République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ YAHIA FARES DE MÉDÉA

FACULTÉ DES SCIENCES

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de Master en Physique

Spécialité :

Physique des Matériaux

Thème :

Étude théorique des propriétés physiques du composé de phase MAX Cr_2AlC. Comparaison avec son MXène Cr_2C

Présenté par :

Benkortbi Asmaa et Talhi Salima

Soutenu publiquement le : 23/06/2026, devant le jury composé de :

Dr. Mekhtiche Abdelhalim	Grade : MCB	Univ.Yahia FARES Médéa	Président
Dr. Haireche Sofiane	Grade : MCA	Univ.Yahia FARES Médéa	Examinateur
Dr. Lachenani Hanane	Grade : MCA	Univ.Yahia FARES Médéa	Encadreur

Année Universitaire :2025/2026

الملخص

تندرج هذه الدراسة ضمن إطار البحث النظري للخصائص البنيوية والإلكترونية والمرنة والبصرية لطور MAX المتمثل في مركب Cr_2AlC (كربيد الكروم والألمنيوم)، ولمادة MXene المشتقة منه Cr_2C (كربيد الكروم)، وذلك بهدف تقييم أدائهما واستكشاف إمكانات توظيفهما في مختلف التطبيقات التكنولوجية الحديثة. وقد ركزت الدراسة بصورة خاصة على تحليل التغيرات الفيزيائية الناتجة عن إزالة طبقات الألمنيوم أثناء عملية تحويل طور MAX إلى مادة MXene.

أنجزت الحسابات النظرية باستخدام برنامج CASTEP المعتمد على نظرية دالة الكثافة (Density Functional Theory, DFT) ضمن التقريب الدوري، وذلك بالاستعانة بطريقة الموجات المستوية (Plane Waves, PW) إلى جانب منهجية شبه الكمون (Pseudopotentials, PP). كما تم وصف تأثيرات التبادل والارتباط الإلكتروني وفق تقريب التدرج العام (GGA-PBE).

أظهرت نتائج التحسين الهندسي للبنى البلورية الاستقرار الميكانيكي للمركبين المدروسين، مع توافق جيد مع النتائج التجريبية والبيانات المستخلصة من تقنية انعراج الأشعة السينية(XRD) . كما بينت دراسة البنية الإلكترونية أن كلا المركبين يتميزان بطابع معدني واضح، يتجلى في وجود حالات إلكترونية تعبر مستوى فيرمي. وأوضحت المقارنة بين المادتين أن طور MAX Cr_2AlC يمتلك كثافة حالات إلكترونية أعلى ونطاقات طاقة أكثر تشتتًا، ويرجع ذلك أساسًا إلى المساهمة الإضافية لمدارات الألمنيوم في البنية الإلكترونية للمركب.

وفيما يتعلق بالخصائص الميكانيكية، أظهرت النتائج أن قيم معامل يونغ (E = 384 GPa)، ومعامل الانضغاط (B = 250 GPa)، ومعامل القص (G = 154 GPa) لمادة Cr_2C MXene تفوق نظيراتها في طور Cr_2AlC MAX، مما يدل على تحسن ملحوظ في مقاومة التشوهات الميكانيكية والانضغاط. ويعزى هذا التحسن أساسًا إلى إزالة طبقات الألمنيوم وتعاظم دور الروابط التساهمية Cr–C، الأمر الذي يؤدي إلى بنية أكثر تماسكا ومتانة.

أما الدراسة البصرية فقد أبرزت استجابة بصرية مهمة لكلا المادتين، إضافة إلى التأثير الواضح للضغط الخارجي الذي يتجسد في انتقال قمم الامتصاص نحو الطاقات الأعلى، وهو ما يعرف بالانزياح الأزرق (Blue Shift).

وبصفة عامة، تؤكد النتائج المتحصل عليها أن مادة Cr_2C MXene تحتفظ بالخصائص الإلكترونية المميزة لطور Cr_2AlC MAX، مع تحقيق تحسن معتبر في الصلابة والخصائص الميكانيكية، مما يجعلها مادة واعدة للعديد من التطبيقات المتقدمة، ولاسيما في مجالات الإلكترونيات، وتخزين الطاقة، وأجهزة الاستشعار، والمواد المركبة عالية الأداء.

الكلمات المفتاحية: طورCr_2AlC MAX ، Cr_2C MXene، DFT .

Abstract

This work presents a theoretical study of the structural, electronic, elastic, and optical properties of the MAX phase Cr_2AlC (chromium aluminum carbide) and its derived MXene Cr_2C (chromium carbide), with the aim of evaluating the performance and potential applications of these two materials in various technological fields. Particular attention was paid to analyzing the changes induced by the removal of aluminum during the transformation from the MAX phase to the MXene.

The calculations were carried out using the CASTEP code, based on periodic Density Functional Theory (DFT), employing the plane-wave (PW) method in combination with the pseudopotential (PP) approach. Exchange and correlation effects were described within the framework of the Generalized Gradient Approximation (GGA-PBE).

Geometric optimization of the structures confirmed the stability of both materials, in good agreement with experimental results and data obtained from X-ray diffraction (XRD). Analysis of the electronic properties shows that both compounds exhibit metallic behavior, characterized by the presence of electronic states crossing the Fermi level. A comparative analysis reveals that the MAX phase Cr_2AlC displays a higher density of states and more dispersive electronic bands, owing to the additional contribution of the aluminum orbitals.

The study of elastic properties demonstrates that the values of Young's modulus ($E =$ 384 GPa), bulk modulus ($B = 250$ GPa), and shear modulus ($G = 154$ GPa) of MXene Cr_2C are higher than those of the MAX phase Cr_2AlC, indicating greater resistance of MXene Cr_2C to mechanical deformation and compression. This mechanical enhancement is primarily attributed to the disappearance of the aluminum layers and the dominant role of $Cr - C$ covalent bonds, which lead to a more compacte and stronger structure.

Finally, the optical properties results show a significant optical response as well as a notable influence of pressure, manifested by a shift of the absorption peaks toward higher energies (blue shift).

Keywords : MAX phase Cr_2AlC, MXene Cr_2C, DFT.

Résumé

Ce travail présente une étude théorique des propriétés structurales, électroniques élastiques et optiques de la phase MAX Cr_2AlC (carbure de chrome et d'aluminium) et de son MXène dérivé Cr_2C (carbure de chrome) dans le but d'évaluer les performances et le domaine d'application de ces deux matériaux. Une attention particulière a été portée à l'analyse des modifications induites par l'élimination de l'aluminium lors de la transformation de la phase MAX en MXène.

Les calculs ont été réalisés à l'aide du code CASTEP, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) périodique en employant la méthode des ondes planes (PW) en combinaison avec l'approche du pseudopotentiels (PP).

L'optimisation géométrique des structures a permis de confirmer la stabilité des deux matériaux, en bon accord avec les résultats expérimentaux et les données issues de la diffraction des rayons X (DRX).

L'analyse des propriétés électroniques montre que les deux composés présentent un comportement métallique, caractérisé par la présence d'états électroniques traversant le niveau de Fermi. Une analyse comparative montre que la phase MAX Cr_2AlC présente une densité d'états plus élevée et des bandes électroniques plus dispersives en raison de la contribution supplémentaire des orbitales de l'aluminium.

L'étude des propriétés élastiques démontre que les valeurs du module de Young ($E = 384$ GPa), du module de compressibilité ($B = 250$ GPa) et du module de cisaillement ($G = 154$) du MXène Cr_2C sont plus élevées que ceux du phase MAX Cr_2AlC indiquent une meilleure résistance du MXène Cr_2C aux déformations mécaniques et à la compression.

Enfin, Les résultats des propriétés optiques montre une réponse optique importante ainsi qu'une influence significativement de la pression par le déplacement des pics d'absorption vers les hautes énergies (bleu shift).

Dans l'ensemble, les résultats obtenus montrent que le MXène Cr_2C conserve les propriétés électroniques de la phase MAX Cr_2AlC tout en présentant une rigidité mécanique meilleur favorable à de nombreuses applications. Ces caractéristiques font de ce matériau un candidat prometteur pour les domaines de l'électronique, du stockage de l'énergie, des capteurs et des matériaux composites avancés.

Mots-clés : Phase MAX Cr_2AlC, MXène Cr_2C, DFT.

Remerciement

Nous remercions Dieu le tout-Puissant de nous avoir accordé la santé, la force et la volonté nécessaires pour mener à bien ce travail. Nous exprimons notre profonde gratitude à notre encadrante, Dr **LACHENANI Hanane**, pour sa patience, sa grande disponibilité et son soutien tant moral que scientifique. Ses précieux conseils et ses orientations avisées ont été indispensables à la réalisation de ce projet.

Nos remerciements s'adressent également aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail, et plus particulièrement à Monsieur Dr. **MEKHTICHE Abdelhalim** et Monsieur Dr. **HAIRECHE Sofiane** pour avoir bien voulu examiner notre projet.

Nous tenons à remercier chaleureusement Mme. **K. Louz**, ingénieure de laboratoire en informatique, ainsi que M. **R. Mazari**, pour nous avoir facilité l'accès et l'utilisation des ressources de calcul de haute performance (HPC) essentielles à notre projet.

Que l'ensemble des enseignants du département de physique de l'université de Médéa trouve ici l'expression de notre reconnaissance pour leur soutien continu tout au long de notre parcours universitaire.

Enfin, un grand merci à tous nos amis pour leur soutien et les moments précieux partagés ensemble.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents, source inépuisable d'amour et de dévouement, dont les sacrifices consentis et les encouragements bienveillants ont guidé chacun de mes pas sur ce long chemin. Les mots demeurent bien insuffisants pour exprimer toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance.

À mon frère et mes sœurs, pour leur tendresse sincère, leur soutien moral précieux et leur présence réconfortante dans les moments qui comptent.

toute ma famille, qui n'a jamais cessé de croire en moi et de m'encourager à poursuivre mes ambitions jusqu'à l'accomplissement de mes objectifs.

À mes enseignants, qui ont su éveiller en moi la passion du savoir et contribué avec dévouement à ma formation académique.

À mes amis et collègues, pour leur aide précieuse, leur compréhension et les souvenirs inoubliables tissés ensemble au fil de ces belles années d'études.

À toi, mon ami et compagnon d'enfance, tu as été à mes côtés dans les moments les plus difficiles comme dans les plus beaux ; merci infiniment pour ta patience, ta générosité.

Enfin, à toutes celles et tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de ce travail.

TALHI SALIMA

Dédicace

À mes chers parents, pour leur amour inconditionnel, leurs sacrifices et leur soutien indéfectible tout au long de mon parcours. Aucun mot ne saurait exprimer ma profonde gratitude et ma reconnaissance éternelle.

À mon cher frère et mes deux sœurs, mes piliers et mes premiers complices, pour leur affection sincère et leurs encouragements constants.

À leurs magnifiques enfants, qui apportent tant de joie, de lumière et d'insouciance à ma vie. Que ce travail soit pour vous une source d'inspiration.

À toute ma grande famille, pour sa bienveillance, sa confiance et son soutien moral indéfectible à chaque étape.

À mes cousines proches, pour leur complicité, leur présence chaleureuse et leurs précieux encouragements.

À mes enseignants, pour la transmission de leur savoir et leur dévouement.

À mes précieux amis et collègues, pour leur aide précieuse et les moments inoubliables partagés.

Enfin, à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de ce projet.

BENKORTBI ASMAA

Table des matières

Introduction générale **1**

1 État d'art sur les phases MAX et les MXènes **4**
1.1 Introduction . . . 4
1.2 Les phases MAX . . . 4
1.2.1 Historique des phases MAX . . . 4
1.2.2 Définition . . . 6
1.2.3 Propriétés des phases MAX . . . 7
1.2.3.1 Propriétés structurales . . . 8
1.2.3.2 Propriétés électroniques . . . 10
1.2.3.3 Propriétés thermiques . . . 11
1.2.3.4 Propriétés chimiques . . . 11
1.2.3.5 Propriétés mécaniques . . . 11
1.3 Des phases MAX aux MXènes . . . 13
1.4 Historique des MXènes . . . 14
1.5 Synthèse des MXènes à partir des phases MAX . . . 14
1.6 Propriétés physiques des MXènes . . . 16
1.6.1 Propriétés structurales . . . 16
1.6.2 Propriétés mécaniques . . . 17
1.6.3 Propriétés électroniques . . . 18
1.6.4 Propriétés thermiques . . . 19
1.7 Applications de MXènes . . . 19

2 Théorie de la fonctionnelle de la densité **21**
2.1 Introduction . . . 21
2.2 Équation de Schrödinger . . . 21
2.3 Approximation de Born-Oppenheimer . . . 23
2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) . . . 24
2.5 Approximation de Hohenberg et Kohn . . . 24
2.6 Approximation de Kohn-Sham . . . 25

2.6.1 Résolution de l'équation de Kohn-Sham . . . 26
2.7 Approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation . . . 27
2.7.1 L'approximation de la densité locale (LDA) . . . 28
2.7.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) . . . 28
2.7.2.1 L'approximation du Perdew-Burke-Ernzerh (GGA-PBE) . . . 29
2.8 Théorème de Bloch et bases d'onde plane (PW) . . . 30
2.8.1 Théorème de Bloch . . . 30
2.8.2 Approximation des ondes planes (PW) . . . 30
2.9 Approximation des pseudo-potentiels (PP) . . . 31
2.9.1 Pseudo-potentiel Ultra-doux . . . 31
2.10 Code CASTEP . . . 31
2.11 Propriétés élastiques . . . 32
2.11.1 Élasticité linéaire, Loi de Hooke . . . 32
2.11.2 Tenseur de déformation . . . 33
2.11.3 Tenseur des contraintes . . . 33
2.11.4 Tenseur d'élasticité (rigidité) . . . 34
2.12 Propriétés optiques . . . 36
2.12.1 Fonction diélectrique complexe . . . 36
2.12.2 Indice de réfraction . . . 37
2.12.3 Absorption . . . 37

