dans le tableau (VI-1) , qui sont toutes négatives. Le calcul de l'énergie de formation donne l'interaction de la stabilité des composés puisque nous avons des valeurs négatives.

L'énergie de cohésion est l'énergie minimum dont il faut disposer pour dissocier les atomes qui la composent et les éloigner suffisamment les uns des autres pour qu'ils ne soient plus en interaction. Nous avons calculé les énergies des atomes individuels en augmentant la cellule unitaire d'une structure cubique à faces centrées allant jusqu'à 30 Bohr (environ 16 Å), [15] pour les quatre composés. L'énergie de cohésion  $E_{coh}$  de  $M_2CdC$  est connue comme l'énergie totale des atomes constitutifs moins l'énergie totale du composé est donnée par l'équation ( IV-5) [13]

$$E_{Coh}^{M_2CdC} = \frac{[xE_{atom}^M + yE_{atom}^{Cd} + zE_{atom}^C]}{x + y + z} - E_{total}^{M_2CdC} \quad (IV-5)$$

Où  $E_{Coh}^{M_2CdC}$  est l'énergie totale de la cellule unité utilisée dans le présent calcul, x, y et z sont les nombres d'atomes M, Cd, C dans la cellule unité respectivement ,  $E_{Coh}^M$ ,  $E_{Coh}^{Cd}$ ,  $E_{Coh}^C$ ,  $E_{Coh}^{Fe}$ ,  $E_{Coh}^{Pb}$ , sont les énergies atomiques isolées des constituants purs. Les énergies de cohésion sont également indiquées dans le tableau (IV-1) , On trouve que les énergies de cohésion de  $Zr_2CdC$ ,  $Hf_2CdC$ ,  $Ta_2CdC$  sont 7,8 eV / atome, 8,5 eV / atome et 8,9 eV / atome respectivement . Par conséquent, plus la valeur absolue est grande, plus la structure cristalline est stable. À partir de ce résultat, on peut conclure que le composé  $Ta_2CdC$  présente la plus grande stabilité structurelle en raison de la valeur absolue la plus élevée de l'énergie de cohésion, et le composé  $Hf_2CdC$  a une stabilité structurelle relativement faible, alors que la stabilité structurelle de  $Zr_2CdC$  est la plus faible en raison de la plus faible valeur absolue de l'énergie de cohésion [13,16].

Pour le composé  $\text{Fe}_2\text{PbC}$ , les énergies de cohésion sont indiquées dans le Tableau ( IV-1). On peut dire que la configuration (FM) a la plus grande stabilité structurelle en raison de la valeur absolue la plus élevée de l'énergie de cohésion [13,16].

	$E_{\text{for}}(\text{ev/atom})$	$E_{\text{coh}}(\text{ev/atom})$
$\text{Ta}_2\text{CdC}$	- 0.47	8.9
$\text{Hf}_2\text{CdC}$	- 0.55	8.5
$\text{Zr}_2\text{CdC}$	- 0.81	7.8
FM: ( $\text{Fe}_2\text{PbC}$ )	-1.30	6.91
NM: ( $\text{Fe}_2\text{PbC}$ )	-1.26	6.87

**Tableau ( IV-1).** Les valeurs calculées de l'énergies de formation  $E_{\text{form}}$  (ev/atom), les énergies de cohésion  $E_{\text{coh}}$ (ev/atom), pour  $\text{M}_2\text{CdC}$ , avec  $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ta}$  et  $\text{Fe}_2\text{PbC}$ .

### IV.3. Les propriétés électroniques

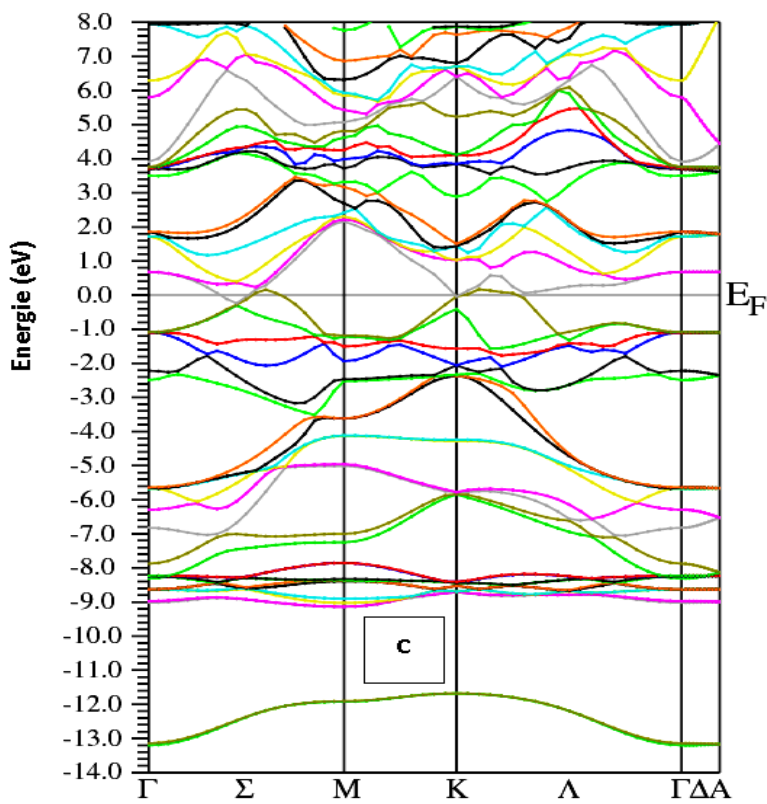
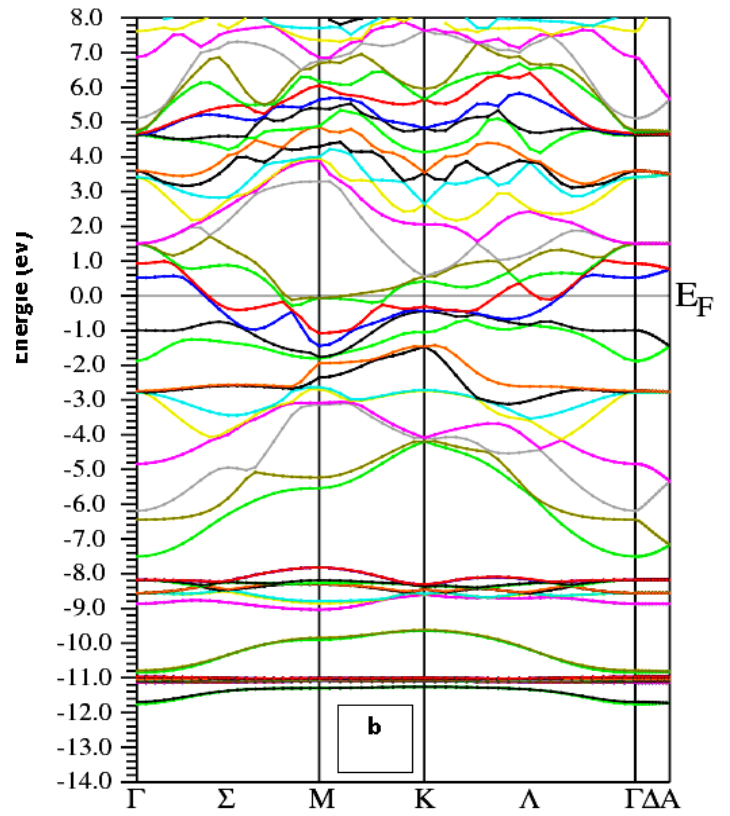
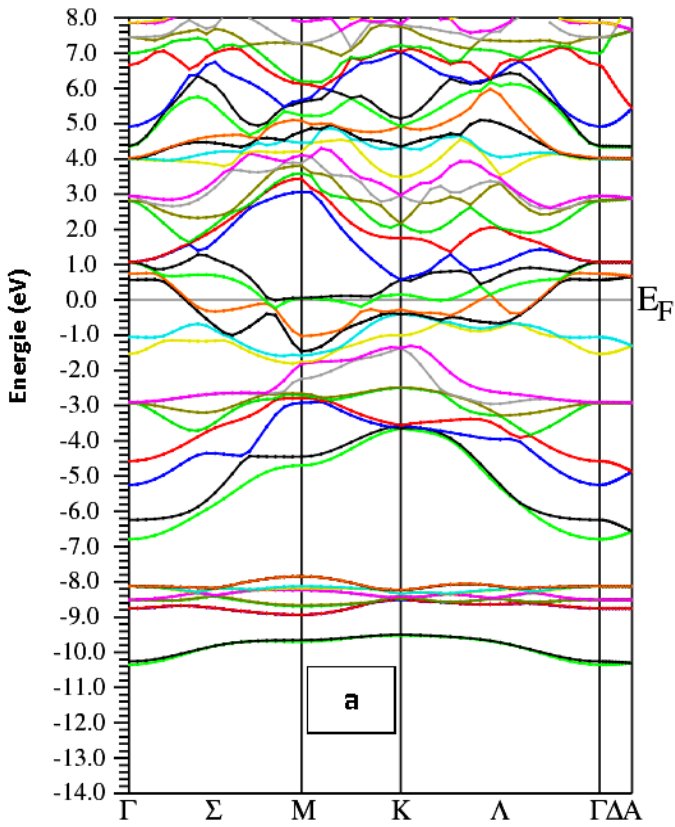
L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'il nous informe à propos de la conductivité électronique et thermique, ils permettent également d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau; ces propriétés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

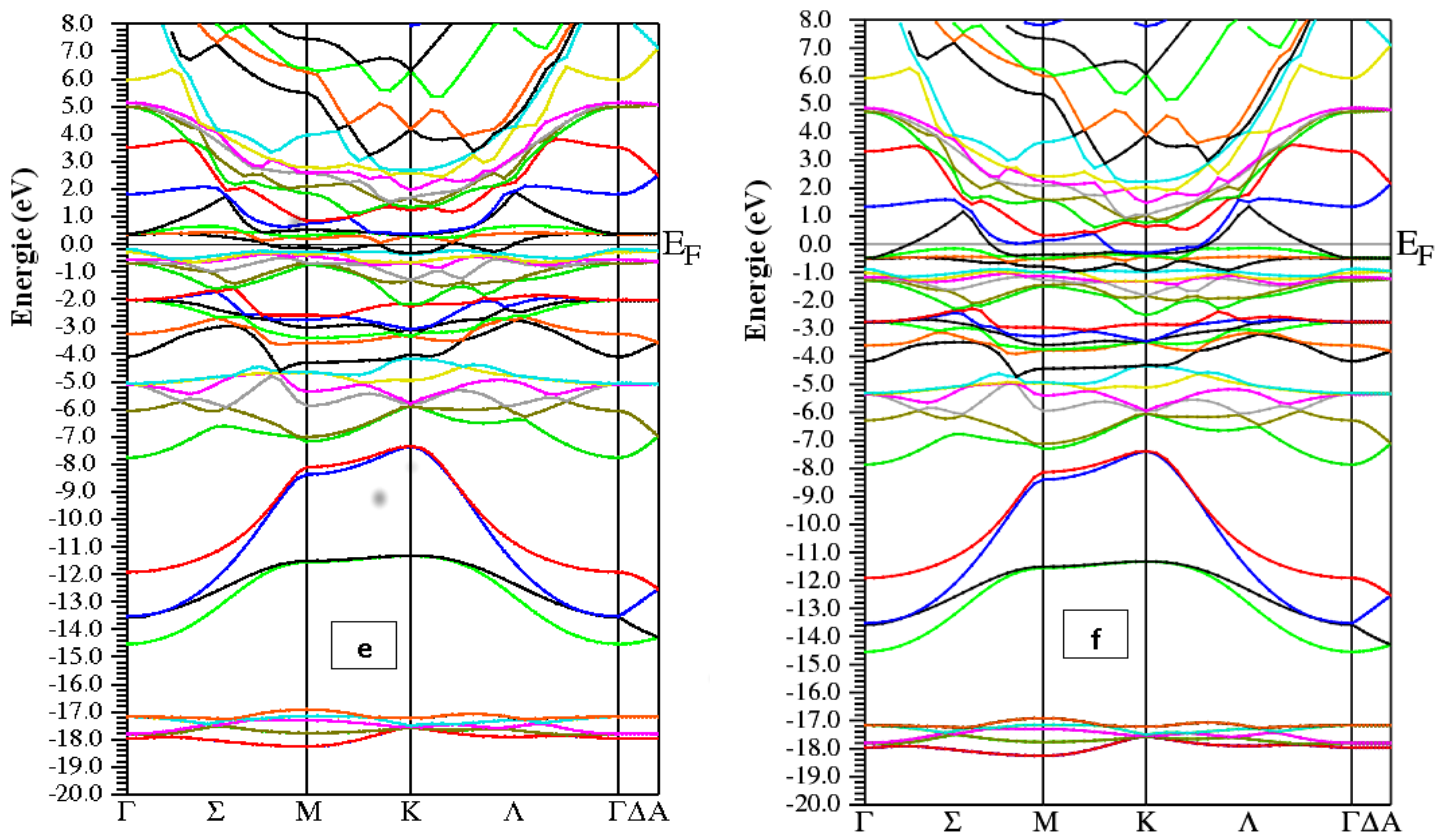
#### IV.3.1. La structure de bande électronique

La figure (IV-4. (a ,b et c)) montre la structure de bande des systèmes étudiés calculées à leurs constantes de réseau d'équilibre à différents hauts points de symétrie dans la zone de Brillouin. Notant le chevauchement des bandes de valence et de conduction au niveau de Fermi et l'absence d'une bande interdite ce qui indique clairement le caractère métallique. Les bandes de valence sont décalées vers les bandes de conduction pour ces composés. Les états de plus basses énergies d'environ -13 eV au-dessous du Niveau de Fermi, proviennent des états C -2s, ces états sont séparés de la partie supérieure de la bande de valence. La partie supérieure de la bande de valence

consiste principalement aux états ( $M = \text{Ta, Hf, Zr}$ ) - d , C-p et Cd - 5s et 5p. Les états juste au niveau de Fermi sont les états ( $M = \text{Ta, Hf, Zr}$ ) - d. Ce résultat confirme la métallicité de ces matériaux. La conductivité électrique est anisotrope pour ces matériaux, c'est-à-dire que la conductivité électrique le long de l'axe c est très inférieure à celle du plan de basal [17].

Pour le composé  $\text{Fe}_2\text{PbC}$  , nous avons calculé les structures de bandes électroniques pour le spin up et le spin down à leurs constantes de réseau d'équilibre en différents points de haute symétrie dans la zone de Brillouin. les structures de bande montrent des dispositifs fortement anisotropes avec moins de dispersion d'énergie le long de l'axe c (voir La figure (IV-4. (e ,f )). De plus, Les bandes de valence et de conduction recouvrent considérablement et il n'y a aucun gap de bande au niveau de Fermi. Les états juste au niveau de Fermi sont les états Fe-3d , qui donnent lieu à des propriétés magnétiques dans ce composé. Dans l'intervalle d'énergie de (- 1,2 à 1,2 eV), les bandes de valence sont plus décalées vers les bandes de conduction pour un spin minoritaire par rapport au spin majoritaire. Les bandes autour de l'énergie de - 18 eV proviennent des états d (Pb) et les bandes à l'énergie de - 15 eV proviennent des états s<sup>2</sup> (C). Le sommet des bandes de valence est formé principalement par les orbitales d (Fe), p (C) et p (Pb). La nature métallique du composé  $\text{Fe}_2\text{PbC}$  provient des bandes 3d (Fe) qui dominent les bandes majoritaires et minoritaires au niveau de Fermi.





**Figure ( IV-4).** Structure de bande calculée des composés : a)  $Zr_2CdC$ , b)  $Hf_2CdC$ , c)  $Ta_2CdC$ , e)  $Fe_2PbC$  (dn) , f)  $Fe_2PbC$  (up).

### IV.3.2.La densité d'états

Les densités d'états (DOS) totales et partielles (DOSP) projetées, entre -14 et 8 sont illustrées respectivement dans les figures (IV-5), et le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. L'analyse des figures de la densité d'état totale et partielle du  $Zr_2CdC$ ,  $Hf_2CdC$  et  $Ta_2CdC$ , indique une densité non nulle au niveau de Fermi et l'absence de la bande interdite  $E_g$  qui permet de déduire que ces matériaux ont une nature métallique (puisque le DOS a une grande valeur finie au niveau de Fermi). Au niveau de Fermi, le DOS est de 2,44, 2,04 et 1,77 états par unité de cellule par eV, respectivement pour  $Zr_2CdC$ ,  $Hf_2CdC$  et  $Ta_2CdC$ . Par conséquent il y a une disposition à la baisse a conclu qui fait que  $Ta_2CdC$  est plus conducteur que  $Hf_2CdC$  et que  $Zr_2CdC$  . D'autre part, le carbone ne contribue pas de manière significative au DOS au

---

niveau de Fermi et donc n'est pas impliqué dans les propriétés de conduction. Nous notons que les électrons  $d$  du M ( $M = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ta}$ ) contribuent principalement au DOS au niveau de Fermi et devraient être impliqués dans les propriétés de conduction bien que les électrons  $d$  soient généralement considérés en tant que conducteurs de basse efficacité. Les électrons de Cadmium ne contribuent pas de manière significative au niveau de Fermi en raison d'un effet de excavation résultant de la présence des états du M ( $M = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ta}$ ) ( $d$ ). Le DOSP figure ( IV- 6 ) montre une autre caractéristique intéressante: le pic d'hybridation Zr- $d$  et C- $p$  est plus faible en énergie que celui de Zr- $d$  et Cd- $p$ . Ceci suggère que la liaisons M ( $M = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ta}$ )- $d$  et C- $p$  sont plus rigides que les liaisons M- $d$ , Cd- $p$ . Ces résultats sont en accord avec d'autres résultats calculés sur certaines phases MAX [18].