3 Résultats et discussions 39
3.1 Introduction . . . 39
3.2 Détails de calcul . . . 40
3.3 Conditions de calculs . . . 40
3.3.1 Énergie de coupure E_{cutoff} et échantillonnage en k points . . . 41
3.4 Étude du composé Cr_2AlC . . . 42
3.4.1 Propriétés structurales . . . 42
3.4.1.1 Propriétés structurales à pression nulle . . . 43
3.4.1.2 Effet de la pression sur les propriétés structurales . . . 45
3.4.2 Propriétés électroniques . . . 48
3.4.2.1 Propriétés électroniques à pression nulle . . . 48
3.4.2.1.1 Structure de bande d'énergie . . . 48
3.4.2.1.2 Densité d'états . . . 49
3.4.2.1.3 Analyse de la densité de charge et l'analyse de Mulliken 50
3.4.2.2 Effet de la pression sur les propriétés électroniques . . . 51
3.4.2.2.1 Structure de bande d'énergie . . . 51
3.4.2.2.2 Densité d'états . . . 52

3.4.2.2.3 Analyse de la densité de charge 53
3.4.3 Propriétés élastiques 54
3.4.3.1 Propriétés élastiques à pression nulle 54
3.4.3.2 Effet de la pression sur les propriétés élastiques 56
3.4.4 Propriétés optiques 58
3.4.4.1 Propriétés optiques à pression nulle 59
3.4.4.1.1 Fonction diélectrique 59
3.4.4.1.2 Absorption 60
3.4.4.1.3 Indice de réfraction 61
3.4.4.2 Effet de la pression sur les propriétés optiques 62
3.4.4.2.1 Fonction diélectrique 62
3.4.4.2.2 Absorption 63
3.4.4.2.3 Indice de réfraction 64
3.5 Étude du composé Cr_2C 65
3.5.1 Propriétés structurales 65
3.5.1.1 Propriétés structurales à pression nulle 66
3.5.1.2 Effet de la pression sur les propriétés structurales 69
3.5.1.2.1 Structure trigonale 69
3.5.1.2.2 Structure hexagonale 71
3.5.2 Propriétés électroniques 73
3.5.2.1 Propriétés électroniques à pression nulle 74
3.5.2.1.1 Structure de bande d'énergie 74
3.5.2.1.2 Densité d'états 75
3.5.2.1.3 Analyse de la densité de charge 76
3.5.2.2 Effet de la pression sur les propriétés électroniques 77
3.5.2.2.1 Structure de bande d'énergie 77
3.5.2.2.2 Densité d'états 79
3.5.2.2.3 Analyse de la densité de charge 79
3.5.3 Propriétés élastiques 80
3.5.3.1 Propriétés élastiques à pression nulle 80
3.5.3.2 Effet de la pression sur les propriétés élastiques 82
3.5.3.2.1 Structure trigonale 82
3.5.4 Propriétés optiques 84
3.5.4.1 Propriétés optiques à pression nulle 84
3.5.4.1.1 Fonction diélectrique 84
3.5.4.1.2 Absorption 85
3.5.4.1.3 Indice de réfraction 86
3.5.4.2 Effet de la pression sur les propriétés optiques 87

Table des figures

1.1 Éléments qui peuvent former des phases MAX sur le tableau périodique [2](M en jaune, A en rose et X en bleu) . . . 7
1.2 Structure cristalline de phases MAX type 211 [13] . . . 8
1.3 Spectre de DRX de la poudre de Cr_2AlC . . . 9
1.4 Spectres photoélectrons X (XPS) de la phase MAX Cr_2AlC Cr $2p$ et C $1s$ pour Cr_2AlC [21] . . . 10
1.5 Fractographie par MEB d'un échantillon riche en phases MAX [22] . . . 10
1.6 Comparaison des courbes contrainte-déformation d'un matériau fragile et d'un matériau ductile . . . 12
1.7 Poudre de phase MAX . . . 13
1.8 Schéma de synthèse des MXènes par gravure chimique de la phase MAX à l'aide de l'acide fluorhydrique (HF) suivie d'une exfoliation [27] . . . 15
1.9 Processus de synthèse des MXènes à partir des phases MAX par gravure chimique et délamination [28] . . . 15
1.10 Cliché de microscopie de feuillets de MXènes sous forme de stack [29] . . . 16
1.11 Structure cristalline des phase MAX et MXènes [19] . . . 17
1.12 Spectre de DRX de la poudre de Cr_2C (à gauche [31] et à droite [32]) . . . 17
1.13 Applications des MXènes dans différents domaines [38] . . . 20

2.1 Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn et Sham [46] . . . 27
2.2 Composantes du tenseur des contraintes . . . 34

3.1 Variations de l'énergie totale E_{tot}du Cr_2AlC en fonction de l'énergie de coupure E_{cutoff} (à gauche)et en fonction du nombre de points-k (à droite) . . . 41
3.2 Structure cristalline de Cr_2AlC . . . 43
3.3 Spectres de diffraction des rayons X de Cr_2AlC obtenu par calcul(à gauche)et expérimental(à droite [21]) . . . 45
3.4 Énergie en fonction de volume pour Cr_2AlC obtenue dans le cadre d'approximation GGA . . . 47

3.5 Équation d'états P(V) issue de calcul GGA, ajustée à l'équation d'état de Murnaghan pour Cr_2AlC 48
3.6 Première zone de Brillouin du réseau réciproque de Cr_2AlC. Principaux points de haute symétrie ainsi que les directions caractéristiques de la zone de Brillouin irréductible sont indiqués. Les points k de haute symétrie et ses coordonnées sont : G(0 0 0) , A(0 0 0.5) , H(-0.333 0.667 0.5) , K(-0.333 0.667 0) , M(0 0.5 0) et L(0 0.5 0.5). 48
3.7 Structure de bandes électroniques de Cr_2AlC calculée avec GGA-PBE à 0 GPa. 49
3.8 Densité d'états partielle pour Cr_2AlC par GGA-PBE. 50
3.9 Densité de charge de Cr_2AlC par GGA-PBE. 51
3.11 Structure des bandes électroniques de Cr_2AlC calculée avec GGA-PBE à 50 GPa (à droite), comparés aux résultats obtenus à 0 GPa (à gauche). 52
3.12 Densité d'états partielle pour Cr_2AlC par GGA-PBE à 50 GPa. 53
3.13 Densité de charge de Cr_2AlC à 50 GPa par GGA-PBE. 53
3.14 Constantes élastiques C_{ij} de Cr_2AlC en fonction de la pression calculée par GGA-PBE. 57
3.15 Fonction diélectrique réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de Cr_2AlC à 0 GPa. 59
3.16 Fonction diélectrique imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de Cr_2AlC à 0 GPa. 60
3.17 Coefficient d'absorption de Cr_2AlC à 0 GPa. 61
3.18 Indice de réfraction de Cr_2AlC à 0 GPa. 62
3.19 Fonction diélectrique réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de Cr_2AlC à 50 GPa. 63
3.20 Fonction diélectrique imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de Cr_2AlC à 50 GPa. 63
3.21 Coefficient d'absorption de Cr_2AlC à 50 GPa. 64
3.22 Indice de réfraction de Cr_2AlC à 50 GPa. 65
3.23 Structures cristallines de Cr_2C 66
3.24 Spectres de diffraction des rayons X de Cr_2C obtenu par calcul(à gauche)et expérimental(à droite [31]) 68
3.25 Énergie en fonction de volume pour Cr_2C obtenue dans le cadre d'approximation GGA 70
3.26 Équation d'états P(V) issue de calcul GGA, ajustée à l'équation d'état de Murnaghan pour Cr_2C 70
3.27 Première zone de Brillouin du réseau réciproque de Cr_2C.Les principaux points de haute symétrie ainsi que les directions caractéristiques de la zone de Brillouin irréductible sont indiqués. 74
3.28 Structure de bandes électroniques de Cr_2C calculée avec GGA-PBE à 0 GPa. . 75
3.29 Densité d'états partielle pour Cr_2C par GGA-PBE. 76
3.30 Densité de charge de Cr_2C par GGA-PBE. 77

3.32 Structure des bandes électroniques de Cr_2C trigonal calculée avec GGA-PBE à 50 GPa (à droite), comparés aux résultats obtenus à 0 GPa (à gauche). . . . 78
3.34 Structure des bandes électroniques de Cr_2C hexagonal calculée avec GGA-PBE à 50 GPa (à droite), comparés aux résultats obtenus à 0 GPa (à gauche). . . . 79
3.35 Densité d'états partielle pour Cr_2C par GGA-PBE à 50 GPa. 79
3.36 Densité de charge de Cr_2C à 50 GPa par GGA-PBE. 80
3.37 Constantes élastiques C_{ij} de Cr_2C trigonal en fonction de la pression calculée par GGA-PBE. 83
3.38 Fonction diélectrique réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de Cr_2C à 0 GPa. 85
3.39 Fonction diélectrique imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de Cr_2C à 0 GPa. 85
3.40 Coefficient d'absorption de Cr_2C à 0 GPa. 86
3.41 Indice de réfraction de Cr_2C à 0 GPa. 87
3.42 Fonction diélectrique réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de Cr_2C à 50 GPa. 88
3.43 Fonction diélectrique imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de Cr_2C à 50 GPa. 88
3.44 Coefficient d'absorption de Cr_2C à 50 GPa. 89
3.45 Indice de réfraction de Cr_2C à 50 GPa. 89

Liste des tableaux

1.1 Principales phases MAX alumineuse connues actuellement [19](La première valeur correspond à la densité de chaque phase MAX, exprimée en $g \times cm^{-3}$. Les valeurs indiquées entre parenthèses représentent les paramètres de maille cristalline a et c, exprimés en Å^3.) 6
1.2 Quelques propriétés physicochimiques du Cr_2AlC 13

2.1 Nombre de constantes élastiques en fonction de la structure cristalline 35

3.1 Critères de convergence utilisés dans l'optimisation géométrique. 41
3.2 Paramètres structuraux calculés et expérimentaux de Cr_2AlC. 44
3.3 Longueurs de liaison de Cr_2AlC. 44
3.4 Paramètres structuraux et l'énergie sous l'effet de la pression de Cr_2AlC . . . 46
3.5 Constantes élastiques et indice d'anisotropie pour Cr_2AlC à 0 GPa 54
3.6 Modules d'élasticité de Cr_2AlC à 0 GPa 55
3.7 Modules d'élasticité de Cr_2AlC sous l'effet de la pression 58
3.8 Paramètres structuraux calculés et expérimentaux de Cr_2C. 67
3.9 Distances de liaison de Cr_2C 67
3.10 Paramètres structuraux et l'énergie sous l'effet de la pression de Cr_2C pour le trigonal 69
3.11 Évolution des distances inter-atomiques, des populations de liaison et des charges partielles de Mulliken. 71
3.12 Paramètres structuraux et l'énergie sous l'effet de la pression de Cr_2C pour l'hexagonal 72
3.13 Évolution des distances interatomiques, des populations de liaison et des charges partielles de Mulliken. 73
3.14 Constantes élastiques et indice d'anisotropie pour Cr_2C à 0 GPa 80
3.15 Modules d'élasticité de Cr_2C à 0 GPa 81
3.16 Modules d'élasticité de Cr_2C sous l'effet de la pression 83

Introduction générale

Grâce aux progrès technologiques et aux exigences croissantes des industries modernes, une nouvelle famille de matériaux hybrides a été découverte dans les années 1960 par Herbert Jeitschko et Helmut Nowotny [1], puis étudiées en profondeur à partir des années 1990 grâce aux travaux de Michel W. Barsoum [2]. Ces matériaux, appelés phase MAX ($M_{n+1}AX_n$), sont des carbures ou des nitrures ternaires nano-lamellaires.

Elles sont constituées d'un métal de transition (M), d'un élément du groupe A (ex :aluminium) et de carbone ou d'azote (X). Du fait de cette structure atomique particulière, les phases MAX possèdent à la fois certaines des meilleurs propriétés caractéristiques des métaux, tels qu'une bonne conductivité thermique et électrique ainsi qu'une excellente usinabilité, et celles des céramiques, à savoir une grande rigidité, un caractère réfractaire, une relative légèreté et une forte résistance à l'oxydation à haute température, en particulier pour les phases à base d'aluminium. Elles de caractérisent aussi par une très bonne résistance mécanique et par une excellente tenue aux chocs thermiques et à l'oxydation.

Grâce à leur stabilité exceptionnelle, les phases MAX suscitent un intérêt croissant dans plusieurs domaines d'application, notamment le stockage et la production d'énergie [3], l'aéronautique [4], l'industrie nucléaire [5], la microélectronique et l'énergie, les revêtements protecteurs ainsi que le domaine de la détection électrochimique et le domaine médical [6].