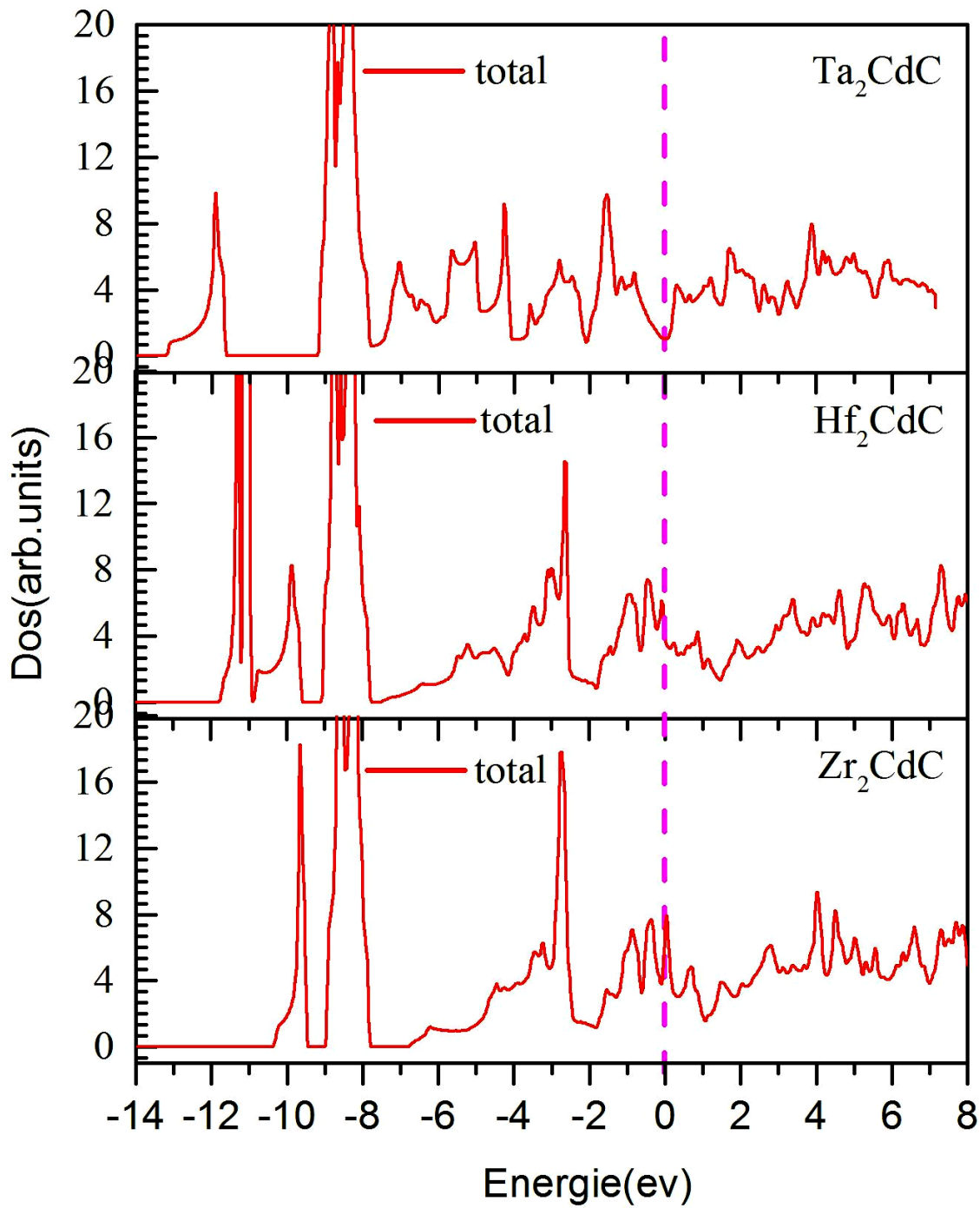
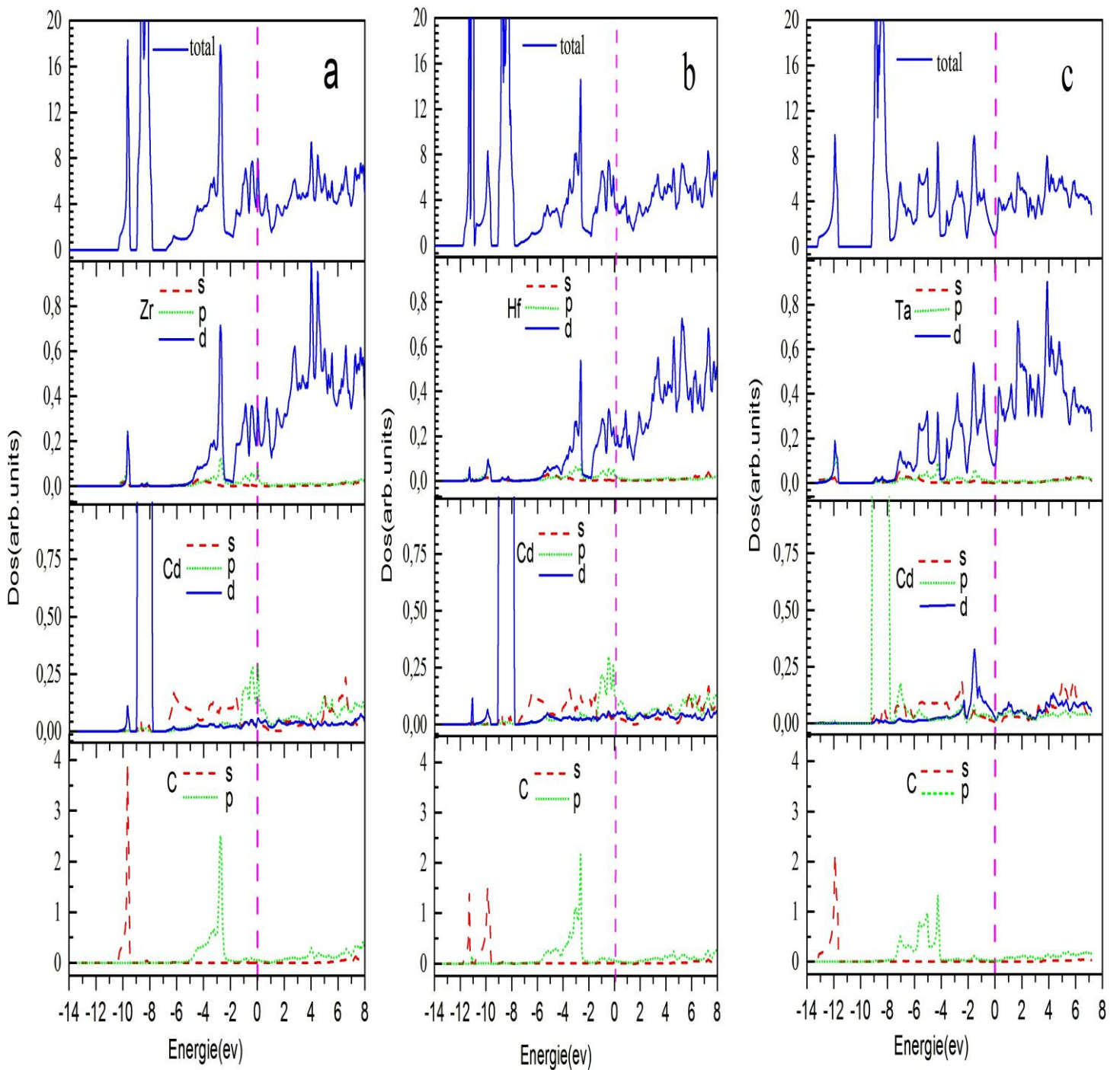


Figure ( IV-5). Densité d'état totale des composés  $\text{M}_2\text{CdC}$ ,  $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ta}$



**Figure ( IV-6).** Densité d'état totale et partielle des composés a)  $Zr_2CdC$ ,  
 b)  $Hf_2CdC$ , c)  $Ta_2CdC$

Pour le composé  $\text{Fe}_2\text{PbC}$ , les densités totales et partielles d'états (TDOS et PDOS) sont illustrés dans la Figure ( IV-7). On voit qu'il n'y a aucun gap pour ce matériau ainsi l'existence d'un pic maximal de densité au niveau de Fermi. On peut voir que le TDOS du spin majoritaire et minoritaire des bandes de valence dans la gamme de (-15 à - 2eV) semblent similaires en raison de la symétrie de PDOS de ( s et p) des atomes (Pb, C). Cette gamme est divisée en deux régions: de ( - 15 à - 7 eV) et de ( - 7 à - 2 eV); le premier est principalement dominé par les états: s (Pb, C) et le second est principalement formé par la forte hybridation p-d entre les états: p (Pb, C) et d (Fe). Les TDOS ne sont pas symétriques autour de  $E_F$  en raison de la différence de contribution de spin up et le spin down des états de d (Fe), ce qui prouve le comportement ferromagnétique de  $\text{Fe}_2\text{PbC}$ . En outre, les TDOS dans la gamme de (- 2 à 1 eV) sont principalement dominées par les états d(Fe), partiellement remplis et la contribution mineure des états p (Pb) , mais les s (Pb) et (s ,p) (C) sont les états presque manquent dans cette région. Ceci suggère que l'origine du ferromagnétisme et de la métallicité de la phase  $\text{Fe}_2\text{PbC}$  est due à l'hybridation p-d entre les p (Pb) et d (Fe) autour du niveau de Fermi.

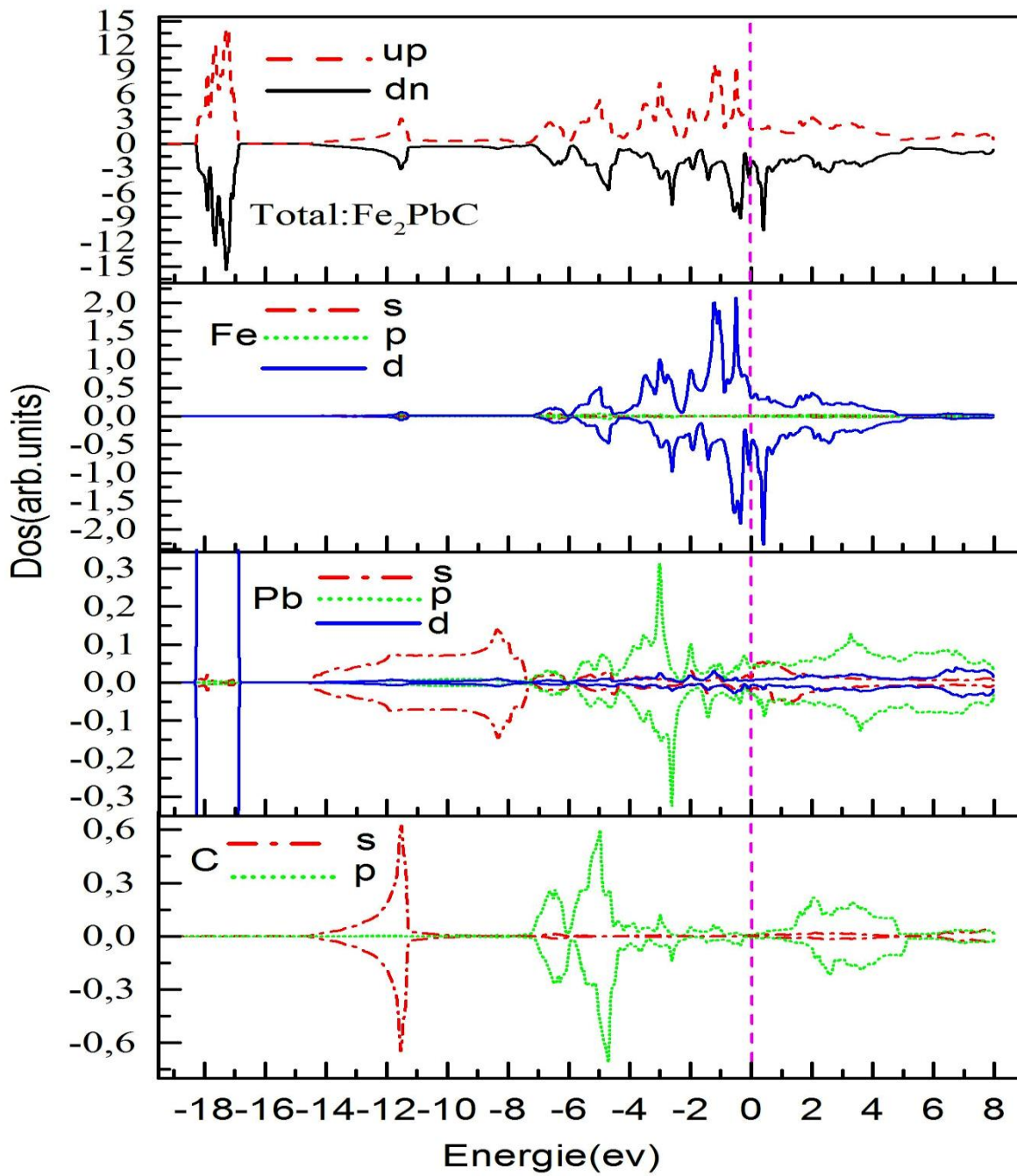


Figure ( IV-7). Densité d'état électronique total et partielle du composé  $\text{Fe}_2\text{PbC}$

### IV.3.3. La densité de charge

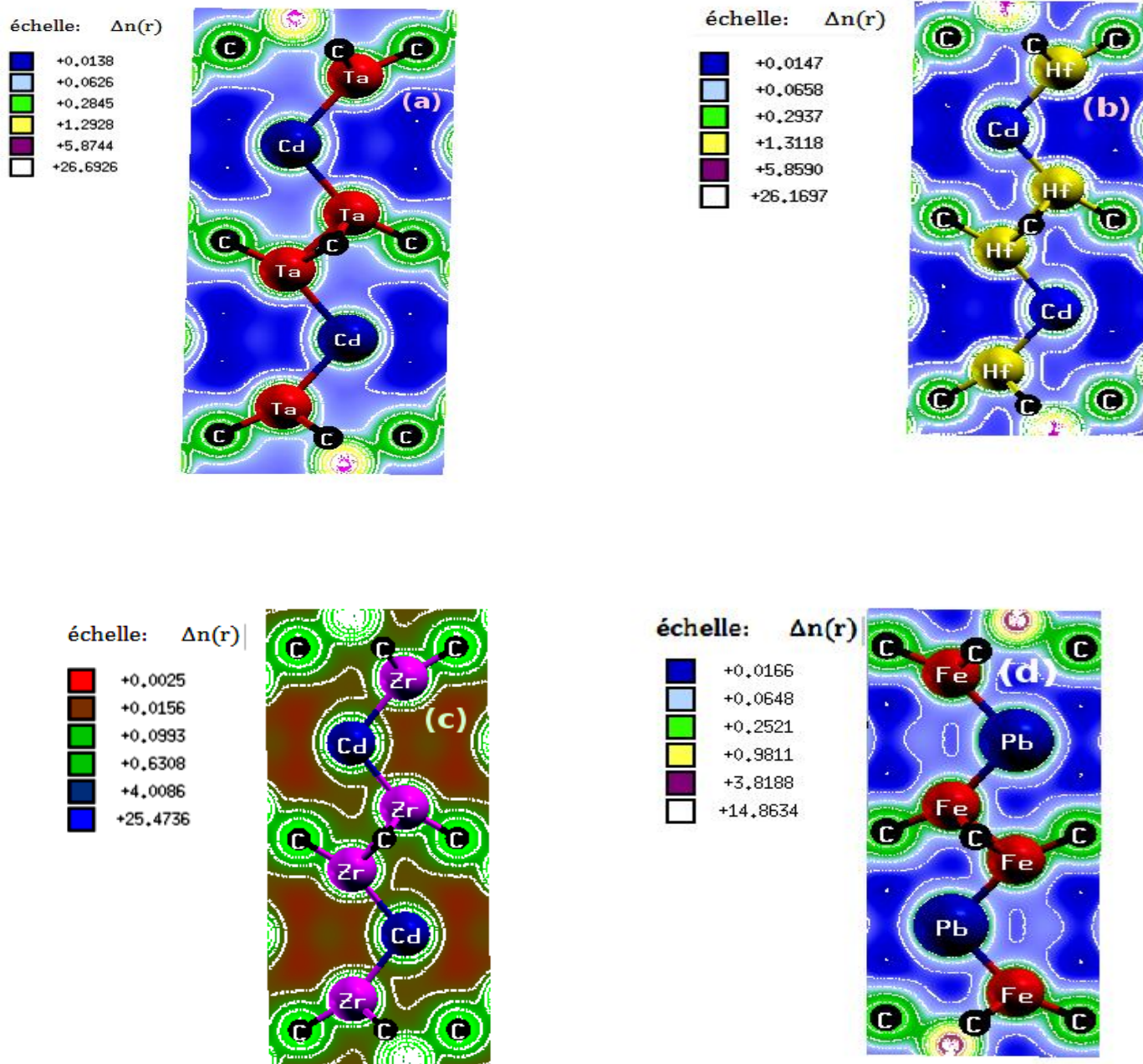
En règle Générale la nature de la liaison chimique est liée à la différence d'électronégativité entre les éléments en jeu. Nous donnons dans le tableau (IV-2) les valeurs d'électronégativités des atomes constituant les quatre composés selon l'échelle de Pauling.

Atome	Electronégativité
Fe	1.83
Zr	1.33
Hf	1.3
Ta	1.5
Pb	2.33
Cd	1.69
C	2.55

**Tableau IV-2** : Electronégativité des atomes (Ta, Hf, Zr ,Cd ,Fe ,Pb, C )

Le calcul de la densité de charge électronique qui est présenté généralement dans un plan où selon une direction, nous informe sur le transfert de charge et par conséquent sur la nature de la liaison dans les matériaux, à savoir le caractère ionique ou covalent de la liaison. Ainsi, pour visualiser la nature du caractère des liaisons  $Zr_2CdC$ ,  $Hf_2CdC$ ,  $Ta_2CdC$ , nous avons calculé la densité de charge sous forme des contours situé dans le plan basal ( $11\bar{2}0$ ). La Figure (IV-8.(a, b, c, d)) montrent les contours des densités de charges du  $M_2CdC$  (M: Hf, Ta, Zr) et  $Fe_2PbC$ . Pour mieux comprendre, il est important d'appeler l'électronégativité de l'atome. L'électronégativité d'un atome est un concept qui couvre deux propriétés: Son aptitude à attirer vers lui les électrons des liaisons établies avec d'autres atomes et son aptitude à les garder. En fait parler d'électronégativité d'un atome isolé n'a aucun sens puisque cette propriété ne se manifeste que lorsque des liaisons sont établies, Cependant, pour un élément donné, le comportement est sensiblement constant et on peut donner une valeur numérique moyenne représentative du caractère électronégatif de cet atome. L'analyse de la densité de charge de la figure (IV-8.(a, b, c, d)) permet de déduire que l'interaction entre l'atome (M = Zr, Hf, Ta, Fe) et le carbone est de nature covalente et très dure,

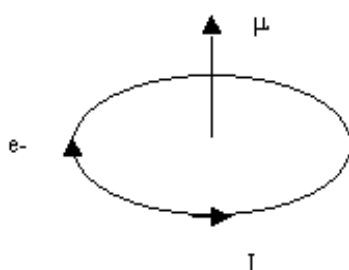
ainsi, la nature la plus électronégative de l'atome C (électronégativité de C = 2,55) [19] par rapport à l'atome M (M est Zr, Hf, Ta et Fe) (l'électronégativité de Zr, Hf et Ta, Fe est de 1,33, 1,3, 1.5,1.83, respectivement) [19] confirme la présence d'une liaison ionique entre M et C, alors que la nature plus électronégative de Cd (électronégativité de Cd = 1,69) et Pb(électronégativité de Pb = 2.33) [19] confirme la présence de la liaison ionique entre (Pb, Cd) et M (M = Hf, Ta, Zr, Fe). Par conséquent la liaison chimique de ces composés est covalente-ionique -métallique avec des contributions plus fortes des composants ioniques et métalliques. La liaison covalente est due aux interactions locales des états hybrides M, (M = Zr, Hf, Ta, Fe) - d et C -2p, d'autre part la liaison ionique est relative aux interactions locales de l'hybridation M (M = Ta, Zr, Hf) -d et (Cd -5p). Encore, la liaison chimique dans  $M_2CdC$  est anisotrope avec la liaison métallique dans les couches (M=Zr,Hf,Ta, et Cd),(Fe-Pb), qui sont parallèles au plan de base, alors qu'il existe une forte liaison covalente directionnelle et ionique M(M=Zr,Hf,Ta – C et M – Cd. Cette anisotropie forte de la liaison chimique est liée aux propriétés physiques et mécaniques des matériaux posés ; Des points de fusion élevés et de grands modules de compressibilités sont prévus de la liaison covalente et ionique forte, alors que la bonne conductivité électrique et la plasticité sont prévues de l'existence de la liaison métallique. Ces résultats sont aussi en bon accord avec ceux des résultats précédents sur certaines phases MAX [18].



**Figure: (IV.7).** Les densités de charge des trois phases MAX : a)  $\text{Ta}_2\text{CdC}$  , b)  $\text{Zr}_2\text{CdC}$ , c)  $\text{Hf}_2\text{CdC}$  , d)  $\text{Fe}_2\text{PbC}$  dans le plan  $(11\bar{2}0)$ .

#### IV.3.4.Moment magnétique

En étudiant les expériences d'Oersted sur les champs magnétiques créés par les circuits électriques, André Marie Ampère (1775-1836) introduisit l'hypothèse des " courants ampériens ", c'est-à-dire l'existence de microcirculations d'électrons dans la matière aimantée. Plus tard , on modélisa l'atome comme ayant des électrons en rotation autour du noyau , équivalent alors à des spires de courant créant un champ magnétique microscopique .On définit en électromagnétisme une grandeur caractéristique de ce dispositif : le moment magnétique



Le vecteur moment magnétique a pour sens et direction ceux du champ magnétique créé par I et pour norme  $\mu = I * S$  **(VI-6)**

S : est la surface définie par la spire .unité : **A.m<sup>2</sup>**.

- 1) : Si le moment magnétique résultant est nul : le matériau est diamagnétique.
- 2) : Si le moment magnétique est non nul : le matériau est paramagnétique.
- 3) : l'absence du champ magnétique : le matériau est ferromagnétique. En général ce sont des substances qui comportent des électrons non appariés dans des couches profondes écrantées par des couches externes saturées.

Dans cette étude, Les moments magnétiques totaux et partiels calculés par unité d'atome les cellules de Fe<sub>2</sub>PbC sont présentées dans le tableau 4. Il montre que l'état ferromagnétique est révélé par le moment magnétique total positif de 4,15  $\mu_B$  provenant de la disposition parallèle pour la contribution majeure des spins magnétiques Fe. Cela confirme la nature magnétique de la phase Fe<sub>2</sub>PbC MAX. Nous avons remarqué qu'il existe un faible couplage antiferromagnétique entre le moment magnétique principal de Fe de (1,076  $\mu_B$  ) et les moments magnétiques négatifs (- 0,006  $\mu_B$  de Plomb) et (- 0,093  $\mu_B$  de carbone ).

	$\mu^{\text{total}}$	$\mu^{\text{Fe}}$	$\mu^{\text{Pb}}$	$\mu^{\text{C}}$	$\mu^{\text{interstitielle}}$
Fe <sub>2</sub> PbC	4.15	1.076	- 0.006	- 0.093	0.044

**Tableau (IV-5).** Moments magnétiques ( $\mu_B$ ) total et partiel du composé Fe<sub>2</sub>PbC

#### IV.4 propriétés élastiques

Les propriétés élastiques décrivent le comportement mécanique des matériaux, leur étude est également importante pour le domaine de l'ingénierie [20]. La connaissance des propriétés élastiques des matériaux a une importance capitale tant sur le plan de recherche fondamentale, notamment pour la compréhension des mécanismes des liaisons entre les atomes. Toute fois, pour la bonne compréhension des propriétés élastiques et mécaniques, les calculs des constantes élastiques sont essentiels, car ces derniers établissent un lien entre le comportement mécanique et dynamique d'un cristal et donnent des informations importantes sur la nature des forces qui opèrent dans le solide. En particulier, elles fournissent des informations sur la stabilité, la rigidité et l'anisotropie des matériaux.

##### IV.4 .1. Les constantes élastiques :

Les constantes élastiques exigent la connaissance de la courbe de l'énergie en fonction de la déformation de la maille élémentaire. Les matériaux à structure cristalline hexagonal possèdent cinq constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{12}$ , et  $C_{13}$  en plus de la sixième constante  $C_{66}$  définie par  $C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ . Pour obtenir ces constantes élastiques de ces composés, nous avons utilisé le calcul numérique du premier principe en calculant les composés de la tenseur des contraintes  $\delta$  pour les petites taches, en utilisant le procédé mis au point récemment par Reshak et Morteza et intégré dans le code WIEN2k. Cette technique est décrite en détail dans la référence [21].

Théoriquement, les constantes élastiques sont définis au moyen d'un développement de Taylor de l'énergie totale  $E(V, \delta)$  pour le système, par rapport à une petite contrainte

( $\delta$ ) au réseau. Si l'on considère les vecteurs du réseau de Bravais de la structure cristalline hexagonale comme une forme de matrice (R), la distorsion du réseau (R') est exprimée en multipliant R avec la matrice de distorsion à savoir ( $R'=R*D$ ), qui s'écrit de la manière suivante :

$$D = \begin{pmatrix} 1 + \delta_{xx} & \delta_{xy}/2 & \delta_{xz}/2 \\ \delta_{yx}/2 & 1 + \delta_{yy} & \delta_{yz}/2 \\ \delta_{zx}/2 & \delta_{zy}/2 & 1 + \delta_{zz}/2 \end{pmatrix} \quad (\text{IV-07})$$

Avec la symétrie  $\delta_{yx} = \delta_{xy}$  et en notation de Voigt .Il est souvent commode de changer la notation de Voigt afin de réduire le nombre d'indices. La notation de Voigt remplace  $xx \rightarrow 1, yy \rightarrow 2, zz \rightarrow 3, zy$  (et  $yz$ )  $\rightarrow 4, xz$ (et  $zx$ ) $\rightarrow 5, xy$ (et  $yx$ ) $\rightarrow 6$ .

$$D = \begin{pmatrix} 1 + \delta_1 & \delta_6/2 & \delta_5/2 \\ \delta_6/2 & 1 + \delta_2 & \delta_4/2 \\ \delta_5/2 & \delta_4/2 & 1 + \delta_3/2 \end{pmatrix} \quad (\text{IV-08})$$

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

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left( \sum_{i=1}^6 \tau_i \delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} \delta_i \delta_j + O(\delta^3) \right) \quad (\text{IV-9})$$

Les termes linéaires disparaissent si la contrainte ne provoque pas de changements dans le volume du cristal. Sinon, sont  $\tau_i$  liés à la contrainte sur le cristal et sont des constantes élastiques,  $E(V_0, 0)$  est l'énergie du système à l'état

initial (sans contrainte) et  $V_0$  le volume de la maille élémentaire non déformée que nous l'utilisons pour évaluer les constantes élastiques.

Il existe cinq constantes élastiques indépendantes pour une symétrie hexagonale, appelées  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  et  $C_{44}$  [21]. Comme nous avons cinq constantes élastiques indépendantes, nous avons besoin de cinq contraintes différentes pour déterminer ces constantes élastiques. Les cinq distorsions utilisées dans l'ensemble hex-élastique sont décrites ci-dessous [21]. La première distorsion est écrite comme:

$$\begin{bmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{IV-10})$$

et il change la taille du plan de base tout en gardant l'axe z constant et l'énergie pour cette distorsion peut être obtenue comme [21]:

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

Le deuxième type de distorsion est une distorsion conservée en volume et conduit à la symétrie orthorhombique et s'écrit comme:

$$\begin{pmatrix} \left(\frac{1+\delta}{1-\delta}\right)^{\frac{1}{2}} & 0 & 0 \\ 0 & \left(\frac{1-\delta}{1+\delta}\right)^{\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{IV-12})$$

et l'énergie pour cette distorsion peut être obtenue comme:

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 ((C_{11} - C_{12}) \delta^2 + O(\delta^3)) \quad (\text{IV-13})$$

La troisième contrainte que nous avons utilisée est donnée par

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{pmatrix} \quad (\text{IV-14})$$

Cette déformation modifie le paramètre du réseau C et maintient la symétrie du réseau contraint hexagonal et l'énergie pour cette distorsion peut être obtenue par

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

La quatrième constante élastique,  $C_{55}$ , est déterminée au moyen d'une déformation du réseau, qui produit un objet de faible symétrie. La déformation est écrite comme:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & \delta \\ 0 & 1 & 0 \\ \delta & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{IV-16})$$

Et cela conduit à la symétrie triclinique et l'énergie pour cette déformation peut être écrite comme

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \delta(\tau_5) + V_0 ((2C_{55})\delta^2 + O(\delta^3)) \quad (\text{IV-17})$$

Enfin, la dernière contrainte que nous avons utilisée est le volume conservé et conserve la symétrie du réseau contraint hexagonal et peut s'écrire comme suit:

$$\begin{pmatrix} (1 + \delta)^{-\frac{1}{3}} & 0 & 0 \\ 0 & (1 + \delta)^{-\frac{1}{3}} & 0 \\ 0 & 0 & (1 + \delta)^{\frac{2}{3}} \end{pmatrix} \quad (\text{IV-18})$$

Et l'énergie est donnée par:

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 ((C_{zz}) \frac{\delta^2}{9} + O(\delta^3)) \quad (\text{IV-19})$$

$$\text{Avec } (C_{zz} = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}) \quad (\text{IV-20})$$

En pratique, pour calculer les constantes élastiques nous ajustons un polynôme de degré  $M$  et  $M$  change de 2 à  $N-1$ ,  $N$  est le nombre de données, puis les constantes élastiques sont calculées en utilisant la dérivée du second ordre ( $E''(\delta)$ ) de l'ajustement polynomial ( $E = E(V, \delta)$ ) de l'énergie par rapport aux déformations ( $\delta$ ) à la déformation nulle ( $\delta = 0$ ). Dans cette situation, nous sommes capables de vérifier la sensibilité de nos résultats (constantes élastiques) à l'ordre d'ajustement mais les résultats finaux sont pour un polynôme de degré 2 ( $M = 2$ ) car nous sommes dans le régime de la loi de Hooke [21].

#### IV.4 .2. La stabilité mécanique :

La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été originellement formulée par M. Born et K. Huang [22, 23], qui ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en une série de puissance des contraintes, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques, tout en considérant l'énergie positive. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques soit positivement définie (critère de Born). Une matrice est positivement définie si les déterminants des matrices d'ordres successifs qui la composent sont tous positifs. La stabilité mécanique d'un système hexagonal nécessite que les cinq constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  en plus de la sixième constante  $C_{66}$  définie par  $C_{66} = 1/2(C_{11} - C_{12})$ , sont présentés dans le tableau (IV-3) .On peut dire que les composés  $M_2CdC$  et  $Fe_2PbC$  sont mécaniquement stables car toutes ces constantes élastiques sont positives et répondent au critère de stabilité mécanique vérifient la relation (IV-21) [23].

$$\begin{cases} (C_{11} - C_{12}) > 0 \\ (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0 \\ C_{11} > 0, C_{44} > 0 \end{cases} \quad (\text{IV-21})$$

	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$	$B/C_{44}$
Ta <sub>2</sub> CdC	408.32	106.51	107.6	218.19	151.16	150.9	1.18
Hf <sub>2</sub> CdC	289.6	108.52	84.25	307.26	36.43	90.54	4.39
Zr <sub>2</sub> CdC	277.55	77.38	78.12	287.28	99.80	100.09	1.45
FM:Fe <sub>2</sub> PbC	396.97	198.09	138.22	266.8	120.09	99.44	1.8

**Tableau (IV-3).** Les valeurs des constantes élastiques en  $C_{ij}$ (GPa) des quatre phases MAX pour  $M_2CdC$  avec  $M = Zr, Hf, Ta$  et  $FM:Fe_2PbC$ .

Les valeurs des modules  $C_{ij}$  sont comparables a ceux des phases MAX [24]. Nos résultats montrent que la valeur de la constante  $C_{11}$  est plus grande que les autres constantes. Donc, on peut dire que la résistance de changement de longueur est la plus importante dans les composés. Les modules  $C_{ij}$  ont un poids lourd dans l'étude des matériaux surtout le module  $C_{44}$  à partir de ce module on peut déterminer plusieurs propriétés telles que la fragilité, ductilité . . . etc. Le module  $C_{44}$  montre que Ta<sub>2</sub>CdC est plus dur que Zr<sub>2</sub>CdC et Hf<sub>2</sub>CdC, en raison de son valeur plus élevée du module  $C_{44}$ . Ce résultat est similaire à celui trouvé dans la partie optimisation. Les valeurs du  $B/C_{44}$  indiquent que Hf<sub>2</sub>CdC est plus ductile que Ta<sub>2</sub>CdC et Zr<sub>2</sub>CdC (voir le tableau (IV-3)). (Les cristaux malléables sont caractérisés par de grandes valeurs du  $B/C_{44}$ , tandis que les solides cassants sont caractérisés par de faibles valeurs du  $B/C_{44}$  [25]. Les composés Zr<sub>2</sub>CdC, Hf<sub>2</sub>CdC, Ta<sub>2</sub>CdC et Fe<sub>2</sub>PbC sont très faible résistance au cisaillement parce que le  $C_{44}$  est inférieur à  $C_{11}$  et  $C_{33}$ .

#### IV.4 .3. Les propriétés mécaniques :

La connaissance des constantes élastiques  $C_{ij}$  nous permet de calculer d'autres grandeurs mécaniques (élastiques) telles que la compressibilité B, les modules d'Young et de cisaillement (Y et G), ainsi que le coefficient de Poisson( $\nu$ ) qui sont des paramètres importants dans les applications technologiques et fournissent une description fondamentale du comportement mécanique d'un matériau. Le module de compressibilité B donne la résistance à la fracture tandis que le module de cisaillement

G représente la résistance à la déformation plastique et donne le comportement d'un matériau sous une pression uniforme, c'est moins que le module de masse correspondant B. Ceci peut s'expliquer par la structure lamellaire de la phase Max. Les méthodes les plus souvent utilisées pour calculer ces modules à partir des  $C_{ij}$  sont la méthode de Voigt [22], méthode de Reuss [22] et méthode de Hill [22].