En 2011, une équipe de l'université Drexel (États-Unis) visait à développer de nouvelles batteries à partir des phases MAX. L'idée était d'éliminer l'élément (A) (très souvent l'aluminium) en plongeant le matériau dans de l'acide fluorhydrique (HF) afin de créer des espaces capables d'accueillir des ions lithium. La structure, au lieu de se présenter sous la forme d'un matériau poreux, s'est délaminée pour donner naissance à des feuillets bidimensionnels, épais de quelques atomes seulement. Les nouveaux matériaux, nommés MXène $M_{n+1}X_n$ [7], ont attiré l'intention en raison de leurs morphologies bidimensionnelles (2D) similaires au graphène et de leurs compositions (métal (M) et carbone/azote (X)) beaucoup plus riches que le graphène, constitués uniquement de carbone, ce qui leur confère une large gamme de propriétés physiques et chimiques modulables [8].

Cependant, depuis la découverte initiale du premier MXène dérivé du titane, près de 30 variantes de MXènes ont été synthétisées, alors que d'autres ont été prédites théoriquement. Cette diversité ouvre la voie à l'exploration de nouvelles propriétés et à la conception de

matériaux adaptés à des applications spécifiques.

Les MXènes se caractérisent essentiellement par leur exceptionnelle surface spécifique, bien supérieure à celle de leurs homologues en trois dimensions, tout comme par leur remarquable capacité de conduction électrique et leur intense réactivité de surface. Certaines compositions présentent aussi une remarquable conductivité électronique, comparable à celle de certains métaux, ce qui les rend particulièrement attirantes pour les applications dans les dispositifs électroniques et électrochimiques.

Grâce à cet ensemble de propriétés remarquables, les MXènes sont aujourd'hui utilisés dans divers domaines. Ils trouvent des applications en stockage et conversion d'énergie (batteries lithium-ion, sodium-ion et supercondensateurs)[9], électrocatalyse et photocatalyse [10], capteurs chimiques et biologiques [11], traitement de l'eau, protection contre les ondes électromagnétiques, matériaux composites [9], en plus des appareils électroniques et biomédicaux de dernière génération [12]. L'exploration active de leur potentiel technologique continue, faisant des MXènes l'une des familles de matériaux bidimensionnels les plus prometteuses découvertes lors de la dernière décennie.

En outre, pendant la phase de synthèse qui entraîne le retrait de la couche d'élément A, des groupements terminaux (comme $-F, -OH, ou -O, -Cl$) ont tendance à se former et à rendre la surface passivée. Cette fonctionnalisation est cruciale pour les propriétés de surface des MXènes.

Il convient de souligner qu'un nombre considérable d'études expérimentales ont déja été consacrées à la synthèse des MXènes à partie de leurs phase MAX correspondantes. Dans ce cadre, ce travail représente une contribution visant à approfondir la compréhension des modifications de propriétés physiques résultant de la conversion d'une phase MAX ou MXène. Pour ce faire, une étude théorique comparative des propriétés physiques de la phase MAX Cr_2AlC et du MXène dérivé Cr_2C a été réalisé.

Ce travail permet de comprendre les changements des propriétés physiques qui se produisent lors de l'élimination de la couche d'aluminium, et qui en font du matériau candidat prometteur comme matériau d'anode pour les batteries au lithium.

Nous nous plaçons à l'échelle atomique par une étude *ab-initio*, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) périodique pour décrire les changements des propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques du composé Cr_2AlC et son MXène dérivé Cr_2C.

Nous allons présenter notre travail comme suit :

Le présent travail comprend trois chapitres. Dans le premier, nous présentons une recherche bibliographique portant sur les propriétés du MAX Cr_2AlC et du MXène dérivé Cr_2C et leurs domaines d'applications.

Dans le second chapitre, nous décrivons le cadre théorique dans lequel cette étude a été effectuée, en posant par l'équation de Schrödinger multi-corps, nous expliquons l'approximation

de Born Oppenheimer (BO). Ensuite, nous présentons les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et les approches des ondes planes pour l'expansion des orbitales mono-électroniques de Kohn-Sham, des pseudo-potentiels ainsi que les approximations utilisées pour traiter l'énergie d'échange et de corrélation.
Le troisième chapitre est dédié à l'interprétation des résultats obtenus en utilisant la DFT et le code de calcul CASTEP. Ce chapitre est divisé en deux parties : la première partie est consacrée à la présentation des résultats des propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques du MAX Cr_2AlC, la deuxième partie regroupe les résultats obtenus du MXène dérivé Cr_2C. Une comparaison de nos résultats avec ceux obtenus expérimentalement ou par d'autres méthodes de calcul sera également présentée.
Enfin, nous terminons par une conclusion générale qui regroupe les principaux résultats obtenus.

Chapitre 1

État d'art sur les phases MAX et les MXènes

1.1 Introduction

Les phases MAX ($M_{n+1}AX_n$) et leurs bidimensionnels ($M_{n+1}X_n$) suscitent un intérêt croissant ces dernières décennies en raison de leurs propriétés exceptionnelles, qui combinent à la fois celles des métaux et des céramiques. Leur flexibilité leur confère un potentiel considérable dans divers des domaines tels que l'aéronautique, le stockage d'énergie et les revêtements protecteurs.

Étant donné que les phases MAX sont les matériaux de base (précurseurs) pour synthétiser les MXènes, une famille de nano-matériaux bidimensionnels (2D) aux propriétés exceptionnelles. Ce chapitre vise à présenter une vue globale des principales propriétés de phase MAX, des MXènes, ainsi que les méthodes de synthèse et de caractérisation les plus couramment utilisées, tout en soulignant leurs domaines d'application actuels et potentiels.

La première partie de ce chapitre portera principalement sur la description des phases MAX, notamment Cr_2AlC, de leur structure cristallographique à leurs propriétés. La deuxième section de ce chapitre se focalisera sur le récapitulatif et les caractéristiques des phases MXènes (Cr_2C). L'accent sera mis sur l'analyse de son organisation cristalline, de ses caractéristiques électroniques, élastiques et optiques, ainsi que sur les diverses applications auxquelles il contribue.

1.2 Les phases MAX

1.2.1 Historique des phases MAX

Les phases MAX constituent une famille de matériaux ternaires nano-structurés dont la formule générale est $M_{n+1}AX_n$ ($n = 1, 2, 3$). Leur découverte remonte aux années 1960,

lorsque l'équipe de Hans Nowotny a synthétisé les premiers carbures et nitrures ternaires [13]. Cependant, l'intérêt pour ces composés était restreint à cette époque, en raison de l'insuffisance des moyens expérimentaux et théoriques pour décrire et caractériser leurs propriétés.
L'attention portée aux phases MAX a considérablement évolué depuis les années 90, principalement grâce aux contributions de Michel W. Barsoum [2] et son équipe de l'université de Drexel.
Leurs recherches ont montré que ces composés constituent une catégorie originales, de propriétés physiques particulières, combinant les propriétés de céramiques (mécaniques) et des métaux (électriques).
Ils se distinguent par une conductivité électrique élevée, une bonne résistance mécanique ainsi qu'une excellente tolérance à l'endommagement.
Par la suite, de nombreuses phases MAX ont été élaborées et caractérisées, mettant en évidence des propriétés exceptionnelles directement liées à leur structure lamellaire. Celle-ci repose sur un empilement alterné de couches M-X fortement liées et de couches A reliées plus faiblement, attribuant ainsi une anisotropie marquée à ces matériaux.
Les avancées récentes dans ce domaine ont permis l'identification et la synthèse de plus de 300 phases MAX. Cette diversité témoigne du fort potentiel de cette famille de matériau et de l'intérêt croissant qu'elle suscite au sein de la communauté scientifique.
Parmi les composés les plus significatifs de la famille de phase MAX 211 ($n = 1$), les phases MAX à base d'aluminium, qui suscitent un intérêt croissant pour les applications dans les secteurs de l'aéronautique, de l'énergie, des revêtements protecteurs et des environnements soumis à des températures élevées. Cela est lié à la présence de l'aluminium, qui favorise la formation d'une couche protectrice d'alumine (Al_2O_3) à la surface du matériau alors de son exposition à des environnements oxydantes, ce qui améliore considérablement sa résistance à l'oxydation et à la corrosion.
Par ailleurs, ces matériaux constituent des précurseurs privilégiés pour la synthèse des MXènes, qui présentent un fort potentiel dans les domaines de l'électronique, du stockage de l'énergie, de la catalyse et des nanotechnologies. Le tableau 1.1 présente les principales phases MAX alumineuses rapportées dans la littérature et connus à ce jour .
Parmi elles, le carbure de chrome et d'aluminium Cr_2AlC occupe une place particulière et constitue l'objet de la présente étude. Les premières recherches consacrées à ce composé ont porté sur sa synthèse, par métallurgie des poudres, ainsi que sur la détermination de sa structure cristalline hexagonale, identifiée pour la première fois en 1963 par l'équipe de Wolfgang Jeitschko [14]
L'intérêt pour les phases MAX a connu un essor considérable dans les années 1990 grâce aux travaux du groupe de Michel Barsoum à l'université de Drexel (Philadelphie, États-Unis)[2]. Ces recherches ont mis en évidence les propriétés exceptionnelles de cette famille de matériaux, notamment leur excellente usinabilité, leur remarquable résistance aux chocs thermiques

et leur forte tolérance à l'endommagement, contribuant ainsi à leur développement et à leur étude approfondie.

Par la suite, plusieurs techniques avancées ont été développées pour la synthèse du Cr_2AlC, parmi lesquelles le frittage réactif (RS), le pressage à chaud (HP, la compression isostatique à chaud (HIP))[15, 16], le dépôt par projection thermique ainsi que le frittage par plasmas (SPS) [17, 18] . Ces méthodes ont permis d'améliorer la qualité des matériaux obtenus et d'optimiser leurs propriétés pour diverses applications.

De même, le développement des méthodes de calcul théorique, notamment la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), a fortement encouragé les études sur le Cr_2AlC. Ces approches théoriques ont contribué à une meilleure compréhension de la nature des liaisons au sein du matériau et ont permis de comprendre les propriétés physiques, mécaniques, électroniques et thermodynamiques observées expérimentalement.

Phase MAX	$M_{n+1}AX_n$ $(n=1)$: 211	$M_{n+1}AX_n$ $(n=2)$: 312	$M_{n+1}AX_n$ $(n=3)$: 413
Groupe IIIA	Ti_2AlC, 1.44 (3.04, 13.60)	Ti_3AlN_2, 4.76 (2.988, 23.372)	Ta_4AlC_3, 12.9 (3.11, 24.12)
Al	V_2AlC, 4.82 (2.914, 13.19)		Ta_4AlC_3, 13.2 (3.087, 3.70)
	Cr_2AlC, 5.24 (2.86, 12.8)		Nb_4AlC_3, 7.09 (3.123, 24.10)
	Nb_2AlC, 6.50 (3.10, 13.8)		$V_4AlC_{3-1/3}$, 5.16 (2.93, 22.74)
	Ta_2AlC, 11.82 (3.07, 13.8)		
	Ti_2AlN, 4.31 (2.989, 13.614)		
	Ti_2AlC_2, 4.5 (3.075, 18.578)		

TABLE 1.1 – Principales phases MAX alumineuse connues actuellement [19](La première valeur correspond à la densité de chaque phase MAX, exprimée en $g \times cm^{-3}$. Les valeurs indiquées entre parenthèses représentent les paramètres de maille cristalline a et c, exprimés en $Å^3$.)

1.2.2 Définition

Les phases MAX sont des carbures et nitrures ternaires qui combinent de manière exceptionnelle des caractéristiques typiques des métaux et des céramiques. Elles sont ainsi relativement légères, conductrices électriques et thermiques, facilement usinables, mais aussi fragiles, réfractaires et, pour certaines, résistantes à l'oxydation [19].

En effet, les phases MAX présentent des propriétés retrouvées usuellement à la fois chez les métaux et les céramiques.
Les phases MAX tirent leur appellation de leur composition chimique. Ils ont la formule générale $M_{n+1}AX_n$ (où n varie généralement de 1 à 3) [2] :
M représente un métal de transition précoce (groupes IIIB à VIB : Ti, V, Cr, Zr, Nb, Hf, Ta...)
A représente un élément des groupes IIIA à VIA, (Al, Si, P, S, Ga, Ge, As, In, Sn...)
X représente soit l'azote, et on aura un nitrure, soit le carbone et on aura un carbure.
La figure 1.1 liste tous les composants que l'on peut employer pour élaborer une phase MAX. Selon la valeur de n, les étages MAX sont appelés étages 211 (n = 1), 312 (n = 2) et 413 (n = 3).
La majorité des phases MAX connues sont des phases 211, 312 et 413 ou ces chiffres (211 (n = 1), 312 (n = 2) et 413 (n = 3)) reflètent directement la stœchiométrie du matériau et le nombre de couches atomiques.