\* La méthode de Voigt [22]: On suppose la continuité des déformations, c'est à dire que les grains s'emboîtent parfaitement mais que des discontinuités de contraintes peuvent apparaître aux interfaces.

\* La méthode de Reuss [22]: On suppose la continuité des contraintes, c'est à dire que les contraintes sont uniformes à travers l'agrégat mais que les grains ne s'emboîtent pas parfaitement. Selon Voigt et Reuss les modules de compression et des cisaillement s'écrit sous la forme d'équation (IV-22 ).

$$\begin{aligned}
 B_V &= \frac{1}{9}[2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] \\
 B_R &= \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{(C_{11} + C_{12}) + 2C_{33} - 4C_{13}} \\
 G_V &= \frac{1}{30}[C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 12C_{66}] \\
 G_R &= \frac{5}{2} \frac{((C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2)^2 C_{44} C_{66}}{3B_V C_{44} C_{66} + ((C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2)^2 (C_{44} + C_{66})}
 \end{aligned} \tag{IV-22}$$

\* La méthode de Hill [22]: on utilise une simple moyenne arithmétique des quantités calculées dans le cas Reuss et Voigt pour exprimer le module de compression B et de cisaillement G, s'écrit sous la forme d'équation (IV-23 ).

$$\begin{aligned}
 G &= \frac{1}{2}(G_R + G_V) \\
 B &= \frac{1}{2}(B_R + B_V)
 \end{aligned} \tag{IV-23}$$

Le module de Young E et coefficient de poisson pour une structure hexagonale sont liés au module de compression B et de cisaillement G. par la relation (IV-24).

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

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{IV-24})$$

Le module de Young est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation, et est utilisé pour fournir une mesure de la rigidité de la matière solide, c'est à dire la plus grande valeur de E, est la plus rigide du matériau. En général, le module de Young pour les phases MAX est légèrement inférieur au binaire MX, les résultats obtenus sont reportés dans le tableau (IV-4).

	E(GPa)	B(GPa)	G(GPa)	A <sub>G</sub>	A <sub>B</sub>	$\nu$	f
Ta <sub>2</sub> CdC	320.02	178.84	133.15	1.47	0.33	0.2	2.7
Hf <sub>2</sub> CdC	173.54	160.05	65.77	0.34	0.97	0.3	1.03
Zr <sub>2</sub> CdC	245.09	145.5	100.51	0.98	1.42	0.22	0.95
Fe <sub>2</sub> PbC	272.73	216.34	105.72	1.24	0.27	0.29	2.47

**Tableau (IV-4).** Le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G), le module de Young (E), le rapport de Poisson ( $\nu$ ), le facteur d'anisotropie de cisaillement A<sub>G</sub>, Le facteur d'anisotropie de compressibilité A<sub>B</sub>, le coefficient linéaire de compressibilité (f).

On constate, d'après les résultats mentionnés dans le tableau.(IV-4), que le Ta<sub>2</sub>CdC est plus dure que Zr<sub>2</sub>CdC et Hf<sub>2</sub>CdC en raison de son valeur plus élevée du module de compressibilité (B). Le matériau Ta<sub>2</sub>CdC montre une plus grande rigidité en raison de son valeur plus élevée du module d'Young (Y). Le coefficient de Poisson peut également être utilisé pour distinguer la fragilité et la ductilité en métal et intermétalliques des matériaux, selon Frantsevich et al. [26]. Les métaux ayant un coefficient de Poisson d'environ 1/3 sont ductile, alors que les métaux ayant un coefficient de Poisson moins de 1/3 sont déduites comme étant fragile. Sur la base du

coefficient de Poisson représenté sur le Tableau (IV-4), il est également constaté que les composés  $\text{Fe}_2\text{PbC}$ ,  $\text{Zr}_2\text{CdC}$ ,  $\text{Hf}_2\text{CdC}$  et  $\text{Ta}_2\text{CdC}$  présentent la nature fragile. Les fissures dans les cristaux sont directement liées à l'anisotropie des propriétés thermiques et élastiques au système hexagonal et l'existence d'une forte liaison entre les atomes de métaux de transition et le carbone et la liaison relativement faible entre les atomes métalliques et les atomes de cadmium [27]. Les systèmes hexagonaux peuvent être caractérisés par deux facteurs d'anisotropie distincts [27]. Pour la structure hexagonale, le facteur d'anisotropie de cisaillement est défini par deux forces dans les deux directions [0011] et [0010] exercées sur le plan (1000), [27]. Nous définissons le facteur d'anisotropie  $A_G$  comme suit:

$$A_G = \frac{4c_{44}}{c_{11} + c_{33} - 2c_{13}}. \quad (\text{IV-25})$$

Le facteur d'anisotropie de compressibilité  $A_B$  est défini comme le rapport du module de masse unidirectionnel selon [0001] et [1000], [27]:

$$A_B = \frac{(C_{33} - C_{13})}{(C_{11} - C_{13}) - (C_{13} - C_{12})}. \quad (\text{IV-26})$$

L'anisotropie de cisaillement est plus importante que l'incompressibilité de l'anisotropie et tout écart supérieur ou inférieur à 1 correspond à une anisotropie élastique [27]. Enfin, le rapport entre les coefficients linéaires de compressibilité  $f = \frac{K_c}{K_a}$  des cristaux hexagonaux peut être obtenu à partir de l'indice

$$f = \frac{K_c}{K_a} = (C_{11} + C_{12} - 2C_{13}) / (C_{33} - C_{13}) \quad [22]. \quad (\text{IV-27})$$

Les résultats montrent que pour  $\text{Ta}_2\text{CdC}$ ,  $\text{Hf}_2\text{CdC}$ ,  $\text{Zr}_2\text{CdC}$  et  $\text{Fe}_2\text{PbC}$ ,  $f = (2.7, 1.03, 0.95, 2.47)$  respectivement, on peut dire que si:

- 1)  $f = 1$ , le matériau est isotrope [22].
- 2)  $f < 1$ , ce qui signifie que la compressibilité de ces cristaux le long de l'axe c est inférieure à celle de l'axe a [22].
- 3)  $f > 1$ , c'est - à - dire pour ce matériau, la direction C est plus douce [22].

---

**References**

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal properties (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, P. M. Luitz, wien 97, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 1999.
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140, 1965.
- [4] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 1992;45:13244
- [5] W. Kohn, Phys. Rev. A 34, 737, 1986.
- [6] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188, 1976.
- [7] An Augmented PlaneWave Plus Local Orbitals Program for Calculating crystals Properties. Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz.(2008)
- [8] F. D. Murnaghan, “The Compressibility of Media under Extreme Pressures,” Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA, Vol. 30, No. 9, 1944, pp. 244-247.
- [9] G. Hug, M. Jaouen and M. W. Barsoum, Phys. Rev. B 71, 024105 (2005).
- [10] G. Hug, M. Jaouen and M. W. Barsoum, Phys. Rev. B 71, 024105 (2005).
- [11] Z. Sun, R. Ahuja, S. Li, J. M. Schneider, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 899.
- [12] B. Ghebouli, M. A. Ghebouli, M. Fatmi, L. Louail, A. Bouhemadou, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 25(2015) 915-925.
- [13] A. Yakoubi, O. Baraka, B. Bouhafs - Results in Physics, 2012 - Elsevier
- [14] [periodictable.com/Properties/A/SpaceGroupName.sp.htm](http://periodictable.com/Properties/A/SpaceGroupName.sp.htm)
- [15] M. Leitner, Crystal Lattice Structures: Index by Space Group.
- [16] Z. W. Huang, Y. H. Zhao, H. Hou, P. D. Han, Physica B 407 (2012) 1075–1081
- [17] A. Yakoubi, H. Mebtouche, M. Ameri and B. Bouhafs. Materials Sciences and Applications. 2, 10, 2011.
- [18] A. Bouhemadou, Appl Phys A (2009) 96: 959–967

- 
- [19] | Pauling, L.: The Nature of the chemical bond IV. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. *J. Am. Chem. Soc.* 54, 3570–3582 (1932)
- [20] E. Schreiber, O. L. Anderson et N. Soga, *Elastic constants and their measurement* (McGraw-Hill, Inc. USA). (1973).
- [21] Morteza Jamal, User's guide, Hex-elastic\_13.2 (Release 27.08.2013).
- [22] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, *Phys. Status Solidi B* 248 (2011) 228.
- [23] M.S. Islam, A.K.M.A. Islam, *physica B* 406 (2011) 275-279.
- [24] A. Bouhemadou, Volume 403, Issue 17, *Physica B: Condensed Matter*, 2008 - Elsevier.
- [25] First-principles study on electronic structure and elastic properties of  $Ti_2SC$ .  
Y.L.Du, Z.M.Sun, H.Hshimoto, W.B.Tian.
- [26] I.N.Frantsevich , F.F.Voronov and S.A.Bokuta, *Elastic Constants and Elastic moduli of Metals and Insulators Handbook*, Edited by I. N. Frantsevich ( Naukuva Dumka, Kiev),PP.60-180.(1983).
- [27] Y. Medkour, A. Roumili, and D. Maouche, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 44, 125–129 (2008).

# *Conclusion générale*

## Conclusion Général

Notre travail est consacré à l'étude des phases MAX de type  $M_2CdC$  ( $M = Zr, Hf, Ta$ ) et  $Fe_2PbC$ . Nous avons utilisé des méthodes des premiers principes basées sur la Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT) à travers la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code de calcul Wien2k, en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) définie par Perdew et Wang [3]. Pour les propriétés structurales de  $Ta_2CdC$ ,  $Zr_2CdC$ ,  $Hf_2CdC$ ,  $Fe_2PbC$ , nos résultats d'optimisation des paramètres libres et les paramètres des réseaux des quatre composés se situent dans la gammes des résultats trouvés pour les autres composés de la même famille c'est pour cela que nous estimons que nos prédictions sont en bon accords avec ce qui en est comme informations sur ces composés, nous avons déduit que  $Ta_2CdC$  plus dure que  $Zr_2CdC$  et  $Hf_2CdC$ . Pour le composé  $Fe_2PbC$  nous avons trouvé que l'arrangement ferromagnétique de  $Fe_2PbC$  est plus favorable que la configuration non magnétique. Nous avons calculé les quatre énergies de formations des composés à base de carbone, qui nous permettent de dire que la synthèse de ces quatre composés peut être réalisée. Également le moment magnétique total de  $4,15 \mu_B$  est issu de l'ordre des spins magnétiques Fe qui confirme le comportement ferromagnétique de la phase  $Fe_2PbC$  MAX. Nous avons étudié les propriétés électroniques en déterminant les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charge, les résultats ont montré que le  $Hf_2CdC$  est le plus conducteur, nous avons conclu que le produit chimique des liaisons des composés est métallique - covalent - ionique qui est caractérisé par la forte hybridation p-d entre les états p (Cd) et d (M) pour  $M_2CdC$ , ( $M = Zr, Hf, Ta$ ) et les états p (Pb) et d (Fe) pour le composé  $Fe_2PbC$ . Pour vérifier la stabilité mécanique de l'état fondamental, on a calculé les constantes élastiques. À cet effet on a tracé les évolutions des énergies totales en fonction des contraintes, puis on a ajusté ces courbes suivant un polynôme de deuxième degré ainsi nous avons calculés le module de Young et le module de cisaillements, le facteur d'anisotropie de compressibilité  $A_B$ , le facteur d'anisotropie  $A_G$ . Nous espérons que nos résultats de propriétés structurales, électroniques et magnétiques fournissent des prédictions aux expérimentateurs pour explorer ces nouveaux matériaux  $M_2CdC$ , ( $M = Zr, Hf, Ta$ ),

Fe<sub>2</sub>PbC, dans leurs études expérimentales dans le futur. La méthode FP-LAPW a montré sa puissance de calcul, pour l'étude des nouveaux matériaux en particulier les phases MAX de type M<sub>2</sub>CdC (M = Ta, Zr, Hf) et Fe<sub>2</sub>PbC. Car c'est une méthode « tout électron » qui ne fait aucune forme d'approximation pour le potentiel et la densité de charge. Les résultats obtenus nous encouragent d'étendre nos travaux sur ce type de matériaux et d'étudier les propriétés optiques et thermodynamiques de ces composés.

*publications*

# A Novel Theoretical Study of Elastic and Electronic Properties of $M_2CdC$ ( $M = Zr, Hf,$ and $Ta$ ) MAX Phases

M. MEBREK<sup>a,b,\*</sup>, A. MOKADDEM<sup>b</sup>, B. DOUMI<sup>c</sup>, A. YAKOUBI<sup>a</sup> AND A. MIR<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire d'Etude des Matériaux et Instrumentations Optiques, Département Matériaux et Développement Durable, Faculté des Sciences Exactes, Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès, 22000, Algeria

<sup>b</sup>Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh, 32000 El Bayadh, Algeria

<sup>c</sup>Faculty of Sciences, Department of Physics, Dr. Tahar Moulay University of Saïda, 20000 Saïda, Algeria

<sup>d</sup>Faculty of Physics, Department of Science and Technology, Relizane University Centre CUR, 48000 Relizane, Algeria

(Received July 19, 2017; in final form October 21, 2017)

In this study, we have investigated the structural, electronic, and elastic properties of the  $M_2CdC$  ( $M = Ta, Zr,$  and  $Hf$ ) MAX phases, using the first-principle methods based on the density functional theory. The calculated formation energies revealed that these compounds are thermodynamically stable in the hexagonal MAX phase. The stability is confirmed by the elastic constants and the conditions of mechanical stability criterion. Also, we have determined the bulk and shear modules of the Young modulus and the Poisson coefficient. The band structures indicate that the three materials are electrically conductive. The chemical bond in  $M_2CdC$  is covalent-ionic in nature with the presence of metallic character. For the density of states the hybridization peak between  $M d$  and  $C p$  occurs in the lower energy range. We have found that there is no gap for these materials due to the existence of a maximum peak of DOS around Fermi level.

DOI: [10.12693/APhysPolA.133.76](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.76)

PACS/topics: MAX phases, *ab initio* calculations, structural properties, electronic properties, elastic properties, crystal structure

## 1. Introduction

For fifty years, the carbides and nitrides materials have been known for their interest in research. In the 1960s the searchers discovered more than 100 carbides and nitrides. The so-called nanolaminates or MAX phases since their discovery by Nowotny et al. [1] have attracted a lot of interest among the research community due to their remarkable properties having attributes of both ceramic and metal [1, 2]. Their general formula can be written as  $M_{n+1}AX_n$  where  $M$  is a transition metal,  $A$  is a group element and  $X$  is carbon and/or nitrogen, and  $n = 1-3$  [2, 3]. Most of the MAX phases have  $M_2AX$  stoichiometry.

The coordination of the  $A$  element is trigonal prismatic, whereas for  $X$  it is octahedral [4]. For this crystal structure, the height of the  $M$  atoms above the  $X$  sheets is determined by a free internal parameter designated by  $Z_M$ . Then, the dimensionless crystallographic coordinate is defined by  $z_M = Z_M/c$ , where the planes  $M$  and  $A$  are evenly spaced for the ideal value of  $z_M = 1/12 = 0.0833$  [4]. Generally, the MAX phases have interesting properties; they are good electrical and thermal conductors [5] resistant to oxidation, tolerant damage and relatively low, low thermal expansion, elastically rigid [6] high elastic modulus machinable [7] excellent thermal resistance and corrosion resistance [79]. Besides,

the MAX phases are used as trainers for health care products, as well as hot pressing tools and resistance heating elements [10, 11]. Bortolozzo et al. [12] computed the magnetic measurements and the resistivity of  $Ti_2InC$  by X-ray diffraction. Scabarozzi et al. [13] report on correlations of specific measurements of heat and transport in the MAX phase family. In addition, the electronic properties of these materials have been studied theoretically and experimentally [14]. Recently, the physical properties of thin films MAX phases have been reported [10], where the anisotropy of their conductivity is of great interest, but it is difficult to solve this problem experimentally [10].

The two-dimensional (2D) or MXenes materials with  $M$  a transition metal and  $X$  are  $C$  or  $N$  have attracted much attention because of their unique mechanical and electronic properties and their many potential applications [15]. Recently, the family of 2D materials was synthesized by the exfoliation of the layered ternary transition metal carbides, which are known as MAX phase [16, 17]. The layered structure does the exfoliation of the MAX phases which are feasible by suppression of the group "A" ( $Al, Si, Ga, In,$  and  $Sn$ ) from the bulk MAX phases, 2D MXenes which share the structural similarities with graphene can be obtained [18]. The extraordinary properties of 2D MXenes have been studied invasive since its experimental synthesis [19]. High conductivities and high elastic moduli are found in MXenes [15]. The study of the carbide properties of transition metals of the general formulae  $M_2C$  or  $M$  is a transition metal of column V or VI of the periodic table ( $M = Zr, Hf, Ta$ ) are

\*corresponding author; e-mail: [mabrekoued22@gmail.com](mailto:mabrekoued22@gmail.com)

already studied in [15, 18, 20–25], can be concluded in the following points.

1) All the looked MXenes are metallic in the strain free state and the metallic characteristics are not influenced even with a large applied strains [15].

2) The formation energy decreases with the increase in the number of valence electrons. This can be attributed to the filling of the anti-bound states [21].

3) The type of bonding in these materials is a mixture of a metallic character with a mixture of the covalent bonds of ionic character [21].

4) The bonding nature is rather covalent than metallic with, however, an ionic aspect. The ionic character of the M–C bond is determined by a large transfer of charge from the M atoms to the C atoms which are more electronegative [21].

5) Among the MXenes studied, the magnetic moment of  $\text{Hf}_2\text{C}$  exhibits a large variation which makes it magnetic with a magnetic moment of  $1.5 \mu_B/\text{unit}$  at a strain of 1.80%. The analysis shows that the magnetism originates from the shift of the Hf bands ( $5d$ ) [15].

6) 2D sheets of transition metal carbides are fairly inflexible when drawn along the basal plane. They should also be admirable conductors of electricity. This new family of solids, which we label MXenes, present much more possibilities of the composition of properties compared to graphene [23].

Our work supports the idea of the existence of a new class of superconducting materials. Despite all the efforts, it is obvious that the  $\text{Zr}_2\text{CdC}$ ,  $\text{Hf}_2\text{CdC}$ , and  $\text{Ta}_2\text{CdC}$  MAX phases compounds have not been subjected to theoretical and experimental studies. The aim of our work is to calculate and investigate the structural, electronic, and elastic properties of these three MAX phases, using first-principle calculations of density functional theory (DFT) within the full-potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW) approach.

## 2. Method of calculation

We have computed the structural, electronic, elastic properties of the  $\text{M}_2\text{CdC}$  compounds, with  $\text{M} = \text{Ta}$ ,  $\text{Zr}$ , and  $\text{Hf}$ , using the first-principle calculations of density functional theory (DFT) based on the full-potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW) method as implemented in WIEN2k code [26, 27] which is better approach to calculate many proprieties for several materials. In our calculations, we have treated the exchange and correlation potential by the use of local density approximation (LDA) defined by Perdew and Wang [28].

The  $\text{M}_2\text{CdC}$  ( $\text{M} = \text{Ta}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ) three materials belong to the MAX phases, which have a hexagonal structure with a space group  $P6_3/mmc$ , No. 194 (see Fig. 1). The electronic configurations of the sets of the system studied are:  $\text{Ta}((\text{Xe})5d^36s^2)$ ,  $\text{Zr}((\text{Kr})5s^24d^2)$ ,  $\text{Hf}((\text{Xe})6s^24f^{14}5d^2)$ ,  $\text{Cd}((\text{Kr})4d^{10}5s^2)$ , and  $\text{C}((\text{He})2s^22p^2)$ . We have chosen muffin-tin radii  $R_{\text{MT}}$  as 2.6, 1.9, 2.8, 2.65, and 1.4 for the Ta, Zr, Hf, Cd, and C atoms, respectively, in such a way that the muffin-tin spheres do not overlap. The number of  $k$  points used

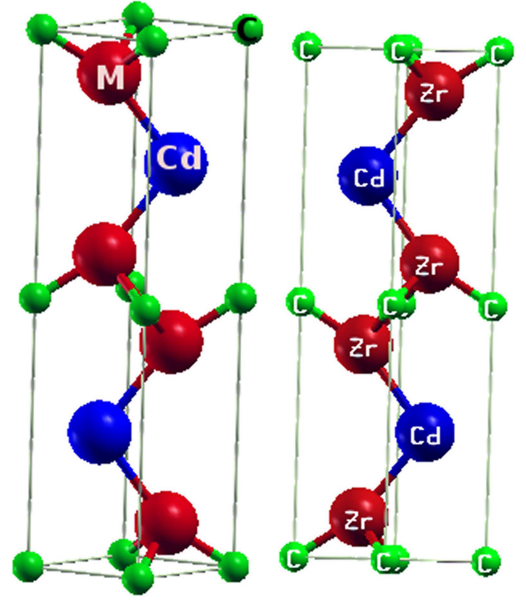


Fig. 1. The crystal structure of  $\text{M}_2\text{CdC}$ ,  $\text{M} = \text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Ta}$  (space group  $P6_3/mmc$ ).

in the integration of the first Brillouin zone is 1500 for the three compounds. The  $R_{\text{MT}}K_{\text{max}}$  is taken equal to 7 (where  $R_{\text{MT}}$  represents the smallest radius of muffin-tin and  $K_{\text{max}}$  is the cut-off of plane waves), and inside the spheres the wave functions of the valence region extend to  $l_{\text{max}} = 10$ .

## 3. Results and discussion

### 3.1. Structural properties

To determine the elastic constants and electronic structures, we have firstly calculated the ground state properties of our compounds such as the total energies, the lattice constants ( $a$  and  $c$ ), internal factor ( $Z$ ), bulk modulus ( $B$ ) and their pressure derivatives ( $B'$ ). We have calculated these parameters by the fitting the total energy as a function of volume, using the Murnaghan equation [29]. Our results and other theoretical calculations are summarized in Table I. As in the case of other *ab initio* calculations for different compounds  $\text{M}_2\text{AX}$  ( $\text{M}$ : Ti, Zr, and Hf), [10, 30, 31], the bulk modulus values of the three compounds studied are compared to those of the MAX phases [32, 33]. The bulk moduli  $B$  of  $\text{Zr}_2\text{CdC}$ ,  $\text{Hf}_2\text{CdC}$ , and  $\text{Ta}_2\text{CdC}$  were found to be 146.82, 165.46, and 211.78 GPa, respectively, and are the same as  $\text{M}_2\text{SCM}$  ( $\text{M} = \text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ) [33], and that of Sun et al. [34]. We note that when we go on increasing Zr–Hf–Ta and fixing  $\text{A} = \text{Cd}$  and  $\text{X} = \text{C}$  the mass modulus of  $\text{M}_2\text{AC}$  increases. On the basis of the comparison between the bulk moduli of the  $\text{M}_2\text{AlC}$  phase ( $\text{M} = \text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ...) and the bulk modulus of the corresponding binary carbide MC. Sun et al. have shown that the  $\text{M}_2\text{AC}$  phases MAX can be divided into two groups. A group with transition metals V–B and VI–B where the bulk modulus of  $\text{M}_2\text{AC}$  is approximately the same as MC and the second group with transition metals IV–B where the  $\text{M}_2\text{AC}$

mass modulus is significantly less than MC. Our calculations show that the three MAX phases studied in this ratio belong to the second group with their bulk moduli significantly lower than their binary carbides [3334]. Another remark is that the internal equilibrium coordinates  $Z_M$  increases as the atomic number of the transition metal (Zr→Hf→Ta) decreases It is reported that Ta<sub>2</sub>CdC is more difficult than Zr<sub>2</sub>CdC and Hf<sub>2</sub>CdC.

TABLE I

The equilibrium lattice parameters  $a$ ,  $c$  [Å] and  $c/a$ , internal parameter  $Z$ , bulk modulus  $B$  and its pressure derivative  $B'$  for M<sub>2</sub>CdC with M = Zr, Hf, and Ta.

	$a$	$c$	$c/a$	$B_0$	$B'$	$Z$
Ta <sub>2</sub> CdC	3.145	13.997	4.44	211.78	4.4	0.073
Hf <sub>2</sub> CdC	3.176	14.453	4.55	165.46	4.02	0.084
Zr <sub>2</sub> CdC	3.226	14.839	4.59	146.82	4.03	0.081

### 3.2. The formation energies and cohesive energies

To study the relative stabilities of the hexagonal phases, it is necessary to calculate the energy of formation ( $E_{\text{form}}$ ) per atom using the Eq. (1) [35]:

$$E_{\text{form}}^{\text{M}_2\text{CdC}} = \frac{E_{\text{tot}}^{\text{M}_2\text{CdC}} - [xE_{\text{at}}^{\text{M}} + yE_{\text{at}}^{\text{Cd}} + zE_{\text{at}}^{\text{C}}]}{x + y + z}. \quad (1)$$

Whither  $x, y, z$  indicate a number of M, Cd, and C atoms in a unit cell of in the cell, respectively  $E_{\text{form}}^{\text{M}_2\text{CdC}}$ ,  $E_{\text{form}}^{\text{M}}$ ,  $E_{\text{form}}^{\text{Cd}}$ , and  $E_{\text{form}}^{\text{C}}$  are the calculated energies. M denotes a metal and Zr, Hf and Cd crystallizing in the hexagonal structure ( $P63/mmc$ , Mg prototype [3638], Ta crystallizes in the centered cubic structure of space  $Im - 3m$ , prototype W), C crystallizes in the diamond structure (spatial group  $Fd3 - m$ ), [39]. There are two atoms in the unit cell for each metal. The formation energy calculation gives the following value. Values  $-0.81$ ,  $-0.55$ , and  $-0.47$  eV/atom for Zr<sub>2</sub>CdC, Hf<sub>2</sub>CdC and Ta<sub>2</sub>CdC respectively are listed in Table II. All values are negative. It assures the stability of the compound since we have energetically favorable systems.

TABLE II

The calculated values of the formation energy  $E_{\text{form}}$  [eV/at.], bulk modulus  $B$  [Gpa], cohesive energy  $E_{\text{coh}}$  [eV/at.] and the valence electron concentration (val-el) for M<sub>2</sub>CdC, with M = Zr, Hf, and Ta.

	Ta <sub>2</sub> CdC	Hf <sub>2</sub> CdC	Zr <sub>2</sub> CdC
$E_{\text{eq}}$	-147450.66897	-143226.11555	-51278.10579
$E_{\text{form}}$	-0.47	-0.55	-0.81
$E_{\text{coh}}$	8.9	8.5	7.8
val-el	152	148	92
$B$	211.78	165.46	146.82
$E_{\text{F}}$	0.7	0.93	0.65

The importance of cohesive energy is the fact that it represents the ground state of the solid, its sign such measures that the solid is stable or not. The isolated atomic energies are calculated with the same WIEN2K

code using the base of the augmented plane wave. We calculated the energies of the individual atoms by increasing the unit cell of a face-centered cubic structure up to 30 Bor (about 16 Å), [40] for the three materials. The cohesive energy  $E_{\text{coh}}^{\text{M}_2\text{CdC}}$  of M<sub>2</sub>CdC is known as the total energy of the constituent atoms minus the total energy of the compound [35] is given by:

$$E_{\text{coh}}^{\text{M}_2\text{CdC}} = \frac{[xE_{\text{at}}^{\text{M}} + yE_{\text{at}}^{\text{Cd}} + zE_{\text{at}}^{\text{C}}] - E_{\text{tot}}^{\text{M}_2\text{CdC}}}{x + y + z}, \quad (2)$$

where  $E_{\text{coh}}^{\text{M}_2\text{CdC}}$  is the total energy of the unit cell used in the present calculation,  $x, y, z$  are the atom numbers of M, Cd, C atoms in the unit cell, respectively,  $E_{\text{coh}}^{\text{M}_2\text{CdC}}$  refers to the total energy of type M<sub>2</sub>CdC in the equilibrium configuration  $E_{\text{coh}}^{\text{M}}$ ,  $E_{\text{coh}}^{\text{Cd}}$ ,  $E_{\text{coh}}^{\text{C}}$  are the atomic energies isolated from the pure constituents. The calculated cohesive energies are shown in Table II. The calculated cohesive energies are respectively 7.8 eV / atom, 8.5 eV / atom and 8.9 eV / atom for Zr<sub>2</sub>CdC, Hf<sub>2</sub>CdC and Ta<sub>2</sub>CdC Therefore, The larger the absolute value, the more stable the crystal structure, From this result, it can be concluded that the Ta<sub>2</sub>CdC configuration has the most structural stability Because of the uppermost absolute value of the cohesive energy. and the Hf<sub>2</sub>CdC configuration has relatively low structural stability, whereas the structural stability of the Zr<sub>2</sub>CdC configuration is the worst because of the lowest absolute value of cohesive energy [41].

### 3.3. The electronic properties

The importance of the electronic properties of a material lies in the fact that they inform us about the electronic and thermal conductivity, they also make it possible to analyze and to understand the nature of the bonds which form between the different elements of this material; these properties include band structures, state densities and charge densities.

#### 3.3.1. The electronic band structure

Figure 2 shows the band structure of the study systems calculated from the optimal values. Noting the overlap of the valence and conduction bands at Fermi level and the absence of a band. The valence bands are shifted to the conduction bands for these compounds. the states of lower energies of below Fermi level come from the C-2s states, these states are separated from the upper part of the valence band, the upper part of Valence consists mainly of states (M = Ta, Hf, Zr)- $d$ , C- $p$ , and Cd-5s, 5p. The states near the Fermi level are the (M = Ta, Hf, Zr)- $d$ , states which offer birth to magnetic properties of this compounds [42]. This result confirms the metallicity of these materials. The band structures also exhibit strong anisotropic characteristics with smaller energy dispersion along the  $c$  axis. The electrical conductivity is anisotropic for this material, i.e. the electrical conductivity along the  $c$  axis is much lower than that of the basal plane [10]. The three materials are characterized by the existence of pseudo-gaps, between bond states and unbound. A similar pseudo deviation is also found in many other MAX phases [3143].

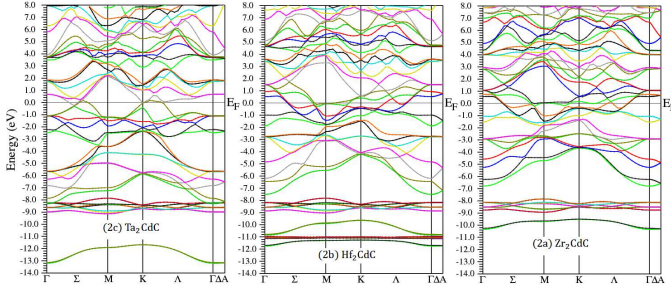


Fig. 2. Calculated band structure of  $M_2CdC$ :  $M = Zr, Hf, Ta$ .

### 3.3.2. The density of states

The projected total (DOST) and partial (DOSP) state densities between -14 and 8 are illustrated in figures. (3a, 3b, 3c, 3d), respectively, and the Fermi level is taken as the origin of the energies. The analysis of the total and partial densities of the  $Zr_2CdC$ ,  $Hf_2CdC$ ,  $Ta_2CdC$  indicates a non-zero density at Fermi level and the absence of the forbidden band  $E_g$  allows us to deduce that these materials have a metallic nature. Thus, the wide values of the Fermi energies ( $E_F$ ) (see Table II) confirms this result. On the other hand, an important characteristic is the existence of a pseudo gap in the DOS in the vicinity of the Fermi level, which is an indication of stability [43]. At the level of Fermi, the DOS is 2.44, 2.04 and 1.77 states per unit cell per eV, for  $Zr_2CdC$ ,  $Hf_2CdC$  and  $Ta_2CdC$  respectively. Therefore there is a provision, to the decrease of  $E_F$  with increasing atomic numbers of the transition metal M. It can be concluded that  $Ta_2CdC$  is more conductive than  $Hf_2CdC$  and  $Zr_2CdC$ . On the other hand, the carbon and cadmium do not imply in the DOST at Fermi level which means they do not involve

in the conduction properties. We have noted that the electrons of the  $d$  state of metal M ( $M = Zr, Hf, Ta$ ) are predominantly involved in DOST due to the peak plus near-Fermi level instance, which shows that the metallic character of these compounds comes from the  $d$ -state of the transition metal. The PDOS (Fig. 3b,c,d) shows another interesting feature: the  $Zrd$  and  $Cp$  hybridization peak is lower in energy than that of  $Zrd$  and  $Cdp$ . This suggests that the M ( $M = Zr, Hf, Cd$ ) and C are more rigid than the  $Md$ ,  $Cdp$  bonds. These results are in agreement with other results calculated on some MAX phases [44].

### 3.3.3. The charge density

The calculation of the electronic charge density which is generally in a plane or in a direction, the latter informs us of the transfer of charge and therefore of the nature of the connections. Thus, in order to visualize the nature of the character of the  $Zr_2CdC$  bonds,  $Hf_2CdC$ ,  $Ta_2CdC$  we calculated the charge densities as the contour in the basal plane (112). To better understand it is important to call the electronegativity of the atom, the electronegativity of an atom is a concept that covers two properties: Its ability to attract electrons from its established bonds

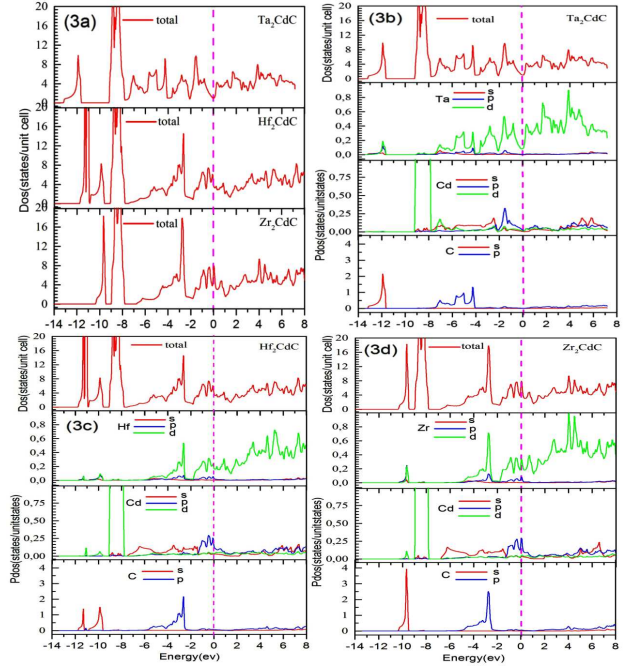


Fig. 3. Total and partial density of states of  $M_2CdC$ ,  $M = Zr, Hf, Ta$ . The Fermi level is set to zero energy and marked by a vertical dashed line.

with other atoms and its ability to keep them. Actually speaking of electronegativity of an isolated atom has no meaning since this property only manifests itself when links are established. However for a given element the behavior is substantially constant and an average numerical value representative of the electronegativity character of this atom can be given. The analysis of the charge density in figure 4(a, 4b, 4c) allows us to deduce that the interaction between the atom ( $M = Zr, Hf, Ta$ ) and the carbon is covalent in nature and very hard. Thus, the more electronegative nature of the C atom (electronegativity of C = 2.55) [45] compared to the M atom ( $M = Zr, Hf$  and  $Ta$ ) (electronegativity of Zr, Hf and Ta is 1.33, 1.3, 1.5, respectively) [45] confirms the presence of an ionic bond between M and C. Whereas the more electronegative nature of Cd (electronegativity of Cd = 1.69) [45] confirms the presence of the ionic bond between Cd and M. The chemical bond of these compounds is metallic covalent-ionic. The covalent bond is due to the local interactions of the hybridization M ( $M=Zr, Hf, Ta$ )- $d$  and C- $p$ , and the ionic bond is relative to the local interactions of the hybridization M = Zr, Hf, Ta- $d$  and C- $p$ .