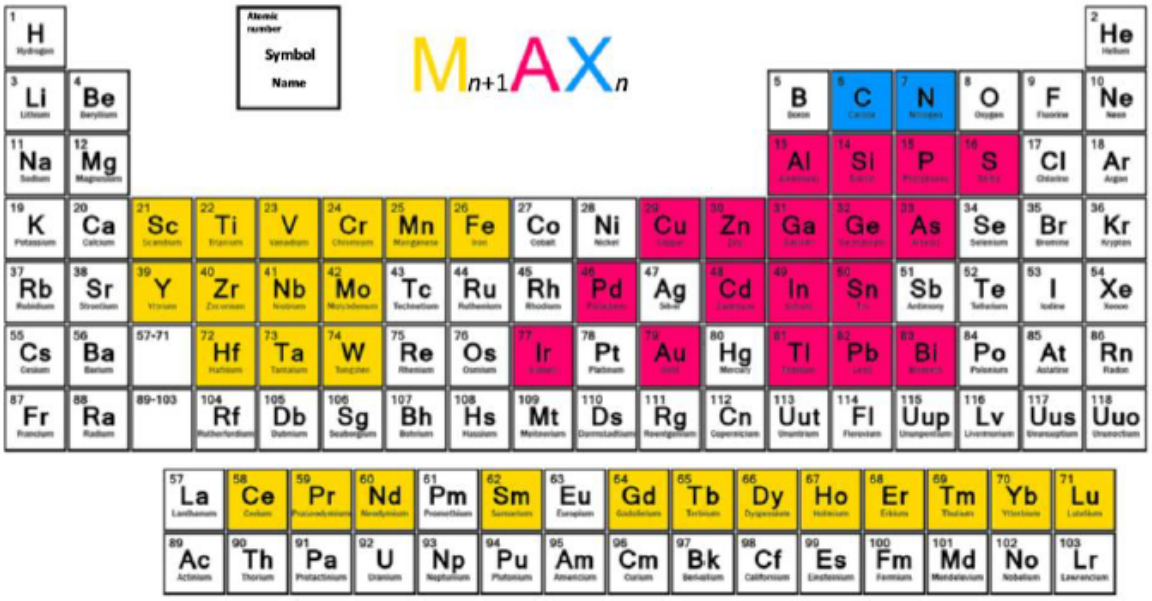


FIGURE 1.1 – Éléments qui peuvent former des phases MAX sur le tableau périodique [2](M en jaune, A en rose et X en bleu)

1.2.3 Propriétés des phases MAX

Les phases MAX constituent une classe particulière de matériaux qui allient les avantages des métaux et des céramiques. Grâce à leur nature hybride, elles combinent la conductivité électrique et thermique des métaux à la résistance mécanique, à la stabilité chimique et à la tenue à haute température des céramiques. Cette combinaison unique de propriétés, rarement réunies dans une même famille de matériaux, fait des phases MAX des candidats prometteurs pour de nombreuses applications industrielles et technologiques.

1.2.3.1 Propriétés structurales

Les phases MAX cristallise généralement dans une structure hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ (n° 194) ou le paramètre de maille a et c est généralement de l'ordre de 3 Ået 13 Årespectivement pour une phase 211 [20].
Cette structure est souvent décrite comme un empilement de n couche d'octaèdre $M_{n+1}X_n$ intercalées entre des plans constitués par l'élément A. Ces octaèdres forment une structure compacte dans laquelle les atomes du métal de transition définissent des sites octaédriques occupés par un atome de carbone (figure 1.2).
Dans les phases MAX de type 211, les sites octaédriques qui sont formés par les atomes M sont occupés par les atomes X, formant ainsi des blocs M_2X qui sont séparés par des couches de l'élément A. C'est la structure en couches qui attribue ces matériaux un grand nombre de propriété exceptionnelles.
On peut également décrire la structure cristalline hexagonale du Cr_2AlC de la même manière que les phases MAX 211, comme étant constituée d'un assemblage de couches fortement liées de $Cr-C$ et de couches d'aluminium moins fortement liées. Les sites octaédriques sont occupés par les atomes de carbone entourés par les atomes de chrome, donnant lieu à des unités structurales Cr_6C, alors que les couches d'aluminium s'insèrent entre ces blocs le long de l'axe cristallographique c (z).

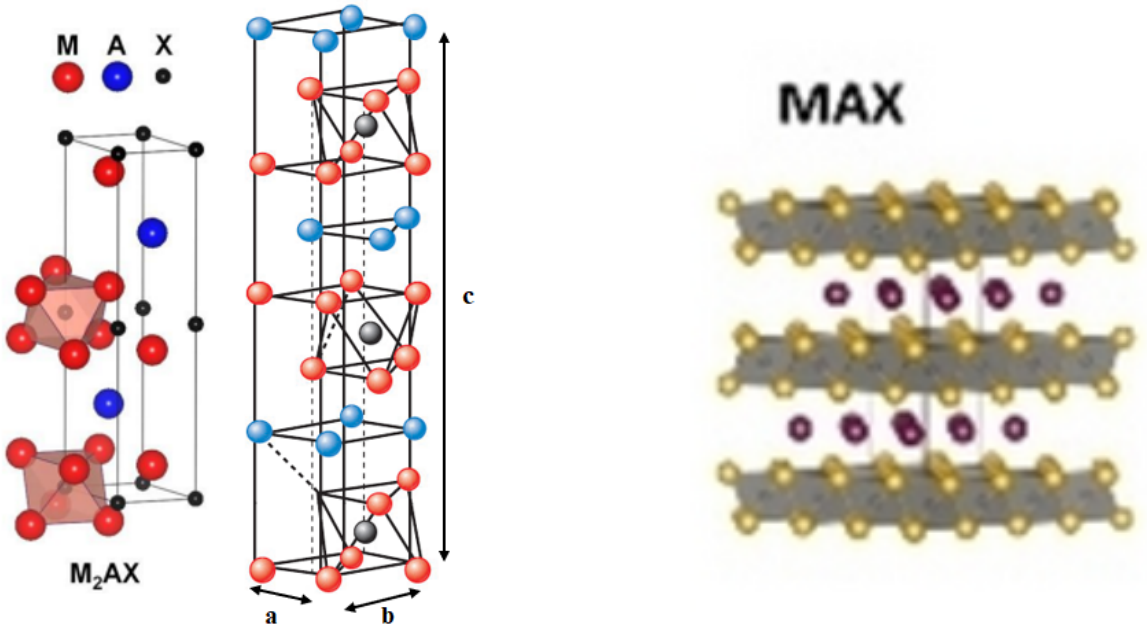


FIGURE 1.2 – Structure cristalline de phases MAX type 211 [13]

Les propriétés structurales du Cr_2AlC ont été confirmées par le spectre de diffraction des rayons X de la poudre élaborée (figure 1.3) [21]. Ce spectre révèle une structure hexagonale, avec des paramètres de maille calculés à partir du pic (103), soit : $a = b = 3.03$Å et $c = 12.3$Å.

Le diamètre moyen des cristallites (55.4 nm) a été estimé à l'aide de la relation de Scherrer :

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{1.1}$$

Où λ est la longueur d'onde de la raie K_α des rayons X, θ est l'angle de de diffraction et β est la largeur à mi-hauteur de pic de diffraction [21].

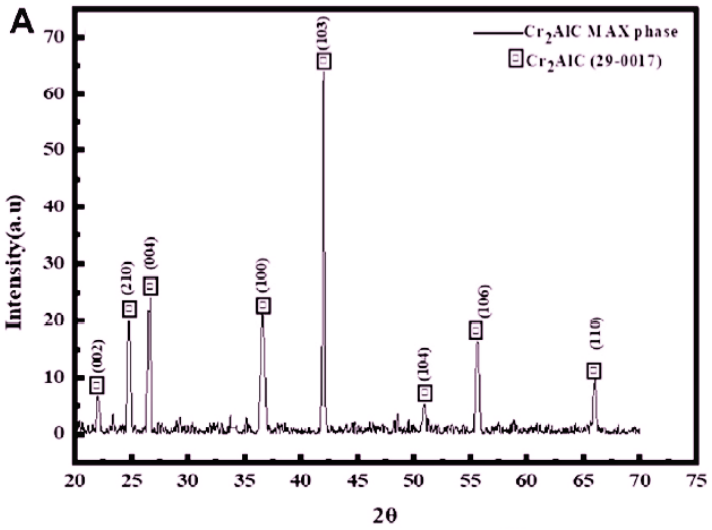


FIGURE 1.3 – Spectre de DRX de la poudre de Cr_2AlC

Les phases MAX, notamment le Cr_2AlC, se distinguent par une nature de liaison complexe associant des interactions covalentes, métalliques et ioniques. Cette combinaison confère à ces matériaux un caractère hybride entre les métaux et les céramiques, à l'origine de leurs propriétés exceptionnelles.

Dans le Cr_2AlC, les liaisons $Cr-C$ sont principalement covalentes et particulièrement fortes, assurant la stabilité structurale et la résistance mécanique du matériau. À l'inverse, les liaisons impliquant l'aluminium sont plus faibles et essentiellement métalliques, ce qui favorise le glissement entre les couches et contribue à la ductilité ainsi qu'au comportement anisotrope de la structure. Les analyses spectroscopie XPS ont confirmé la présence des liaison caractéristiques $Cr-C$ et $Al-C$, témoignant de l'organisation lamellaire du composé [21].

Cette coexistence de liaisons fortes au sein des couches M-X et de liaison plus faibles entre les couches contenant l'élément A est une caractéristique fondamentale des phases MAX. Elle explique non seulement leur bonne conductivité électrique et leur résistance mécanique élevée, mais également leur tolérance à l'endommagement et leur aptitude à l'usinage. Lors de la rupture, la fracture se produit préférentiellement entre les couches M-X et A, ce qui met en évidence la nature anisotropie des interactions interatomiques et la structure feuilletée caractéristique de ces matériaux. Cela est confirmé dans la littérature [22] par l'image du microscopie électronique ou une structure en feuillets est visible (figure 1.5)

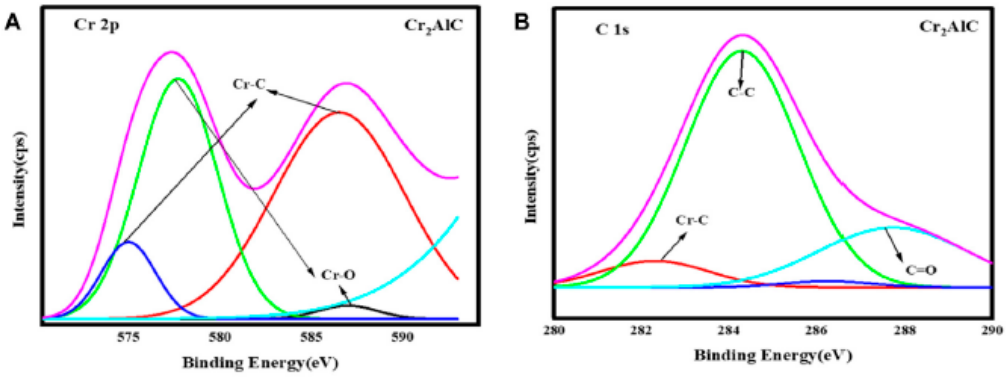


FIGURE 1.4 – Spectres photoélectrons X (XPS) de la phase MAX Cr_2AlC Cr $2p$ et C $1s$ pour Cr_2AlC [21]

Exemples typiques de la nature nano-laminée des phases MAX :

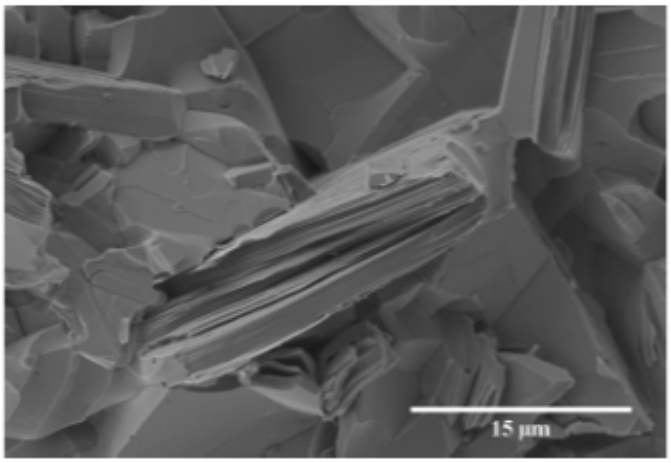


FIGURE 1.5 – Fractographie par MEB d'un échantillon riche en phases MAX [22]

1.2.3.2 Propriétés électroniques

Les phases MAX 211 se distinguent par leur excellent conductivité électrique, dont les valeurs sont comparables à celles des métaux (entre 0.37×10^6 et $14.3 \times 10^6 (\Omega\,\mathrm{m})^{-1}$). Leur fiable résistivité électrique résulte principalement de la présence des électrons de conduction associés aux métaux de transition (entre 0.07×10^{-6} et $2.7 \times 10^{-6} (\Omega\,\mathrm{m})$) [21].
Comme dans les matériaux métalliques, la résistivité augmente avec la température en raison de l'intensification des interactions électron-phonon.
De manière générale, les propriétés électroniques des phases MAX sont proches de celles des carbures ou nitrures binaires MX correspondants.

1.2.3.3 Propriétés thermiques

Les phases MAX possèdent une bonne stabilité thermique, ce qui leur permet d'être utilisées dans des environnements à haute température Ces matériaux sont généralement réfractaires et se décomposent avant d'atteindre leur température de fusion Leur conductivité thermique est relativement élevée (k se situe autour de $30\mathrm{Wm}^{-1}\mathrm{K}^{-1}$) et comparable à celle de certains céramiques techniques, telle que l'alumine Al_2O_3 ou le nitrure de silicium Si_3N_4 [23].
De plus, leur excellente résistance aux chocs thermiques constitue un avantage majeur pour les applications soumises à des variations rapides de température.