### 3.4. Elastic properties

The elastic properties have an important role by giving useful knowledge on the nature of the bonding between the neighboring atomic planes, the elastic constants are used to define the mechanical stability of the deformation of the crystal face. as the elastic constants for the  $M_2CdC$  compound is evaluated for the first time, and no experimental or theoretical study exists, we can not to liken them with other results. For a hexagonal crystal

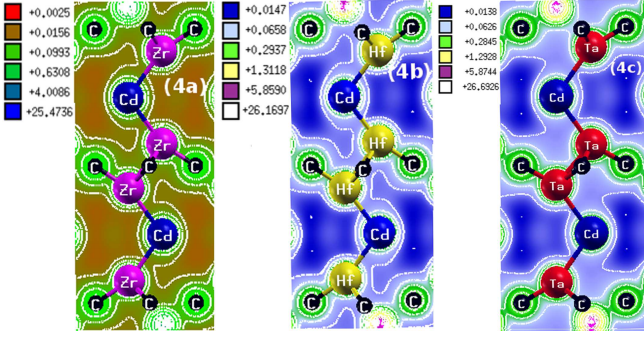


Fig. 4. Charge-density contours for: (a)  $Zr_2CdC$ , (b)  $Hf_2CdC$ , (c)  $Ta_2CdC$ . Cuts are made in the  $(11\bar{2})$  plane.

has six different symmetry elements ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  and  $C_{66}$ ), and only five of them are independent since  $C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ . Criterion of the mechanical stability is [46, 47]:

$$\begin{cases} (C_{11} - C_{12}) > 0 \\ (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0 \\ C_{11} > 0, C_{44} > 0 \end{cases} \quad (3)$$

TABLE III

Elastic constant  $C_{ij}$  for  $M_2CdC$  with  $M = Zr, Hf,$  and  $Ta$ .

	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$	$B/C_{44}$
$Ta_2CdC$	408.32	106.51	107.6	218.19	151.16	150.9	1.18
$Hf_2CdC$	289.6	108.52	84.25	307.26	36.43	90.54	4.39
$Zr_2CdC$	277.55	77.38	78.12	287.28	99.80	100.09	1.45

The computations of the second-order elastic constants of  $M_2CdC$  are shown in Table III. It can be said that the  $M_2CdC$ , compounds are mechanically stable because all these elastic constants are positive and cater for the criterion of mechanical stability [47].  $C_{44}$  module shows that the  $Ta_2CdC$  is harder than  $Zr_2CdC$  and  $Hf_2CdC$ , this result is similar to that found in the optimization part. The  $B/C_{44}$  values indicate that  $Hf_2CdC$  is more ductile than  $Ta_2CdC$  and  $Zr_2CdC$  (see Table IV). Malleable crystals are characterized by large  $B/C_{44}$  value, whereas brittle solids are characterized by small  $B/C_{44}$  value [46]. The compressibility modulus  $B$  and the shear modulus  $G$  are obtained from the Hill approximation, this approximation is based on the Reuss and the Voigt approaches with  $B = (B_V + B_R) = B_H$  (the Hill bulk modulus) and  $G = (G_V + G_R) = G_H$  (the Hill shear), [47]. These results are presented in Table IV. The Young modulus  $E$  and the Poisson coefficient  $\nu$  for a hexagonal structure are related to the compression modulus  $B$  and shear modulus  $G$ , this module expresses the resistance of the material to a unidirectional stress are determined by the relations  $E = 9BG/(3B + G)$  and  $\nu = (3B - E)/6B$  [47]. In general, the Young modulus for the MAX phases is slightly less than the MAX binary. The cracks in the crystals are directly related to the anisotropy of the thermal and elastic properties to the hexagonal system and the existence

of a strong bond between the transition metal atoms and the carbon and the relatively weak bond between the metal atoms and the  $Cd$  atoms bring us back to the elastic anisotropic behavior of these compounds. [47]. The hexagonal systems can be characterized by two distinct anisotropy factors [48] For the hexagonal structure, the shear anisotropy factor is defined by two forces in the two directions [011] and [010] exerted on the (100), [49]. We define the anisotropy factor  $A_G = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}}$ . The compressibility anisotropy factor is defined as the ratio of the unidirectional mass modulus along [001] and [100], [49]: by:  $A_B = \frac{(C_{33} - C_{13})}{(C_{11} - C_{13}) - (C_{13} - C_{12})}$ . The shear anisotropy is more important than the incompressibility of the anisotropy and any deviation greater or less than 1 corresponds to an elastic anisotropy [49] From the Criterion of Pugh [48], a material must behave ductile if  $G/B < 0.5$ , otherwise it should be fragile. Finally, the ratio between the linear coefficients of compressibility  $k_c/k_a$  of the hexagonal crystals can be obtained from the index  $f = \frac{k_c}{k_a} = (C_{11} + C_{12} - 2C_{13})/(C_{33} - C_{13})$  [50]. The results show that for  $Ta_2CdC$ ,  $Hf_2CdC$  and  $Zr_2CdC$ ,  $f = (2.7, 1.03, 0.95)$  respectively, it can be said [51] that if:

- 1)  $f = 1$ , the material is isotropic;
- 2)  $f < 1$  the compressibility of crystal along  $c$  axis is less than that of  $a$ -axis;
- 3)  $f \geq 0$  the material is soft in  $c$  direction.

We observe, according to the results shown in Table IV, the Young  $E$  modulus, compression  $B$ , shear value  $G$  and the Poisson coefficient  $\nu$  of the three compounds studied are comparable to those of the MAX phases [52], it is indicated that  $Ta_2CdC$  is harder than  $Zr_2CdC$  and  $Hf_2CdC$ .

TABLE IV

The bulk modulus  $B$ , shear modulus  $G$ , the Young modulus  $E$  (all in [GPa]), the Poisson ratio  $\nu$ , anisotropic factors  $A_G$ ,  $A_B$  linear compressibility ratio  $f = \frac{k_c}{k_a}$  for  $M_2CdC$  with  $M = Zr, Hf,$  and  $Ta$ .

	$E$	$B$	$G$	$A_G$	$A_B$	$\nu$	$f$	$G/B$
$Ta_2CdC$	320.02	178.84	133.15	1.47	0.33	0.2	2.7	0.74
$Hf_2CdC$	173.54	160.05	65.77	0.34	-0.44	0.3	1.03	0.41
$Zr_2CdC$	245.09	145.5	100.51	0.98	1.42	12.56	0.95	0.6

#### 4. Conclusion

The structural, electronic and elastic properties of the three superconducting MAX phases  $Zr_2CdC$ ,  $Hf_2CdC$ , and  $Ta_2CdC$  were investigated by using the first-principle calculations of DFT. The computed lattice constants are very consistent with other calculations. The band structures and total densities of states reveal that the three materials exhibit metallic conductivity. From elastic constants and the stability conditions, we have found that these compounds are mechanically stable in the hexagonal MAX phase. Besides, we have calculated their shear modulus  $G$ , Young modulus  $E$  and the Poisson ratio  $\nu$ . The carbide phase is found to be brittle, while the nitride

phase is less fragile (near the Border line). We have calculated the energy of formation ( $E_{\text{form}}$ ) per atom; this energy indicates that these materials are formed. The M–d and C–p bonds are stronger than the M–d and Cd–p bonds.  $M_2CdC$  has a metal-covalent-ionic character in nature.

### References

- [1] H. Nowotny, *Prog. Solid State Chem.* **2**, 27 (1970).
- [2] B. Ghebouli, M.A. Ghebouli, M. Fatmi, L. Loulail, T. Chihi, A. Bouhemadou, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **25**, 915 (2015).
- [3] J.M. Schneider, D. Music, Z. Sun, *J. Appl. Phys.* **97**, 066105 (2005).
- [4] G. Hug, M. Jaouen, M.W. Barsoum, *Phys. Rev. B* **71**, 024105 (2005).
- [5] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 1953 (1996).
- [6] I. Kero, R. Tegman, M. Lena Antti, *Ceram. Int.* **37**, 2615 (2011).
- [7] J.M. Schneider, R. Mertens, D. Music, *J. Appl. Phys.* **99**, 013501 (2006).
- [8] T. El-Raghy, M.W. Barsoum, A. Zavaliangos, S.R. Kalidindi, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 2855 (1999).
- [9] Z. Sun, Y. Zhou, M. Li, *Corros. Sci.* **43**, 1095 (2001).
- [10] A. Yakoubi, H. Mebtouche, M. Ameri, B. Bouhaf, *Mater. Sci. Appl.* **2**, 1383 (2011).
- [11] *Global Bulk Ceramic Non-Inductive Resistors*, Kanthal, an affiliate of Sandvic AB, Sandviken, Sweden.
- [12] A.D. Bortolozo, O.H. Sant'Anna, C.A.M. dos Santos, A.J.S. Machado, *Solid State Commun.* **144**, 419 (2007).
- [13] T.H. Scabarozzi, S. Amini, P. Finkel, O.D. Leaffer, J.E. Spanier, M.W. Barsoum, M. Drulis, H. Drulis, W.M. Tambussi, J.D. Hettinger, S.E. Lofland, *J. Appl. Phys.* **104**, 033502 (2008).
- [14] M. Magnuson, M. Mattesini, S. Li, C. Höglund, M. Beckers, L. Hultman, O. Eriksson, *Phys. Rev. B* **76**, 195127 (2007).
- [15] S. Zhao, J. Xue, Y. Wang, Q. Huang, *Appl. Phys. Lett.* **15**, 23503 (2014).
- [16] P. Eklund, M. Beckers, U. Jansson, H. Högberg, L. Hultman, *Thin Solid Films* **518**, 81851 (2010).
- [17] L. Hong, R.F. Klie, S. Ögüt, *Phys. Rev. B* **93**, 115412 (2016).
- [18] M. Khazaei, M. Arai, T. Sasaki, C.Y. Chung, *Adv. Funct.* **23**, 2185 (2013).
- [19] J. Come, M. Naguib, P. Rozier, M.W. Barsoum, *J. Electrochem. Soc.* **159**, 1368 (2012).
- [20] M. Khazaei, A. Ranjbar, M. Arai, T. Sasaki, S. Yunoki, *J. Mater. Chem. C* **5**, 2488 (2017).
- [21] F.Z. Abderrahim, *Dr.Sc. Thesis*, Tlemcen 2013.
- [22] M. Khazaei, M. Arai, T. Sasaki, M. Estili, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 17 7841 (2014).
- [23] M. Kurtoglu, M. Naguib, Y. Gogotsi, *MRS Commun.* **2**, 133 (2012).
- [24] P. Eklund, J. Rosen, P.O. Persson, *J. Phys. D Appl. Phys.* **50**, 113001 (2017).
- [25] M. Magnuson, M. Mattesini, *Thin Solid Films* **621**, 108 (2017).
- [26] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbital's, Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Vienna 2001.
- [27] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals, Program for Calculating Crystal Properties*, revised edition WIEN2k 16.1, release 2016, Vienna University of Technology, Vienna 2016.
- [28] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **4**, 13244 (1992).
- [29] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 244 (1944).
- [30] D. Music, Z. Sun, J.M. Schneider, *Phys. Rev. B* **71**, 092101 (2005).
- [31] A. Bouhemadou, *Cent. Eur. J. Phys.* **7**, 753 (2009).
- [32] Z. Sun, R. Ahuja, S. Li, J.M. Schneider, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 899 (2003).
- [33] A. Bouhemadou, R. Khenata, *Phys. Lett. A* **372**, 6448 (2008).
- [34] J.A. Warner, S.K.R. Patil, S. Khare, K.C. Masiulaniec, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 101911 (2006).
- [35] A. Yakoubi, O. Baraka, B. Bouhaf, *Results Phys.* **2**, 58 (2012).
- [36] *Technical data for Zirconium.*
- [37] *Technical data for Hafnium.*
- [38] *Technical data for Cadmium.*
- [39] *Technical data for Carbon.*
- [40] M. Leitner, *Crystal Lattice Structures: Index by Space Group.*
- [41] Z. Huang, Y.H. Zhao, H. Hou, P.D. Han, *Physica B* **407**, 1075 (2012).
- [42] S. Cui, W. Feng, H. Hu, Z. Lv, G. Zhang, Z. Gong, *Solid State Commun.* **151**, 491 (2011).
- [43] J. Wang, Y. Zhou, *Phys. Rev. B* **69**, 214111 (2004).
- [44] A. Bouhemadou, *Appl. Phys. A* **96**, 959 (2009).
- [45] Les éléments chimiques, *Propriétés chimiques.*
- [46] Z. Sun, D. Music, R. Ahuja, S. Li, J.M. Schneider, *Phys. Rev. B* **70**, 092102 (2004).
- [47] J. Wang, J. Wang, Y. Zhou, C. Hu, *Acta Mater.* **56**, 1511 (2008).
- [48] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, *Physica B* **410**, 42 (2013).
- [49] Y. Medkour, A. Roumili, D. Maouche, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **44**, 125 (2008).
- [50] J.Y. Wang, Y.C. Zhou, T. Liao, Z.J. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 021917 (2006).
- [51] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, *Phys. Status Solidi B* **248**, 228 (2011).
- [52] X. Qian, N. Wang, Y. Li, Y. Zhou, H. Wu, *Comput. Mater. Sci.* **65**, 377 (2012).



# Novel Theoretical Prediction of Structural Properties, Ferromagnetic Ordering, and Electronic Structure of Fe<sub>2</sub>PbC MAX Phase

Moued Mebrek<sup>1</sup> · Allel Mokaddem<sup>2</sup> · Bendouma Doumi<sup>3</sup>  · Abdelkader Yakoubi<sup>1</sup> · Ali Mir<sup>4</sup>

Received: 15 July 2017 / Accepted: 2 December 2017  
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2017

## Abstract

In this study, we have investigated the magnetic stability; ferromagnetic ordering; and structural, elastic, and electronic properties of Fe<sub>2</sub>PbC compound. The calculations are performed by the use of full-potential linearized augmented plane wave method implemented in WIEN2k code. We have found that the ferromagnetic state of Fe<sub>2</sub>PbC is more stable than non-magnetic state configuration at their equilibrium lattice parameters. The structural and elastic properties suggest that Fe<sub>2</sub>PbC is an anisotropic material, which is stable in the hexagonal MAX phase. The electronic structures show that Fe<sub>2</sub>PbC has metallic-covalent-ionic character. The ferromagnetic performance of Fe<sub>2</sub>PbC is confirmed by the total magnetic moment of 4.15  $\mu_B$ , where its main contribution is originated from Fe atoms.

**Keywords** DFT calculations · Fe<sub>2</sub>PbC MAX phase · Ferromagnetic properties · Electronic structures

## 1 Introduction

The  $M_{n+1}AX_n$ , or in short MAX, phases are a class of nanolayered, machinable, ternary, and hexagonal compounds, in which  $M_{n+1}X_n$  layers are interleaved with  $A$  layers, where the  $M$  is typically an early transition metal,  $A$  is an A-group element, and  $X$  is carbon (C) and/or nitrogen (N) and  $n = 1, 2, \text{ or } 3$  [1, 2]. According to the value

of  $n$ , the MAX phases can be classified into three groups, viz. 211, 312, and 413 phases, where notably most of them belong to 211 phases (H phases) [3, 4]. These compounds have attracted much attention because of the unique combination of both metal- and ceramic-like properties that include high fracture toughness, high Young's moduli, high thermal and electrical conductivities, easy machinability, excellent thermal shock resistance, high damage tolerance, and microscale ductility [3–6]. These astonishing properties stem from the layered structure of the MAX phases and the mixed metallic-covalent nature of the  $M-X$  bonds which are exceptionally strong, together with  $M-A$  bonds that are relatively weak [7].

Recently, Cr-, Mn-, and Fe-based MAX phases such as (Cr, Mn)<sub>2</sub>AlC [8] (Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>GaC [9], Fe<sub>2</sub>SiC [10], (Cr, Mn)<sub>2</sub>GeC [11, 12], and Mn<sub>2</sub>GaC [13] have attracted great attention due to their interesting magnetic properties. The structure of the nanolamine and the anisotropic nature with recent tunable magnetic properties of the MAX phases, suggest them as potential functional materials for various technological applications such as sensors or spintronics [8]. Potential applications range from spintronics to refrigeration, even though the research efforts have so far been focused solely on the discovery of new magnetic phases and compositions and fundamentals of magnetic properties [14].

✉ Moued Mebrek  
mabrekmoued22@gmail.com

✉ Allel Mokaddem  
mokaddem.allel@gmail.com

✉ Bendouma Doumi  
bdoummi@yahoo.fr

<sup>1</sup> Laboratoire d'Etude des Matériaux & Instrumentations Optiques, Département Matériaux et Développement Durable, Faculté des Sciences Exactes, Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès, 22000, Sidi Bel-Abbès, Algérie

<sup>2</sup> Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh, 32000, El Bayadh, Algérie

<sup>3</sup> Faculty of Sciences, Department of Physics, Dr. Tahar Moulay University of Saïda, 20000, Saïda, Algeria

<sup>4</sup> Faculty of Physics, Department of Science and Technology, Relizane University Center (RUC), 48000, Relizane, Algeria

To the best of our knowledge, there are no experimental and theoretical studies on Fe<sub>2</sub>PbC MAX phase. The objective of this new study is to investigate the structural, elastic, electronic, and magnetic properties of Fe<sub>2</sub>PbC in the hexagonal MAX phase type. We have used the first-principle calculations of density functional theory [15, 16] within exchange and correlation potential of local spin density approximation (LSDA) [17] to determine the magnetic phase stability, the structural parameters, the spin-polarized electronic structures, and ferromagnetic behavior of Fe<sub>2</sub>PbC compound.

## 2 Method of Calculation

The Fe<sub>2</sub>PbC belongs to the max phase  $M_{n+1}AX_n$  types with the  $M_2AX$  stoichiometry, where  $M = \text{Fe}$ ,  $A = \text{Pb}$ ,  $X = \text{C}$ , and  $n = 1$ , it crystallizes in hexagonal structure with a space group  $P6_3/mmc$  No. 194 (see Fig. 1). We have computed the structural, electronic, and elastic magnetic properties of Fe<sub>2</sub>PbC by the use of first-principle methods of density functional theory (DFT) [15, 16] based on the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) approach as implemented in WIEN2K code [18]. For exchange and correlation potential, we have employed the LSDA of Perdew and Wang [17]. The basic functions of the electron densities and the potentials are in combination of spherical harmonics around the atomic sites with a cutoff of  $l_{\text{max}} = 10$ , while the charge density was Fourier expanded up to  $G_{\text{max}} = 12$  atom unit (au)<sup>-1</sup>, where  $G_{\text{max}}$  is the largest vector in the Fourier expansion. We have expanded the wave functions in the interstitial region to plane waves

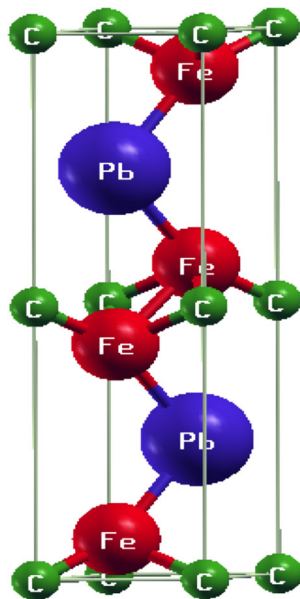


Fig. 1 The crystal structure of Fe<sub>2</sub>PbC

with a cutoff of  $K_{\text{max}} = 7.0/R_{\text{MT}}$ , where the  $R_{\text{MT}}$  is the average radius of the muffin-tin spheres and the  $K_{\text{max}}$  is the magnitude of the largest  $K$  vector in the plane wave. The energy of  $-6.0$  Ry is used for separation between the valence and the core states. We have taken the values of non-overlapping muffin-tin radii as 1.9, 1.86, and 1.53 au for Fe, Pb, and C, respectively. We have used 1500  $k$  points Monkhorst–Pack mesh [19, 20] in the Brillouin zone for Fe<sub>2</sub>PbC with the electronic valence configurations  $3d^6 4s^2$ ,  $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$ , and  $2s^2 2p^2$  for Fe, Pb, and C atoms, respectively.

## 3 Results and Discussions

### 3.1 Magnetic Stability, Formation Energy, and Structural Parameters

Firstly, we have determined the magnetic stability of the Fe<sub>2</sub>PbC compound in the paramagnetic (PM) or ferromagnetic (FM) state configurations by the compute of the total energy difference between FM and PM states, which is given by:

$$\Delta E = E_{\text{PM}} - E_{\text{FM}} \quad (1)$$

we have found that  $\Delta E = 0.27$  eV is positive, indicating that the FM state arrangement of Fe<sub>2</sub>PbC is more stable than PM configuration.

To verify the thermodynamic stability of Fe<sub>2</sub>PbC compound in the ferromagnetic hexagonal structure, we have calculated the formation energy defined as the total energy of the compound minus the total energies of the related pure elements in the reference bulk state [21, 22]. The formation energy ( $E_{\text{Form}}^{\text{Fe}_2\text{PbC}}$ ) of Fe<sub>2</sub>PbC is given by the following relation [21–23]:

$$E_{\text{Form}}^{\text{Fe}_2\text{PbC}} = E_{\text{total}}^{\text{Fe}_2\text{PbC}} - \frac{[xE_{\text{tot}}^{\text{Fe}} + yE_{\text{tot}}^{\text{Pb}} + zE_{\text{tot}}^{\text{C}}]}{x + y + z} \quad (2)$$

where  $x$ ,  $y$ , and  $z$  are the numbers of Fe, Pb, and C atoms in the unit cell of Fe<sub>2</sub>PbC, respectively. The  $E_{\text{tot}}^{\text{Fe}_2\text{PbC}}$  is the total energy per atom of Fe<sub>2</sub>PbC, while the  $E_{\text{tot}}^{\text{Fe}}$ ,  $E_{\text{tot}}^{\text{Pb}}$ , and  $E_{\text{tot}}^{\text{C}}$  are the total energies per atom of each bulk Fe, Pb, and C, respectively. The formation energy has negative value of  $-1.3$  eV, meaning that Fe<sub>2</sub>PbC is stable in the ferromagnetic hexagonal phase with space group of  $P6_3/mmc$  No. 194. We can now calculate the

**Table 1** Calculated lattice constant ( $a$  and  $c$ ), internal parameter ( $z_M$ ), unit cell volume ( $V$ ), and bulk modulus ( $B$ ) and its pressure derivative ( $B'$ ) for Fe<sub>2</sub>PbC

Compound	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$z_M$	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$B$ (GPa)	$B'$
Fe <sub>2</sub> PbC	3.07	11.85	0.072	91.53	204.2	4.87

**Table 2** The elastic constants  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ , and  $C_{44}$  (all in GPa) for  $\text{Fe}_2\text{PbC}$

Compound	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$
$\text{Fe}_2\text{PbC}$	396.97	198.09	138.22	266.8	120.09

structural properties of  $\text{Fe}_2\text{PbC}$  in ferromagnetic state stable configuration.

The structural optimization of  $\text{Fe}_2\text{PbC}$  in the FM state configuration is performed by fitting the total energy as function of volume with the Murnaghan equation of state [24]. The obtained results such as the lattice constant ( $a$ ), the bulk modulus ( $B$ ) and its first pressure derivative ( $B'$ ), the internal parameter  $z_M$ , and total energy of  $\text{Fe}_2\text{PbC}$  are summarized in Table 1. We have noticed that there are no experimental and theoretical calculations of structural parameters of new  $\text{Fe}_2\text{PbC}$  compound to compare with our results. To the best of our knowledge, our study is the first predictive theoretical calculations performed on this material. In the next, we have used the computed lattice constant to determine the elastic, electronic, and magnetic properties of  $\text{Fe}_2\text{PbC}$ .

### 3.2 Elastic Properties and Mechanical Stability

The elastic constants are employed to define the mechanical stability of the crystal under deformation. They are the proportionality coefficients relating the applied strain to the stress, which describe the response of the material, its strength, and mechanical stability under compression [25, 26]. The MAX phases have a hexagonal crystal symmetry that implies the existence of five independent elastic constants  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ , and  $C_{44}$  [27]. Two different strain patterns, one with non-zero first and fourth components, and another with a non-zero third component, give stresses related to all five independent elastic coefficients for the hexagonal this system [28, 29]. The compound is considered to be mechanically stable if the single crystal elastic constants are all positive and satisfy the well-known Born criteria [30, 31].

$$C_{11} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0, C_{44} > 0 \text{ and } (C_{11} + C_{12}) C_{33} > 2C_{13}^2 \tag{3}$$

the two constants  $C_{11}$  and  $C_{33}$  are related to the directions  $a$  and  $c$ , respectively, while  $C_{44}$  is related to the shear

stress. The calculated elastic constants of  $\text{Fe}_2\text{PbC}$  are listed in Table 2. Our results verify the stability conditions, suggesting that  $\text{Fe}_2\text{PbC}$  is stable in the hexagonal phase. The  $\text{Fe}_2\text{PbC}$  is MAX phase very low resistance to the shear stresses because the  $C_{44}$  is less than  $C_{11}$  and  $C_{33}$ . The bulk modulus  $B$  and the shear modulus  $G$  are calculated from the Hill approximation; it is based on the approaches of Reuss and Voigt [32]. The shear modulus  $G$  gives the behavior of a material under uniform pressure; it is less than the corresponding bulk modulus  $B$ . This can be explained by the lamellar structure of the  $\text{Fe}_2\text{PbC}$  MAX phase.

The calculated bulk modulus  $B$ ; shear modulus  $G$ ; Young’s modulus  $Y$ ;  $B/G$  ratio; Poisson’s ratio; elastic anisotropic factors  $A_1$ ,  $A_2$ , and  $A_3$ ; and the compressibility anisotropic factor  $k_c/k_a$  are given in Table 3. To describe the material hardness, we have determined the Young modulus ( $Y$ ) and Poisson ratio ( $\nu$ ) by using the values of the bulk modulus ( $B$ ) and modulus of rigidity ( $G$ ) according to the following expressions [31]:

$$Y = \frac{9BG}{(3B + G)} \tag{4}$$

$$\nu = \frac{(3B - Y)}{6B} \tag{5}$$

The  $\text{Fe}_2\text{PbC}$  material shows a higher stiffness due to its higher value of Young modulus ( $Y$ ). The Poisson’s ratio ( $\nu$ ) for a brittle material has a value less than 0.26, whereas it behaves greater value than 0.26 for a ductile material [33]. The  $\text{Fe}_2\text{PbC}$  exhibit a Poisson ratio  $\nu = 0.29 > 0.26$ ; therefore, it is a ductile compound. Although we have computed the three independent shear anisotropy factors for  $\text{Fe}_2\text{PbC}$  hexagonal crystal, which provide degree of anisotropy in the bonding between atoms in different planes given by following relations [31, 34]:

$$A_1 = \frac{(1/6)(c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13})}{c_{44}} \tag{6}$$

$$A_2 = \frac{c_{44}}{(c_{11} - c_{12})} \tag{7}$$

$$A_3 = A_1 A_2 = \frac{(1/3)(c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13})}{(c_{11} - c_{12})} \tag{8}$$

Besides, the compressibility anisotropic factor ( $k_c/k_a$ ) for the hexagonal crystal is defined by the ratio between the linear compressibility coefficients along the  $c$ - and  $a$ -axis, it is given by the following expression [31, 35]:

$$\frac{k_c}{k_a} = \frac{(C_{11} + C_{12} - 2C_{13})}{(C_{33} - C_{13})} \tag{9}$$

**Table 3** The bulk modulus  $B$ ; shear modulus  $G$ ; Young’s modulus  $Y$  (all in GPa);  $G/B$  ratio; Poisson’s ratio; elastic anisotropic factors  $A_1$ ,  $A_2$ , and  $A_3$ ; and compressibility anisotropic factor  $k_c/k_a$  for  $\text{Fe}_2\text{PbC}$

Compound	$B$	$G$	$Y$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$G/B$	$\nu$	$k_c/k_a$
$\text{Fe}_2\text{PbC}$	216.34	105.72	272.73	0.799	1.207	0.965	0.49	0.29	2.478

**Table 4** Calculated total and partial magnetic moments per atom unit cell (in Bohr magneton  $\mu_B$ ) and in the interstitial site for  $\text{Fe}_2\text{PbC}$ 

Compound	Total ( $\mu_B$ )	Fe ( $\mu_B$ )	Pb ( $\mu_B$ )	C ( $\mu_B$ )	Interstitial ( $\mu_B$ )
$\text{Fe}_2\text{PbC}$	4.15	1.076	-0.006	-0.093	0.044

A unit value of the anisotropic compressibility factor corresponds to the isotropic compressibility, while the deviation from the unity is a measure of the degree of anisotropy for the linear compressibility along the  $c$  and  $a$  directions [36]. For an isotropic crystal, the values of  $A_1$ ,  $A_2$ , and  $A_3$  equal to 1, while any value smaller or  $> 1$  is a measure of the degree of shear anisotropy possessed by the crystal [31]. Table 3 depicts that the elastic anisotropic factors are  $A_1 = 0.799 < 1$ ,  $A_3 = 0.965 < 1$ , and  $A_2 = 1.207 > 1$ , and hence, the  $\text{Fe}_2\text{PbC}$  is anisotropic material. Also, we have determined the  $B/G$  ratio of S.F. Pugh [33] for ductility-brittle transition. According to Pugh's criteria, the material is ductile for  $G/B < 0.57$  and brittle for  $G/B > 0.57$ . Therefore, the calculated  $G/B$  is 0.48, indicating that  $\text{Fe}_2\text{PbC}$  material is ductile in nature.

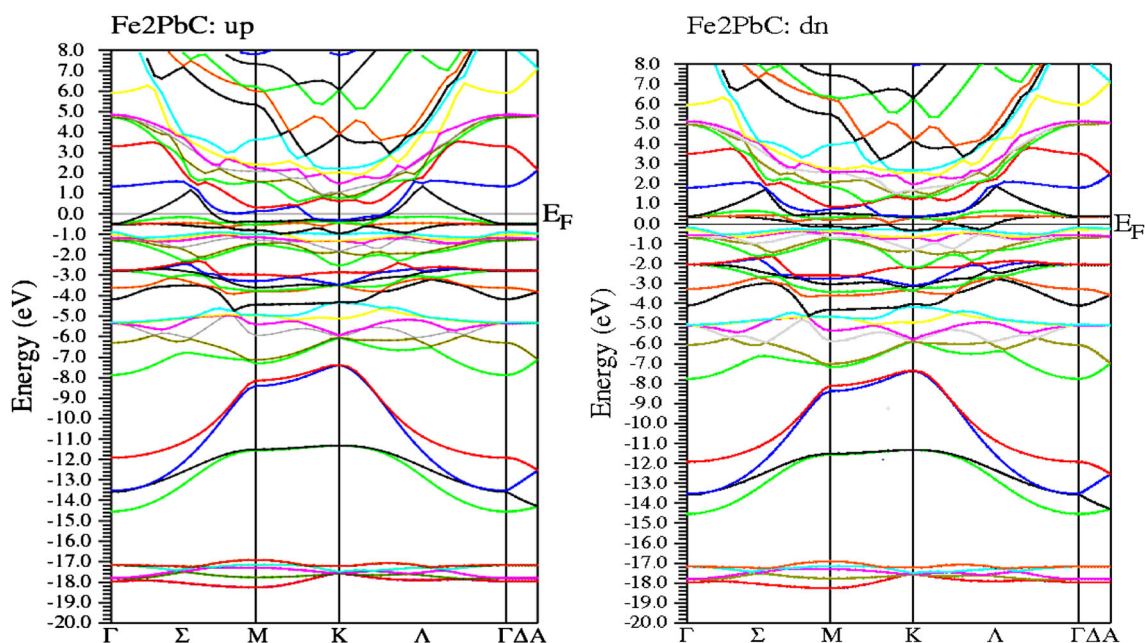
### 3.3 Ferromagnetic Properties and Electronic Structures

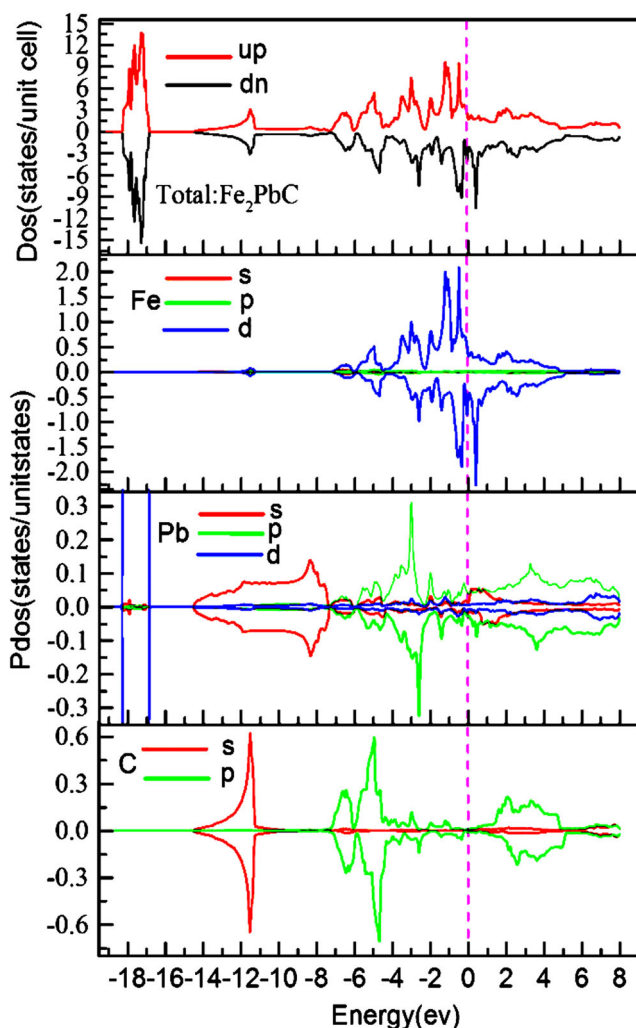
In this section, the computed lattice constant is used to determine magnetic moments and the spin-polarized electronic structures of ferromagnetic  $\text{Fe}_2\text{PbC}$  compound. The calculated total and partial magnetic moments per atom unit

cell of  $\text{Fe}_2\text{PbC}$  are presented in Table 4. It shows that the ferromagnetic state is revealed by the positive total magnetic moment of  $4.15 \mu_B$  originated from parallel arrangement for major contribution of Fe magnetic spins. This confirms the magnetic nature of  $\text{Fe}_2\text{PbC}$  MAX phase. We have noticed that there is weak antiferromagnetic coupling between the main Fe magnetic moment of  $1.076 \mu_B$  and less negative magnetic spins  $-0.006 \mu_B$  of Pb and  $-0.093 \mu_B$  of C atoms.