1.2.3.4 Propriétés chimiques

Les phases MAX se caractérisent par une excellente résistance à l'oxydation et à la corrosion, particulièrement pour les composés contenant de l'aluminium. Lors de leur exposition à des atmosphères oxydantes, une couche protectrice d'oxyde peut se former à leur surface, limitant la dégradation du matériau. Cette stabilité chimique, associée à leur résistance mécanique et thermique, explique l'intérêt croissant porté à ces matériaux pour les applications dans les environnements sévères [20].

1.2.3.5 Propriétés mécaniques

Les phases MAX se distinguent par une combinaison exceptionnelle de rigidité, de résistance mécanique et de tolérance à l'endommagement. Elles présentent des modules d'Young élevés, généralement compris entre 200 et 350 GPa, traduisant une forte résistance à la déformation élastique. Elles possèdent également des modules de cisaillement de l'ordre de 100 à 180 GPa, un coefficient de Poisson voisin de 0,2 et des duretés comprises entre 2 et 8 GPa [19]. Associées à une faible masse volumique, généralement située entre 4 et $5g \times cm^{-3}$ pour certaines phases, ces caractéristiques leur confèrent une rigidité spécifique particulièrement élevée.
Contrairement aux céramiques conventionnelles, généralement considérées comme des matériaux fragiles, les phases MAX présentent un comportement mécanique original lié à leur structure lamellaire. Cette dernière leur procure une meilleure capacité à dissiper l'énergie mécanique et à freiner la propagation des fissures, leur permettant ainsi de combiner la rigidité caractéristique des céramiques avec une tolérance à l'endommagement plus importante.
En effet, un matériau fragile se rompt généralement de manière soudaine lorsqu'il est soumis à une contrainte dépassant sa résistance mécanique, sans présenter de déformation plastique notable (figure 1.6). Les céramiques classiques appartiennent à cette catégorie en raison de la prédominance de liaisons covalentes ou ioniques fortes, qui limitent la mobilité des défauts cristallins et favorisent la propagation rapide des fissures.
À l'opposé, les matériaux ductiles sont capables de subir des déformations plastiques im-

portantes avant la rupture. Cette aptitude leur permet d'absorber une quantité significative d'énergie et de retarder l'apparition de la rupture (figure 1.6). Les métaux constituent l'exemple le plus représentatif de ce comportement grâce à leurs liaisons métalliques, qui facilitent le déplacement des dislocations dans le réseau cristallin.
Les phases MAX occupent une position intermédiaire entre ces deux classes de matériaux. Bien qu'elles soient considérées comme des céramiques, leur structure en couches alternées de liaisons fortes et faibles leur confère une certaine capacité de déformation ainsi qu'une meilleure résistance à la propagation des fissures. Elles associent ainsi la rigidité et la stabilité des céramiques à une tolérance aux dommages plus proche de celle des métaux. Par ailleurs, leurs propriétés mécaniques dépendent fortement de leur micro-structure, notamment de la taille des grains, de la présence de défauts et du procédé de synthèse utilisé.

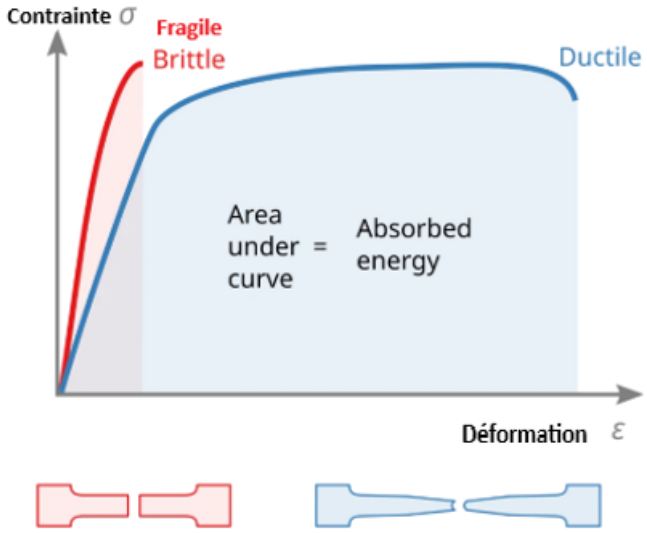


FIGURE 1.6 – Comparaison des courbes contrainte-déformation d'un matériau fragile et d'un matériau ductile

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons au carbure de chrome et d'aluminium (Cr_2AlC), l'un des composés les plus représentatifs de la famille des phases MAX. Ce matériau présente les principales caractéristiques décrites précédemment, notamment une bonne conductivité électrique et thermique, une résistance mécanique élevée, une excellente stabilité chimique et une bonne tenue aux hautes températures. Cependant, ses principales propriétés physiques, déterminées expérimentalement et rapportées dans la littérature, sont récapitulées dans le tableau 1.2.

Propriétés physico-chimique	Valeur	Ref.
Formule	Cr_2AlC	
Masse molaire (g/mol)	142,98	
Densité (g/cm^3)	5,23	
Conductivité (siemens par mètre s $\cdot$ m^{-1})	$1,4 \times 10^6$ s $\cdot$ m^{-1}	[24]
Résistivité ρ ($\mu\Omega \cdot$ cm)	42,5	[24]
Coefficient d'absorption (cm^{-1})	10^4-10^5	
Indice de réfraction à 560 nm	1,8 – 1,9	
Conductivité thermique (W $\cdot$ m^{-1} $\cdot$ K^{-1})	17,5	[24]
Module de Young E (GPa)	245 – 288	[25]
Coefficient de Poisson ν	0,24	[25]
Module de cisaillement G (GPa)	102 – 116	[25]

TABLE 1.2 – Quelques propriétés physicochimiques du Cr_2AlC

La figure 1.7 montre l'aspect macroscopique d'une phase MAX après sa synthèse en laboratoire. Elle se présente sous la forme d'une poudre noire fine et homogène, prête à être utilisée pour la caractérisation ou pour d'autres traitements thermiques et chimiques.



FIGURE 1.7 – Poudre de phase MAX

1.3 Des phases MAX aux MXènes

Aujourd'hui, l'intérêt majeur des phases MAX ne réside pas uniquement dans leurs propriétés intrinsèques (résistance mécanique, conductivité électrique, stabilité thermique), mais également dans leur rôle de précurseurs des MXènes, obtenus par élimination sélective de l'élément A (Al, Si, Ga, etc.). Ces matériaux bidimensionnels ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs applications potentielles dans le stockage d'énergie, la catalyse, les capteurs et l'électronique.

1.4 Historique des MXènes

Au début des années 2010, Mohamed Naguib [26] et ses collaborateurs ont mis en évidence une nouvelle famille de matériaux bidimensionnels (2D), appelée MXènes. Cette découverte est issue de l'attaque chimique sélective de la phase MAX Ti_3AlC_2 par une solution d'acide fluorhydrique (HF), conduisant à l'élimination de l'aluminium et à l'obtention de feuillets de carbure de titane Ti_3C_2.

Le nom « MXène » fait directement référence aux phases précurseurs MAX dont ils sont issus, combiné au suffixe « -ène » en hommage au graphène. L'intérêt majeur de ces matériaux réside dans la possibilité de moduler leur composition chimique, leurs terminaisons de surface et leur structure, offrant ainsi une grande diversité de propriétés physiques et chimiques.

Cette découverte a ouvert la voie à une vaste famille de matériaux 2D. Depuis, de nombreux MXènes ont été synthétisés, tels que Ti_2C, Nb_2C, V_2C , Ti_3CN, Cr_2C et Ta_4C_3. Parallèlement, de nouvelles méthodes de synthèse ont été développées afin d'élargir davantage les possibilités d'élaboration.

1.5 Synthèse des MXènes à partir des phases MAX

En 2011, Naguib et al. ont rapporté la synthèse du premier MXène à partir de la phase MAX Ti_3AlC_2 par attaque chimique dans une solution concentrée d'acide fluorhydrique (HF). Ce procédé permet l'élimination sélective de l'aluminium de la structure, selon la réaction :

$$M_{n+1}AlX_n + 3HF \rightarrow M_{n+1}X_n + AlF_3 + 1.5H_2$$

Après gravure, le matériau obtenu présente une morphologie caractéristique en « accordéon », résultant du dégagement d'hydrogène lors de la réaction. Une étape de centrifugation permet ensuite de séparer le produit des résidus de la solution acide. Le matériau final est constitué de feuillets de carbure de titane Ti_3C_2 dont la surface est fonctionnalisée par des groupes F, O et OH, généralement notés T_x.

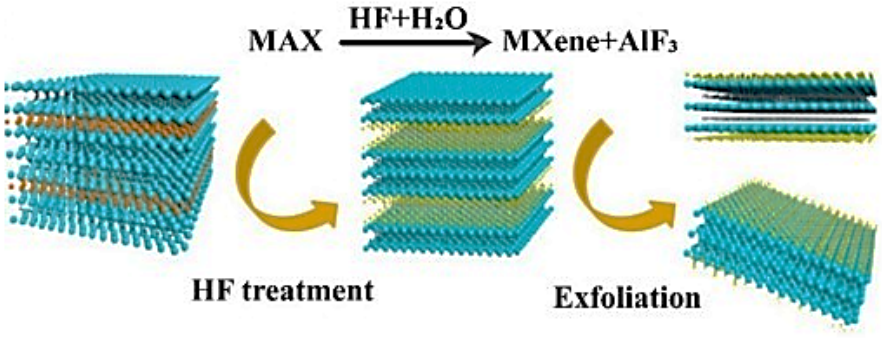


FIGURE 1.8 – Schéma de synthèse des MXènes par gravure chimique de la phase MAX à l'aide de l'acide fluorhydrique (HF) suivie d'une exfoliation [27]

En raison des risques liés à l'utilisation de l'acide fluorhydrique, de nouvelles méthodes de synthèse ont été développées, notamment l'attaque chimique à base de LiF/HCl, la synthèse en sels fondus et la gravure électrochimique. Ces différentes approches permettent d'obtenir des MXènes aux propriétés modulables en contrôlant leur composition chimique, leurs terminaisons de surface, leur structure cristalline ou encore la présence de défauts.

La principale différence entre les phases MAX et les MXènes réside dans leur structure. Les phases MAX se présentent sous forme de matériaux massifs et lamellaire, tandis que les MXènes possèdent une structure lamellaire constituée de feuillets bidimensionnels exfoliés ultrafins (figure 1.9). Ces strates individuelles se détachent les unes des autres à la manière des pages d'un livre (figure 1.9), offrant une surface spécifique élevée et des propriétés physicochimiques particulièrement intéressantes pour de nombreuses applications.

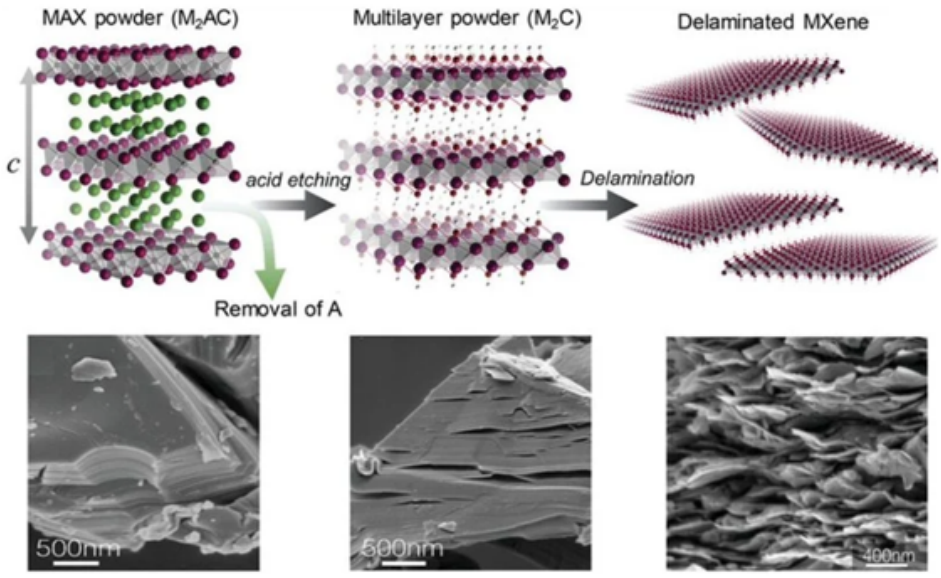


FIGURE 1.9 – Processus de synthèse des MXènes à partir des phases MAX par gravure chimique et délamination [28]

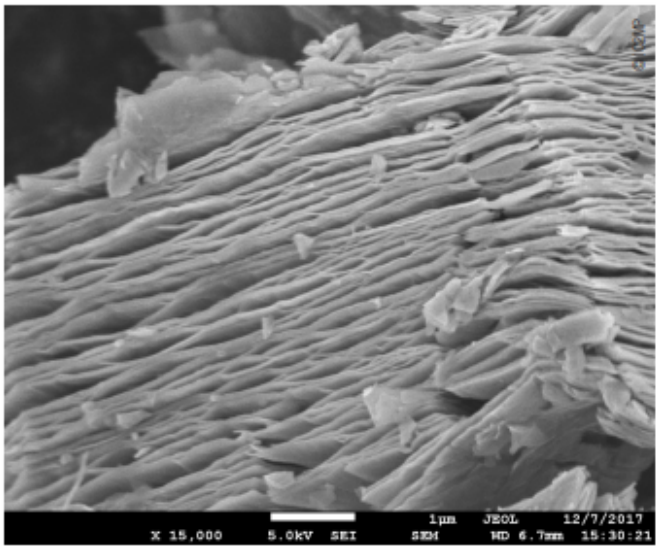


FIGURE 1.10 – Cliché de microscopie de feuillets de MXènes sous forme de stack [29]

1.6 Propriétés physiques des MXènes

Les MXènes constituent une famille de matériaux bidimensionnels dont la formule générale est $M_{n+1}X_n$. Ils sont obtenus à partir des phases MAX après l'élimination sélective de la couche A. Ces matériaux se distinguent par un ensemble de propriétés remarquables [30], ce qui explique l'intérêt important qu'ils suscitent dans la recherche scientifique et les applications technologiques.

1.6.1 Propriétés structurales

Les MXènes se caractérisent par une structure lamellaire bidimensionnelle héritée directement de leurs phases précurseurs MAX. Après l'élimination sélective de l'élément A, les couches restantes constituées du métal de transition (M) et du carbone (X) conservent leur arrangement cristallographique, formant des feuillets atomiquement minces. La plupart des MXènes adoptent une structure cristalline de symétrie hexagonale, dans laquelle les atomes métalliques et les atomes de carbone s'organisent en couches alternées fortement liées.

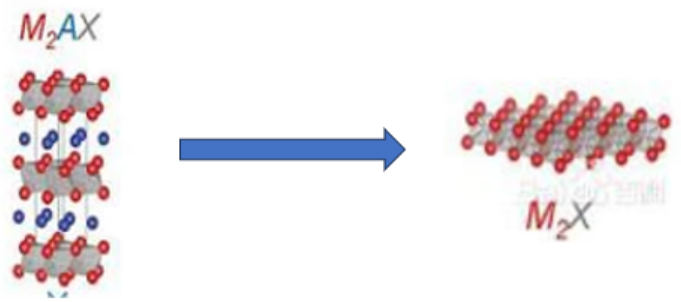


FIGURE 1.11 – Structure cristalline des phase MAX et MXènes [19]

Parmi ces matériaux, le carbure de dichrome Cr_2C constitue l'un des MXènes les plus étudiés en raison de ses propriétés électroniques, magnétiques et mécaniques remarquables. Sa structure présente une géométrie hexagonale analogue à celle du graphène, mais avec une organisation atomique différente. Elle est constituée d'une couche de carbone prise en sandwich entre deux couches d'atomes de chrome, formant ainsi un feuillet tridimensionnel compact d'épaisseur atomique.

À l'état non fonctionnalisé, le Cr_2C cristallise dans une structure trigonale (souvent décrite dans une cellule hexagonale équivalente). Les atomes de chrome occupent des positions symétriques de part et d'autre de la couche de carbone, créant un réseau fortement ordonné. Chaque atome de carbone est entouré de six atomes de chrome, tandis que chaque atome de chrome est coordonné à plusieurs atomes de carbone, conduisant à la formation d'unités octaédriques (Cr_6C) partageant leurs arêtes.

L'ensemble de ces caractéristiques structurales et l'organisation géométrique à long terme du Cr_2C ont été validés dans la littérature par l'analyse de spectres de diffraction (comme illustré sur la Figure 1.12).

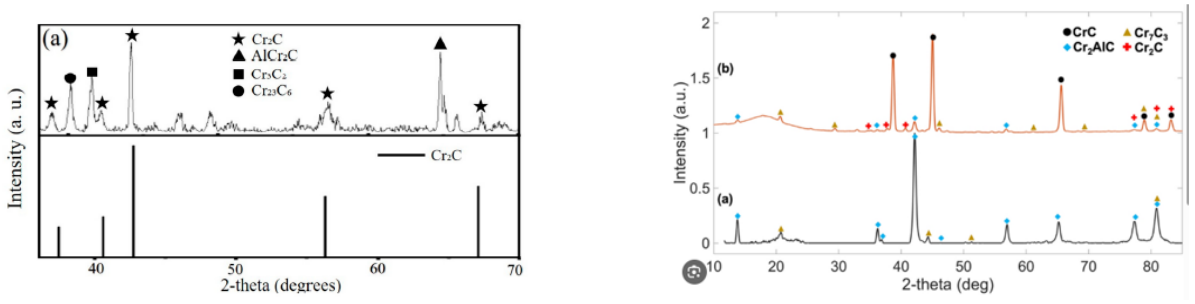


FIGURE 1.12 – Spectre de DRX de la poudre de Cr_2C (à gauche [31] et à droite [32])

1.6.2 Propriétés mécaniques

Malgré leur faible épaisseur nanométrique (de 1 nm à 1 μm), les MXènes présentent des propriétés mécaniques remarquables. Ils se distinguent par leur grande flexibilité, leur aptitude

à former des films minces homogènes ainsi qu'une bonne résistance à la déformation, leur permettant de préserver leur intégrité structurale sous diverses sollicitations mécaniques.

Les MXènes possèdent également d'excellentes propriétés thermomécaniques, ce qui les rend particulièrement attractifs pour de nombreuses applications technologiques. Les études théoriques et expérimentales rapportent des modules de Young élevés, généralement compris entre 300 et 600 GPa selon la composition et les conditions de synthèse. Ces valeurs témoignent de leur grande rigidité, comparable à celle de nombreux matériaux avancés bidimensionnels.

Grâce à cette combinaison de rigidité, de légèreté et de flexibilité, les MXènes constituent d'excellents candidats pour le renforcement des matériaux composites. À l'instar du graphène, ils peuvent être incorporés comme charges de renforcement dans des composites à matrice métallique (MMCs) ou à matrice céramique (CMCs), afin d'améliorer leurs performances mécaniques et thermiques.

Par exemple, plusieurs études récentes ont montré que l'incorporation de particules de MXènes dans une matrice d'aluminium permet d'augmenter significativement la résistance mécanique, la dureté [33] et la stabilité thermique du composite obtenu. Ces résultats ouvrent des perspectives prometteuses pour le développement de matériaux légers et performants destinés aux secteurs de l'aéronautique, de l'automobile et de l'énergie[34].

1.6.3 Propriétés électroniques

Les MXènes se distinguent par leurs excellentes propriétés électroniques, caractérisées par une conductivité électrique élevée comparable à celle de certains métaux. Selon leur composition chimique et leur état de surface, leur conductivité peut atteindre des valeurs comprises entre $(10^3 - 10^5(\Omega\mathrm{m})^{-1})$, ce qui en fait des matériaux particulièrement attractifs pour les applications électroniques et électrochimiques.

La majorité des MXènes présentent un comportement métallique, dû à la présence d'états électroniques traversant le niveau de Fermi. Cette caractéristique favorise le transport des charges et confère à ces matériaux une faible résistivité électrique. Toutefois, certaines compositions ou certains MXènes fonctionnalisés peuvent présenter un comportement semi-métallique, voire semi-conducteur, en raison des modifications induites dans leur structure électronique.

Par ailleurs, les propriétés électroniques des MXènes peuvent être ajustées grâce aux groupements fonctionnels présents à leur surface, tels que –O, –OH et –F. Ces terminaisons de surface modifient la distribution électronique et peuvent influencer de manière significative la conductivité, la mobilité des porteurs de charge ainsi que la position du niveau de Fermi. Cette possibilité de contrôler les propriétés électroniques par fonctionnalisation constitue l'un des principaux atouts des MXènes pour des applications dans les domaines du stockage d'énergie, des capteurs, de l'électronique flexible et des dispositifs électrochimiques.

1.6.4 Propriétés thermiques

les MXènes se distinguent par des propriétés thermiques exceptionnelles, caractérisées par une conductivité thermique élevée et une excellente stabilité à haute température. La conductivité thermique dans le plan (in-plane) des monocouches de MXènes dépend fortement de leur composition atomique et de la nature de leurs terminaisons de surface (Les terminaisons de surface des MXènes sont des groupements chimiques (comme $-O$, $-F$ et $-OH$) qui se fixent spontanément sur leurs faces externes lors de la gravure chimique pour stabiliser le matériau.).

les valeurs mesurées expérimentalement dans des films empilés varient généralement entre quelques dizaines et quelques centaines de $\mathrm{Wm^{-1}K^{1}}$ selon l'orientation (parallèle ou perpendiculaire aux feuillets) [35].

1.7 Applications de MXènes

Les MXènes possèdent un ensemble de propriétés exceptionnelles qui les distinguent des autres matériaux bidimensionnels. Ils se caractérisent notamment par une très grande surface spécifique, une excellente conductivité électrique, une forte réactivité de surface ainsi qu'une remarquable stabilité chimique. Certaines compositions présentent une conductivité électronique comparable à celle de métaux conventionnels, ce qui les rend particulièrement attractives pour les applications électroniques et électrochimiques [9, 10, 11, 12]

Grâce à ces propriétés, les MXènes suscitent un intérêt croissant dans de nombreux domaines technologiques. Ils sont largement étudiés pour le stockage et la conversion de l'énergie [36], notamment dans les batteries lithium-ion, sodium-ion et les supercondensateurs, où leur forte conductivité et leur grande surface active favorisent les performances électrochimiques. Ils trouvent également des applications prometteuses en électrocatalyse et en photocatalyse, grâce à leur capacité à faciliter les réactions chimiques à leur surface [9, 10, 11, 12].

Par ailleurs, les MXènes sont utilisés dans la conception de capteurs chimiques et biologiques à haute sensibilité, dans le traitement et la purification de l'eau, ainsi que dans les dispositifs de protection contre les interférences électromagnétiques. Leur incorporation dans des matériaux composites permet également d'améliorer les propriétés mécaniques, thermiques et électriques de différentes matrices métalliques, céramiques ou polymériques.

De plus, leurs propriétés optiques et électroniques ouvrent la voie à des applications avancées en plasmonique, en électronique flexible, dans les dispositifs biomédicaux et dans les technologies de nouvelle génération. L'exploration continue de leurs propriétés fait aujourd'hui des MXènes l'une des familles de matériaux bidimensionnels les plus prometteuses pour le développement de technologies innovantes [37].

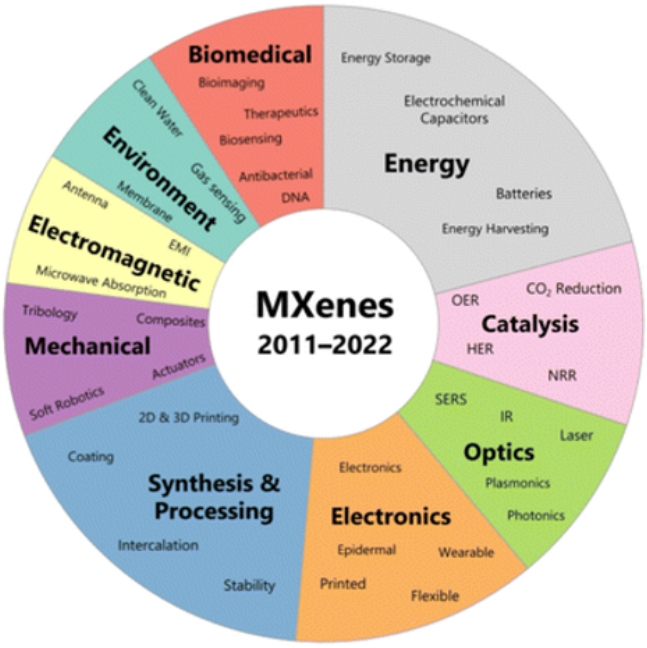


FIGURE 1.13 – Applications des MXènes dans différents domaines [38]

Chapitre 2

Théorie de la fonctionnelle de la densité

2.1 Introduction

Ce chapitre explore comment la physique des matériaux s'appuie sur la mécanique quantique pour déduire les propriétés macroscopique des solides à partir de leur structure électronique. L'étude repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger, simplifiée d'abord par l'approximation de Born-Oppenheimer, qui sépare les mouvements nucléaires et électroniques, puis par les modèles de Hartree-Fock. Le cœur de l'analyse porte sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT : fondée sur les théorèmes de Hohenberg-Kohn et rendue opérationnelle par le formalisme de Kohn-Sham, elle substitue la densité électronique à la fonction d'onde complexe pour traiter le problème à N corps. La précision de cette méthode dépend toutefois du choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation, oscillant entre l'approximation de la densité locale (LDA) et celle du gradient généralisé (GGa). Enfin, l'application aux systèmes cristallins est optimisée par le théorème de Bloch, l'usage des ondes planes et des pseudo-potentiels, des outils indispensables pour réduire le coût computationnel des calculs *ab-initio* tout en préservant la fidélité physique des résultats.

2.2 Équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger constitue l'outil central de la mécanique quantique. En 1926 le physicien Erwin Schrödinger exploita les travaux de Louis et Broglie, qui suggéraient qu'à chaque particule matérielle correspond une onde, pour formuler une équation d'onde gouvernant l'évolution spatiotemporelle ψ (x,t) d'un système physique [39]. Cette équation relie l'énergie du système à la forme de son onde associée.
Sous sa forme stationnaire, elle s'écrit :

$$\hat{H}\psi = \hat{E}\psi \tag{2.1}$$

$\hat{E}$: L'opérateur énergie totale du système.
ψ : la fonction d'onde.
$\hat{H}$: L'opérateur Hamiltonien du système. Elle est exprimée sous sa forme suivante :

$$H = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \tag{2.2}$$

Où :

$$T_e = -\sum_{i=1}^{n} \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} \tag{2.3}$$

$$T_N = -\sum_{v=1}^{N} \frac{\hbar^2 \nabla_v^2}{2M} \tag{2.4}$$

$$V_{e-e} = -\sum_{1<i}^{n} \sum_{1<j}^{n} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \tag{2.5}$$

$$V_{N-N} = \sum_{v=1}^{N} \sum_{v<w}^{N} \frac{Z_v Z_w}{|\vec{R}_w - \vec{R}_v|} \tag{2.6}$$

$$V_{e-N} = -\sum_{v=1}^{N} \sum_{i=1}^{n} \frac{Z_v}{|\vec{r}_i - \vec{R}_v|} \tag{2.7}$$

Avec :

T_e : l'énergie cinétique des électrons.