Moreover, the calculated band structures of majority- and minority-spin states at high symmetry points in the Brillouin zone of  $\text{Fe}_2\text{PbC}$  are displayed in Fig. 2. It shows that valence and conduction bands overlap significantly around Fermi level ( $E_F$ ) and there is no band gap at  $E_F$ , which confirms the metallic nature of  $\text{Fe}_2\text{PbC}$  MAX phase. In the energy range of  $-1.2$  to  $1.2$  eV, the valence bands are more shifted to towards the conduction bands for minority spin compared to the majority spin. The bands around the energy of  $-18$  eV come from the d (Pb) states and the bands at the energy of  $-15$  eV come from the s (C) states. The top of the valence bands is formed principally by d (Fe), p (C), and p (Pb) orbitals. The metallic nature of  $\text{Fe}_2\text{PbC}$  compound is originated from the d (Fe) bands that dominate the majority and minority bands at Fermi level.

The total (T) and partial (P) densities of states (DOS) for  $\text{Fe}_2\text{PbC}$  are shown in Fig. 3. It can be seen that the TDOS of majority and minority spin of valence bands in the range of  $-15$  to  $-2$  eV appear similar due to the symmetry of PDOS of s and p of (Pb, C) atoms. This range is divided in two regions: from  $-15$  to  $-7$  eV and from  $-7$  to  $-2$  eV; the first is mainly dominated by the s (Pb, C)

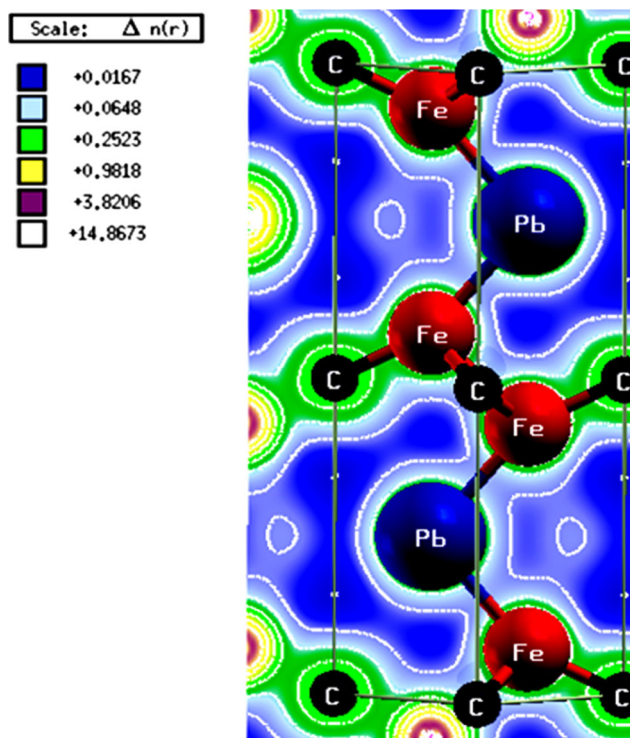
**Fig. 2** Spin-polarized structures of majority spin (up) and minority spin (dn) for  $\text{Fe}_2\text{PbC}$



**Fig. 3** Spin-polarized total and partial densities of states of  $\text{Fe}_2\text{PbC}$ . The Fermi level is set to zero by the vertical dotted line

states and the second is principally formed by the strong p–d hybridization between p (Pb, C) and d (Fe) states. The TDOS are not symmetrical around  $E_F$  due to difference in contribution of spin up and down of d (Fe) states, which proves the ferromagnetic behavior of  $\text{Fe}_2\text{PbC}$ . Besides, The TDOS in the range of  $-2$  to  $1$  eV are mostly dominated by the partially filled d (Fe) states and minor contribution of p (Pb) states, but the s (Pb) and s and p (C) states is almost missing in this area. This suggests that the origin of both ferromagnetism and metallicity of  $\text{Fe}_2\text{PbC}$  MAX phase is due to p–d hybridization between the p (Pb) and d (Fe) orbitals around the Fermi level.

Figure 4 shows the charge densities contour for  $\text{Fe}_2\text{PbC}$  compound. The charge density distribution provides detailed information on the interaction between different atoms. We have found from electronic structures that  $\text{Fe}_2\text{PbC}$  is a metallic material. The ionic bonds in the MAX



**Fig. 4** Charge density contours in the  $(11\bar{2}0)$  plane for  $\text{Fe}_2\text{PbC}$

compound can be determined from the difference in electronegativity between its constitute elements. The C atom is more electronegative than Fe, and hence, the C–Fe bonds are ionic in nature. The C–Fe ionic bonds in the  $\text{Fe}_2\text{PbC}$  are predicted by the spherically symmetric charge distribution between Fe and C atoms. The covalent Fe–Pb bonding occurs due to strong hybridization between p (Pb) and d (Fe) states. The strong covalent nature of Fe–Pb bonding is revealed by the tough accumulation of charges between Fe and Pb atoms. Consequently, the chemical bonding in  $\text{Fe}_2\text{PbC}$  encloses metallic, covalent and ionic components.

Furthermore, the experimental [3] and theoretical [4] studies show that the MAX phases are all interstitial compounds, where the interstitial site between  $M$  atoms is filled with  $A$  and  $X$  atoms, and there are a large number of solid solutions with the possible permutations on the  $M$ ,  $A$ , or  $X$  sites because of their unique combination of metal- and ceramics-like properties [37]. However, the hexagonal  $\text{Fe}_2\text{PbC}$  is covalent-ionic compound thermodynamically stable, which has significant potential as MAX phase compounds for industrial applications owing to their remarkable combination of Fe, Pb, and C atoms for physical, chemical, electrical, and mechanical properties [37]. Our investigations of structural parameters, electronic structure, and ferromagnetic behavior provide predictions for experimentalists to exploit the properties of new  $\text{Fe}_2\text{PbC}$  compound in their experimental studies.

## 4 Conclusion

The structural, electronic, elastic, and magnetic properties of Fe<sub>2</sub>PbC were investigated by using the first-principle calculations of DFT based on the FP-LAPW method within LSDA approximation. We have found that the ferromagnetic arrangement of Fe<sub>2</sub>PbC is more favorable than paramagnetic configuration. The structural and elastic properties revealed that Fe<sub>2</sub>PbC is anisotropic material stable in hexagonal MAX phase type. The electronic structures exhibit that Fe<sub>2</sub>PbC has metallic-covalent-ionic character, which is characterized by the strong p–d hybridization between p (Pb) and d (Fe) states. Also, the total magnetic moment of 4.15  $\mu_B$  is originated from the Fe magnetic spins ordering that confirms the ferromagnetic behavior of Fe<sub>2</sub>PbC MAX phase. We hope that our findings of structural, electronic, and magnetic properties provide predictions for the experimentalists to explore this new Fe<sub>2</sub>PbC material in their experimental studies in the future.

## References

- Son, W., Gao, H., Duong, T., Talapatra, A., Radovic, M., Arróyave, R.: *Phys. Rev. B* **95**, 235131 (2017)
- Parrakar, P.N., Benitez, R., Gao, H., Radovic, M., Shukla, A.: *Exp. Mech.* **57**, 675–685 (2017)
- Barsoum, M.W.: *Prog. Solid State Chem.* **28**, 201–281 (2000)
- Bai, Y., He, X., Wang, R., Wang, S., Kong, F.: *Comput. Mater. Sci.* **91**, 28–37 (2014)
- Barsoum, M.W.: The Mn+1AX<sub>n</sub> phases and their properties. In: Riedel, R.R., Chen, I.-W. (eds.) *Ceramics Science and Technology*, pp. 299–348. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim (2010)
- Zhang, R.B., Chen, G.Q., Han, W.B.: *Mater. Chem. Phys.* **119**, 261–265 (2010)
- Eklund, P., Beckers, M., Jansson, U., Högberg, H., Hultman, L.: *Thin Solid Films* **518**, 1851–1878 (2010)
- Mockute, A., Persson, P.O.Å., Magnus, F., Ingason, A.S., Olafsson, S., Hultman, L., Rosen, J.: *Phys. Status Solidi RRL* **8**, 420–423 (2014)
- Salikhov, R., Semisalova, A.S., Petruhins, A., Ingason, A.S., Rosen, J., Wiedwald, U., Farle, M.: *Mater. Res. Lett.* **3**, 156–160 (2015)
- Metadger, N., Beldi, L., Bouhaf, B., Ruterana, P.: *Eur. Phys. J. B* **87**, 240 (2014)
- Ingason, A.S., Mockute, A., Dahlqvist, M., Magnus, F., Olafsson, S., Arnalds, U.B., Alling, B., Abrikosov, I.A., Hjörvarsson, B., Persson, P.O.Å., Rosen, J.: *Phys. Rev. Lett.* **110**, 195502 (2013)
- Liu, Z., Waki, T., Tabata, Y., Nakamura, H.: *Phys. Rev. B* **89**, 054435 (2014)
- Ingason, A.S., Petruhins, A., Dahlqvist, M., Magnus, F., Mockute, A., Alling, B., Hultman, L., Abrikosov, I.A., Persson, P.O.Å., Rosén, J.: *Mater. Res. Lett.* **2**, 89 (2013)
- Ingason, A.S., Dahlqvist, M., Rosen, J.: *J. Phys.: Condens. Matter.* **28**, 433003 (2016)
- Hohenberg, P., Kohn, W.: *Phys. Rev.* **136**, B864–871 (1964)
- Kohn, W., Sham, L.J.: *Phys. Rev.* **140**, A1133–1138 (1965)
- Perdew, J.P., Wang, Y.: *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992)
- Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., Luitz, J.: WIEN2K, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties. Vienna University of Technology, Vienna (2001)
- Monkhorst, H.J., Pack, J.D.: *Phys. Rev. B* **13**, 5188–5192 (1976)
- Pack, J.D., Monkhorst, H.J.: *Phys. Rev. B* **16**, 1748–1749 (1977)
- Bai, J., Raulot, J.M., Zhang, Y.D., Esling, C., Zhao, X., Zuo, L.: *J. Appl. Phys.* **109**, 014908 (2011)
- Bai, J., Raulot, J.-M., Zhang, Y., Esling, C., Zhao, X., Zuo, L.: *Appl. Phys. Lett.* **98**, 164103 (2011)
- Doumi, B., Mokaddem, A., Ishak-Boushaki, M., Bensaid, D.: *Mater. Sci. Semicond. Process.* **32**, 166–171 (2015)
- Muranghan, F.D.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 244–247 (1944)
- Mogulkoc, Y., Ciftci, Y.O., Kabak, M., Colakoglu, K.: *Superlattice Microst.* **71**, 46–61 (2014)
- Chehrouri, M., Doumi, B., Mokaddem, A., Mogulkoc, Y., Berber, M., Boudali, A.: *J. Alloy. Compd.* **722**, 564–568 (2017)
- Magnuson, M., Mattesini, M.: *Thin Solid Films* **621**, 108–130 (2017)
- Milman, V., Winkler, B., Probert, M.I.J.: *J. Phys. Condens. Mater.* **17**, 2233 (2005)
- Bouhemadou, A.: *Solid State Sci.* **11**, 1875–1881 (2009)
- Born, M.: *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **36**, 160 (1940)
- Ali, M.A., Hossain, M.M., Jahan, N., Islam, A.K.M.A., Naqib, S.H.: *Comput. Mater. Sci.* **131**, 139–145 (2017)
- Hill, R.: *Proc. Phys. Soc. Lond. A* **65**, 349 (1952)
- Pugh, S.F.: *Philos. Mag.* **45**, 823–843 (1954)
- Ledbetter, H.M.: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **6**, 1181 (1977)
- Wang, J.Y., Zhou, Y.C., Liao, T., Lin, Z.J.: *Appl. Phys. Lett.* **89**, 021917 (2006)
- Hao, X., Xu, Y., Wu, Z., Zhou, D., Liu, X., Cao, X., Meng, J.: *Phys. Rev. B* **74**, 224112 (2006)
- Bai, Y., Srikanth, N., Chua, C.K., Zhou, K.: *Crit. Rev. Solid State* (2017). <https://doi.org/10.1080/10408436.2017.1370577>

---

---

## **Résumé**

Ce travail est consacré à l'étude d'une nouvelle génération des céramiques possédant les phases MAX avec (M: un métal de transition, A: un élément de la colonne IIIA ou VIA et X: est le C ou / et N). La première partie de ce travail représente une étude bibliographique général sur les phases MAX. Le présent travail est basé sur le code *Wien2k* utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie d'échange et de corrélation est évaluée dans le cadre de l'approximation LDA. Dans un second temps, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé  $M_2CdC$  ( $M=Zr, Hf, Ta$ ). Pour le composé  $Fe_2PbC$  nous avons étudiées les propriétés structurelles, électroniques, élastiques et magnétiques. Les propriétés de l'état fondamental de  $Fe_2PbC$  dans les configurations FM, NM. La méthode DFT a été montré que la configuration FM, a une énergie totale inférieure à la configuration NM. Les densités électroniques des états présentent métallique. la conductivité et la contribution principale provient des états Fe-3d. Nos spectres électroniques illustrent une hybridation claire des orbitales Fe-3d et C-2p, Cd-5p dans une large gamme d'énergie. La liaison chimique est un mélange covalent-ionique-métallique. Les constantes élastiques satisfont au critère de stabilité, et l'évaluation de l'énergie de formation et de cohésion indique que le matériau  $Fe_2PbC$  est chimiquement stable.

## **Abstract**

This work is devoted to the study of a new generation of ceramics possessing the MAX phases with (M: a transition metal, A: an element of the column IIIA or VIA and X: is the C or / and N). The first part of this work represents a general bibliographic study on the MAX phases. The present work is based on the *Wien2k* code using the functional density theory (DFT). The energy of exchange and correlation is evaluated within the framework of the LDA approximation. In a second time, we studied the structural, electronic and elastic properties of the first compound  $M_2CdC$  ( $M = Zr, Hf, Ta$ ). For the  $Fe_2PbC$  compound we studied the structural, electronic, elastic and magnetic properties. The ground state properties of  $Fe_2PbC$  in FM, NM configurations. The DFT method has been shown that the FM configuration has a total energy lower than the NM configuration. The electronic densities of the states are metallic. the conductivity and the main contribution comes from the Fe-3d states. Our electron spectra illustrate a clear hybridization of Fe-3d and C-2p, Cd-5p orbitals in a wide

range of energy. The chemical bond is a covalent-ionic-metallic mixture. The elastic constants satisfy the stability criterion, and the evaluation of the formation and cohesion energy indicates that the  $Fe_2PbC$  material is chemically stable.

### المخلص

تنتمي المركبات المدروسة إلى عائلة هامة من السيراميك، والتي تجمع بين خصائص المعادن والسيراميك. تم اكتشافها في الستينات من القرن الماضي ولكن دراسة خصائصها لم تبدأ إلا في التسعينات. تتكون هذه المركبات من ثلاثة عناصر، عنصران عبارة عن معادن والثالث إما كربون أو أزوت. في هذا العمل تم استخدام البرنامج wien2k والذي يعتمد في إيجاد حلول معادلة شرودينغر على نظرية الكثافة الإلكترونية (DFT) يتم تقييم طاقة التبادل والارتباط كجزء من تقريب (LDA). في المرة الثانية، درسنا الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمرنة. من المركب الأول (M= Zr, Hf, Ta,  $M_2CdC$ ). المركب  $Fe_2PbC$  درسنا الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمرنة والمغناطيسية. خصائص الحالة الأساسية للمركب  $Fe_2PbC$  في المظهر FM، NM. طريقة DFT بينت أن المظهر FM لديه طاقة إجمالية أقل من المظهر NM. كما قمنا بدراسة معاملات المرونة الموافقة وتأثرها بالضغط الخارجي، تتميز العناصر المدروسة باستقرار جيد في درجات حرارة مرتفعة. كما قمنا بدراسة الخصائص الإلكترونية: مستويات الطاقة، وكثافة الحالات (DOS) وكذا التوزيع الإلكتروني.