T_N : l'énergie cinétique des noyaux.

V_{e-e} : l'énergie d'interaction entre les électrons.

V_{N-N} : l'énergie d'interaction entre les noyaux.

V_{e-N} ; l'énergie d'interaction entre noyau-électron.

$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$:le laplacien en coordonnée cartésienne.

$\hbar$: constant de Planck ($h/2\pi$).

M : la masse du noyau.

m_e : la masse de l'électron.

i, j : désignent les électrons .

v, w : désignent les noyaux.

Même si la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps avec l'Hamiltonien 2.2 permet théoriquement de prédire les propriétés physiques d'un système, elle se heurte à la complexité intrinsèque aux systèmes à N corps. Cette difficulté, caractérisée par un nombre élevé de degrés de liberté et l'interaction entre particules, rend la recherche d'une solution exacte numériquement insoluble. Afin de pallier cette complexité, diverses approximations ont été élaborées pour rendre la résolution du problème numériquement traitable.

2.3 Approximation de Born-Oppenheimer

L'idée centrale de Born et Oppenheimer (1927) repose sur le fait que les électrons sont beaucoup plus légers que les noyaux. On peut donc considérer que les électrons s'ajustent instantanément au mouvement des noyaux, permettant ainsi de découpler l'étude de leurs mouvement respectifs [40].
Dans cette perspective, on peut exprimer l'Hamiltonien moléculaire non relativiste H comme la somme de deux contributions majeures :

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_N \tag{2.8}$$

Les termes $\hat{H}_e$ et $\hat{H}_N$ représentent respectivement les Hamiltoniens électronique et nucléaire, définis par les expressions ci-dessous :

$$\hat{H}_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \tag{2.9}$$

$$\hat{H}_N = T_N + V_{N-N} \tag{2.10}$$

En raison de l'écart de masse considérable entre les noyaux et les électrons, ces derniers se déplacent avec une vitesse bien supérieure. On considère alors que les électrons s'ajustent instantanément à la configuration nucléaire. De ce fait, les noyaux sont traités comme des particules gelées ($T_N = 0$), agissant simplement comme un potentiel externe fixe (V_{ext}) pour le mouvement des électrons.

2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est la méthode de référence en physique et chimie quantique pour modéliser les propriétés des solides, des matériaux massifs aux nanostructures. Son innovation principale est d'utiliser la densité électronique à la place de la fonction d'onde multi-électronique. Cela simplifie les calculs en remplaçant les $3N$ variables de la fonction d'onde par seulement trois coordonnées spatiales, ce qui permet d'étudier facilement des matériaux complexes.

Proposée en 1927, la méthode de Thomas-Fermi [41, 42] constitue la première approche statistique pour décrire la structure électronique des atomes. En assimilant les électrons à un gaz homogène, elle exprime l'énergie cinétique uniquement à partir de la densité de charge. Bien qu'elle néglige initialement les interactions d'échange et corrélation, cette théorie a posé les bases fondamentales de la physique moderne en privilégiant la distribution spatiale de la densité plutôt que les fonctions d'onde individuelles pour caractériser les systèmes multi-électroniques.

$$\rho(\vec{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_n)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \ldots d\mathbf{x}_n \tag{2.11}$$

Ici, la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ définit la probabilité de présence de l'un des n électrons au sein d'un élément de volume infinitésimal. Grandeur accessible à l'expérience, elle doit impérativement satisfaire aux conditions de normalisation et de finitude :

$$\begin{cases} \rho(\vec{r} \to \infty) = 0 \\ \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n \end{cases} \tag{2.12}$$

2.5 Approximation de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn ont formulé un théorème fondamental montrant que, dans un système non dégénéré constitué de plusieurs particules en interaction, la densité électronique suffit à déterminer entièrement la fonction d'onde de l'état fondamental. Cette approche a conduit à l'introduction d'une fonctionnelle universelle de l'énergie, dépendant de la densité électronique et du potentiel externe. La valeur minimale de cette fonctionnelle correspond à la densité électronique réelle du système. Par conséquent, les propriétés électroniques ainsi que l'énergie de l'état fondamental peuvent être obtenues à partir d'un principe variationnel basé uniquement sur la densité électronique. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'appuie principalement sur les deux théorèmes établis par Hohenberg et Kohn. Le premier théorème énonce que, pour un système contenant n électrons en interaction, la fonction d'onde de l'état fondamental à plusieurs corps $\psi(r)$ [43].

Théorème 1

Dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$ fixe, l'énergie de l'état fondamental constitue une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$ associée aux électrons en interaction.

Théorème 2

Le second théorème de Hohenberg et Kohn affirme que la fonctionnelle d'énergie atteint sa valeur minimale lorsque la densité électronique est celle de l'état fondamental, notée $\rho_0(r)$. L'énergie obtenue pour cette densité correspond alors à l'énergie de l'état fondamental du système.

D'après le premier théorème, l'énergie totale d'un système électronique est entièrement déterminée par la densité électronique $\rho(r)$ et peut être exprimée sous la forme :

$$E\left[\rho(\vec{r})\right] = F_{\mathsf{HK}}\left[\rho(\vec{r})\right] + \int V_{\mathsf{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r})\, d\vec{r} \tag{2.13}$$

où le deuxième terme représente l'interaction entre les électrons et le potentiel externe, tandis que $F_{HK}\left[\rho(\vec{r})\right]$ désigne la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn, définie par :

$$F_{\mathsf{HK}}\left[\rho(\vec{r})\right] = T[\rho(\vec{r})] + V_{\mathsf{ee}}[\rho(\vec{r})] \tag{2.14}$$

Ici, $T[\rho(\vec{r})]$ correspond à l'énergie cinétique des électrons et $V_{\mathsf{ee}}[\rho(\vec{r})]$ regroupe l'ensemble des interactions électron-électron.

Ce résultat constitue une application du principe variationnel aux fonctionnelles de densité. Il permet de déterminer l'énergie de l'état fondamental en recherchant la densité électronique qui minimise la fonctionnelle d'énergie. Ainsi, les travaux de Hohenberg et Kohn [43] ont transformé le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger en un problème dépendant uniquement de la densité électronique, ce qui simplifie considérablement son traitement. Néanmoins, la forme exacte de la fonctionnelle universelle $F_{HK}\left[\rho(\vec{r})\right]$ demeure inconnue pour un système de n électrons en interaction. En particulier, il n'existe pas d'expression analytique exacte pour la contribution de l'énergie cinétique. Pour contourner cette difficulté, Kohn et Sham [44] ont développé une approche reposant sur un système fictif d'électrons non interactifs possédant la même densité électronique que le système réel, ouvrant ainsi la voie aux méthodes modernes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

2.6 Approximation de Kohn-Sham

En 1965, Walter Kohn et Lu Jeu Sham ont proposé une approche efficace pour exprimer la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ [44]. L'approximation de Kohn-Sham (KS) consiste à remplacer un système complexe d'électrons en interaction, difficile à traiter, par un système fictif d'électrons

indépendants possédant la même densité électronique et évoluant dans un potentiel effectif. Cette méthode présente l'avantage majeur de simplifier considérablement le calcul de l'énergie cinétique électronique tout en décrivant correctement les interactions au sein du système.
Dans cette approche, l'équation de Pierre Hohenberg et Walter Kohn est reformulée afin d'exprimer l'énergie totale de l'état fondamental sous la forme suivante [45] :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \tag{2.15}$$

L'équation de Schrödinger dans l'approximation de Kohn-Sham s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_c[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})]\right]\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\vec{r}) \tag{2.16}$$

Ainsi, la détermination de l'état fondamental revient à résoudre un ensemble d'équations aux valeurs propres décrivant un système de N électrons indépendants soumis à un potentiel effectif $\hat{V}_{eff}$:

$$\hat{H}_{KS}\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\vec{r}) \tag{2.17}$$

2.6.1 Résolution de l'équation de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham repose sur une procédure itérative auto-cohérente appelée boucle SCF (*Self-Consistent Field*), rendue nécessaire par la dépendance du potentiel effectif vis-à-vis de la densité électronique. Le processus débute par le choix d'une densité initiale $\rho_0(\vec{r})$, qui permet de construire un premier Hamiltonien de Kohn-Sham $\hat{H}^1_{KS}$. La résolution de l'équation aux valeurs propres associée fournit alors les fonctions d'onde monoélectronique $\Psi_1(\vec{r})$, à partir desquelles est calculée une nouvelle densité électronique $\rho_1(\vec{r})$. Cette nouvelle densité étant généralement différente de la précédente, elle est utilisée pour reconstruire un second Hamiltonien $\hat{H}^2_{KS}$, initiant ainsi une nouvelle étape de calcul. Ce cycle est répété de manière itérative jusqu'à ce que la différence entre deux densités (ou énergies) successives devienne inférieure à un seuil critique prédéfini, marquant ainsi la convergence vers la densité de l'état fondamental du système [44].

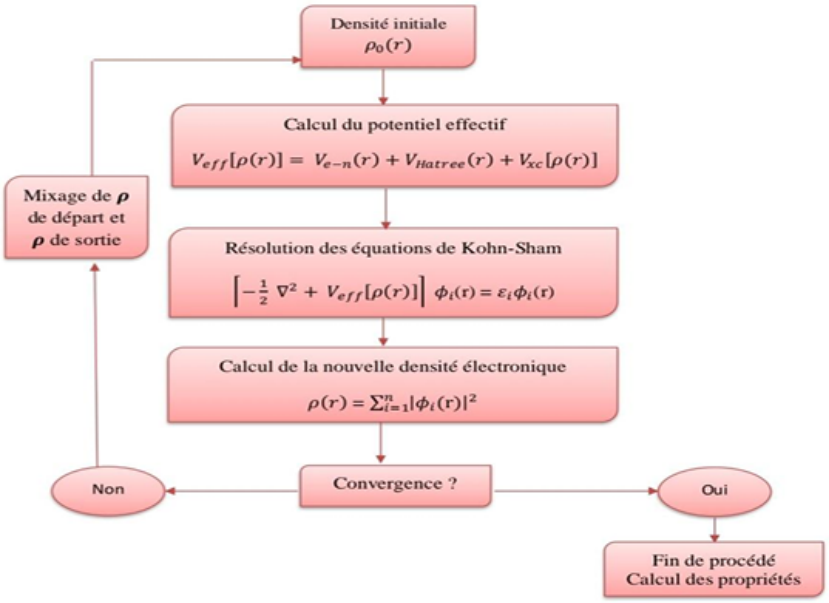


FIGURE 2.1 – Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn et Sham [46]

Dans ce cadre, la définition de l'Hamiltonien $\hat{H}_{KS}$ requiert la connaissance de l'énergie d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$, dont la formule précise reste à déterminer. Pour évaluer cette contribution, plusieurs méthodes approximatives ont été suggérées, dont la LDA et la GGA.

2.7 Approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) vise à décrire les propriétés électroniques des systèmes à plusieurs particules à partir de leur densité électronique [43]. Dans le cadre de l'approche orbitale proposée par Kohn et Sham [44], le formalisme de la DFT demeure rigoureusement exact [47], la partie inconnue de la fonctionnelle d'énergie ayant été réduite à une fonctionnelle universelle, puis à l'énergie d'échange-corrélation E_{xc}. Cette dernière joue un rôle fondamental puisqu'elle regroupe les effets quantiques liés aux interactions entre électrons qui ne sont pas explicitement pris en compte dans les autres contributions de l'énergie totale [48]. Elle se compose de deux termes principaux : l'énergie d'échange, issue du caractère antisymétrique de la fonction d'onde électronique imposé par le principe d'exclusion de Pauli, et l'énergie de corrélation, qui décrit les interactions dynamiques entre électrons au-delà du simple effet d'échange.

Cependant, malgré les avantages considérables de l'approche de Kohn-Sham, un défi majeur subsiste : la détermination de la fonctionnelle d'échange-corrélation. En effet, sa forme exacte demeure inconnue, ce qui rend nécessaire l'introduction d'approximations capables de fournir une description aussi fidèle que possible du système étudié tout en conservant un coût de

calcul raisonnable. Parmi les approximations les plus utilisées figurent l'Approximation de la Densité Locale (LDA) [49, 50] et l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) [51]. La première repose uniquement sur la valeur locale de la densité électronique, tandis que la seconde prend également en compte ses variations spatiales à travers son gradient [48]. Ces approches permettent d'obtenir une description satisfaisante d'un grand nombre de systèmes atomiques, moléculaires et cristallins, tout en constituant la base du développement de fonctionnelles toujours plus performantes.

2.7.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA (*Local Density Approximation*) constitue la première approximation de l'énergie d'échange-corrélation dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle est fondée sur le modèle du gaz d'électrons uniformes et repose sur l'hypothèse que la densité électronique varie suffisamment lentement dans l'espace pour qu'un système réel non homogène puisse être considéré localement comme homogène [52]. Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation s'écrit sous la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}^{LDA}\left[\rho(\vec{r})\right] d\vec{r} \tag{2.18}$$

où $\varepsilon_{XC}^{LDA}\left[\rho(\vec{r})\right]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz homogène de densité $\rho(\vec{r})$. Ainsi, le potentiel d'échange-corrélation en chaque point de l'espace est assimilé à celui d'un gaz uniforme d'électrons ayant la même densité locale. Malgré sa simplicité et son efficacité pour de nombreux systèmes, la LDA présente certaines limites, notamment pour les systèmes où la densité électronique varie rapidement dans l'espace, car elle ne prend pas en compte les variations locales de la densité. Cela peut entraîner une description moins précise et certaines propriétés électroniques et structurales [51].

2.7.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour corriger les erreurs de l'approximation LDA, qui résultent de l'hypothèse d'un gaz électronique homogène, une méthode importante consiste à intégrer l'hétérogénéité de la densité électronique. Cette approximation, grâce à une simple approximation générale par gradient (GGA), exploite la non-séquence de la densité locale $\rho(\mathbf{r})$, principalement basée sur le gradient. Cette dépendance supplémentaire permet une description plus fine des variations spatiales de la densité [51].
D'après le formalisme GGA, la variation d'énergie et la corrélation originales sont données par la fonction suivante :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}^{GGA}\left[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})\right] d\vec{r} \tag{2.19}$$

2.7.2.1 L'approximation du Perdew-Burke-Ernzerh (GGA-PBE)

La fonctionnelle d'échange et de corrélation la plus largement adoptée en physique du solide est celle développée en 1996 par Perdew, Burke et Ernzerhof PBE [51]. S'inscrivant dans le cadre de l'approximation des gradients généralisés (GGA), l'énergie totale d'échange-corrélation se décompose en une contribution d'échange et une contribution de corrélation. L'énergie d'échange s'exprime en modulant la densité d'énergie de l'approximation de la densité locale (LDA) [44] par un facteur d'amélioration $F_X(s)$ selon la relation :

$$E_X^{PBE} = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_X^{unif}[\rho(\vec{r})]F_X(s)d\vec{r} \tag{2.20}$$

où ε_X^{PBE} représente l'énergie d'échange par particule d'un gaz d'électrons uniforme et le facteur d'augmentation $F_X(s)$, conçu pour corriger la LDA dans la limite des hautes densités et des fortes gradients, sont définis par :

$$\varepsilon_X^{unif} = -\frac{3e^2k_F}{4\pi}, F_X(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + bs^2/k} \tag{2.21}$$

avec $k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$, $s = \dfrac{|\vec{\nabla}\rho|}{2k_F\rho}, k = 0.804, b = 0.21951$

Parallèlement, la contribution de la corrélation intégré correctif dépendant du gradient noté H, qui s'ajoute à la corrélation locale du gaz homogène d'électrons de Perdew et Wang (PW92) [53] sous la forme :

$$E_C^{PBE} = \int \rho(\vec{r}) \left[\varepsilon_C^{unif}[\rho(\vec{r})] + H\right] d\vec{r} \tag{2.22}$$

Le terme H est modélisé par l'expression suivante :

$$H = \gamma \log\left[1 + \frac{\beta}{\gamma}t^2\left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2t^4}\right)\right] \tag{2.23}$$

où t représente le gradient de densité réduit pour la corrélation : $t = \dfrac{|\vec{\nabla}\rho|}{2k_s\rho}$ et A définie par : $A = \dfrac{\beta}{\gamma}\left[\exp\left(-\dfrac{\varepsilon_C^{unif}}{\gamma}\right) - 1\right]^{-1}$ Avec : $\gamma = 0.03209, \beta = 0.066724$

En améliorant significativement les résultats de la LDA, notamment en corrigeant se tendance systématique à la sur-cohésion, la fonctionnelle GGA-PBE s'est imposée comme le standard en physique du solide, offrant une excellente précision pour la description des propriétés structurales et électroniques des matériaux cristallins.

2.8 Théorème de Bloch et bases d'onde plane (PW)

2.8.1 Théorème de Bloch

L'analyse des systèmes cristallins infinis s'appuie sur l'utilisation des conditions de périodicité aux limites. En 1928, Felix Bloch a démontré l'influence de cette symétrie translationnelle sur la configuration des états électroniques [54]. Il a montré que chaque fonction d'onde $\Psi_i(\vec{r})$ s'écrit comme produit d'une onde plane et d'une fonction $\varphi_i(\vec{r})$ qui préserve la périodicité du réseau de Bravais.

$$\Psi_i(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\varphi_i(\vec{r}) \tag{2.24}$$

2.8.2 Approximation des ondes planes (PW)

Dans le contexte des systèmes périodiques, la méthode des ondes planes (PW) repose sur le théorème de Bloch. Il précise que la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel périodique peut être exprimée sur une base d'ondes planes, au moyen de la transformation de Fourier [54]. Ainsi, la composante périodique de la fonction d'onde $\varphi_i(\vec{r})$ se formule comme une somme pondérée d'ondes planes dont les vecteurs d'onde sont dans le réseau réciproque :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_i e^{i\vec{G}\vec{r}} \tag{2.25}$$

où $\vec{G}$ représente un vecteur du réseau réciproque associé à la structure cristalline, vérifiant la condition de périodicité $\vec{G}\cdot\vec{R} = 2\pi m$.
En remplaçant cette décomposition 2.25 dans l'expression de la fonction d'onde totale de Bloch 2.24, la fonction d'onde apparaît comme une superposition d'ondes planes modulées par le vecteur de phase $\vec{k}$ de la première zone de Brillouin

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,(\vec{k}+\vec{G})} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \tag{2.26}$$

Pour des raisons claires de calcul numérique, la base infinie des vecteurs $\vec{G}$ est restreinte via l'introduction d'un critère de convergence majeur : l'énergie de coupure (E_{cutoff}) [55]. Seules les ondes planes respectant la condition suivante sont dénombrées :

$$\frac{\hbar^2|\vec{k}+\vec{G}|^2}{2m_e} \leq E_{\text{cutoff}} \tag{2.27}$$

Grâce à sa précision mathématique et son application algorithmique efficace, ce formalisme est devenu le standard de référence pour les calculs de structure électronique périodique, souvent lié à l'approche des pseudopotentiels [48].

2.9 Approximation des pseudo-potentiels (PP)

Pour réduire le coût des calculs, il est courant d'utiliser des pseudopotentiels afin de remplacer l'effet des électrons de cœur par un potentiel effectif agissant sur les électrons de valence. Cette approximation est justifiée par le fait que les électrons de cœur sont fortement localisés autour du noyau et peuvent être considérés comme inertes, tandis que les électrons de valence sont principalement responsables des liaisons chimiques et des interactions interatomiques. Cette simplification est connue sous le nom d'approximation du cœur gelé. Il existe plusieurs types de pseudopotentiels, notamment les pseudopotentiels à norme conservée ainsi que les pseudopotentiels ultrasouples (ultrasoft) introduits par Vanderbilt [56], dans lesquels la contrainte de conservation de la norme est relâchée afin d'améliorer l'efficacité des calculs tout en maintenant une bonne précision. À la suite de leur développement, Blöchl a proposé la méthode PAW (*Projector Augmented Wave*) [57], qui permet de reconstruire les fonctions d'onde de tous les électrons à partir de fonctions d'onde de valence plus douces, réduisant ainsi les oscillations rapides à proximité des noyaux et facilitant les calculs numériques. Les relations entre les pseudopotentiels ultrasouples et la méthode PAW ont ensuite été établies par Kresse et Joubert [58]. Ces deux approches sont implémentées dans le code VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*), utilisé dans ce travail pour effectuer les calculs. Les pseudopotentiels employés ont été sélectionnés à partir de la bibliothèque fournie avec ce code.

2.9.1 Pseudo-potentiel Ultra-doux

En 1990, Vanderbilt a introduit une nouvelle classe de pseudo-potentiels [56], dits "ultra-doux". Contrairement aux pseudo-potentiels à norme conservée, cette approche permet d'obtenir des pseudo-fonctions d'onde nettement plus lisses dans la région du cœur atomique. Le principe fondamental consiste à élargir le rayon de coupure r_c, ce qui réduit considérablement l'énergie de coupure E_{cutoff} requise pour décrire de manière précise les orbitales fortement localisées. L'atout majeur des pseudo-potentiels ultra-doux réside ainsi dans leur convergence numérique extrêmement rapide, offrant un gain de temps de calcul particulièrement substantiel.

2.10 Code CASTEP

CASTEP est un outil de simulation quantique *ab-initio* qui prédit les propriétés de la matière à l'aide la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Basé sur la méthode des ondes planes et des pseudopotentiels, il fonctionne sans données expérimentales. Bien que sa première version remonte à la fin des années 1980, le logiciel a été totalement reconstruit en 1999 pour adopter le Fortran 90. Cette transition d'un code historique rigide vers une architecture modulaire et parallèle a permis d'intégrer plus facilement de nouvelles fonctionnalités et de traiter des systèmes complexes [59]. Le code intègre notamment les approximations LDA

et GGA pour décrire les effets d'échange et de corrélation électroniques. Il permet le calcul efficace des forces atomiques et du tenseur des contraintes, assure un contrôle rigoureux de la convergence, grâce à l'utilisation des pseudopotentiels, ne traite explicitement que les électrons de valence, ce qui réduit considérablement le coût de calcul.

2.11 Propriétés élastiques

Depuis plusieurs années, les chercheurs ont tenté de modéliser le comportement élastique des matériaux cristallins. Ces modélisations s'appuient principalement sur la description du phénomène à l'aide de champs vectoriels et tensoriels. Ces deux notations mathématiques peuvent donc décrire la déformation de l'objet ainsi que les contraintes internes qu'ils subissent un matériau [60]. Les forces sont donc décrites par des tenseurs des contraintes. Les réponses sont appelées déformations qui sont données aussi par des tenseurs.

On rappelle que lorsqu'un corps est soumis à des forces extérieures, il y a un changement de sa forme ou de ses dimensions. Ce changement s'appelle déformation. Tous les corps se déforment sous l'effet des forces qui s'exercent sur eux.

2.11.1 Élasticité linéaire, Loi de Hooke

Lorsqu'un cristal est soumis à une contrainte mécanique, il subit une déformation proportionnelle à l'intensité de cette contrainte, à condition que celle-ci demeure suffisamment faible. Dans ce domaine de faibles déformations, le matériau retrouve intégralement son état initial dès que la contrainte est supprimée. Ce comportement réversible, appelé comportement élastique, est observé pour la majorité des matériaux et est régi par la loi de Hooke [61].

La loi de Hooke généralisée exprime chaque composante du tenseur des contraintes (σ_{ij}) comme une fonction linéaire des composantes du tenseur des déformations (ε_{kl}). La loi de Hooke est souvent écrite sous la forme :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \tag{2.28}$$

Ou sous la forme inverse :

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl} \tag{2.29}$$

Ou i, j, k et l varient de 1 à 3.
C_{ijkl} et S_{ijkl} sont respectivement les tenseurs d'élasticité (ou tenseur des rigidités) et de flexibilité.

2.11.2 Tenseur de déformation

Sous l'effet de sollicitations mécaniques externes, les solides subissent des déformations se traduisant par des modifications de leur forme et/ou de leur volume [62]. Ces déformations sont généralement évaluées par rapport à une configuration de référence correspondant à l'état initial du matériau, dans lequel aucune force extérieure n'est appliquée. Les composantes du tenseur des déformations ε_{ij} sont alors définies, de manière générale, à partir des variations du champ de déplacement selon la relation suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) \tag{2.30}$$

Où i et j varient de 1 à 3. Le tenseur de déformation symétrique s'écrit à partir de la relation précédente comme suit :

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \tag{2.31}$$

Les éléments diagonaux de ce tenseur définissent les déformations d'élongation, et expriment un changement de longueur dans les directions x, y, ou z alors que les déformations notées ε_{12}, ε_{13}, ε_{23} représentent les variations d'angles (cisaillement) entre les axes O_x, O_y et O_z. Les composantes de la déformation sont des rapports de longueurs et par conséquent ils n'ont donc pas de dimension.

2.11.3 Tenseur des contraintes

La contrainte est par définition, la force qui s'exerce sur l'unité de surface du solide. Le tenseur des contraintes, noté σ, est également représenté par une matrice 3 $\times$ 3 symétriques.

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \tag{2.32}$$

Dans cette notation, le premier indice (i) indique la direction de la force et le deuxième indice (j) indique la normale du plan sur lequel s'applique la force (Figure 2.2).

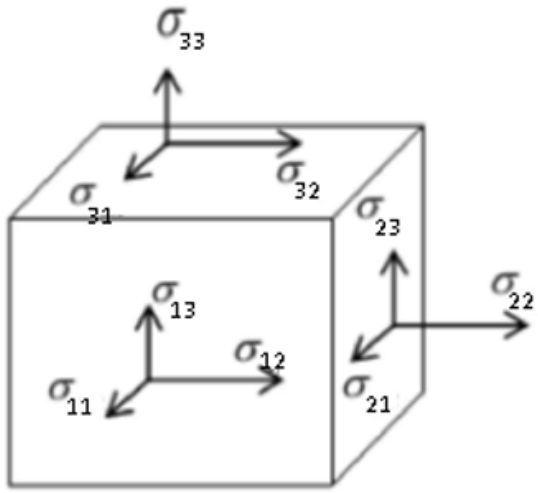


FIGURE 2.2 – Composantes du tenseur des contraintes

Les composantes σ_{ij} sont appelées contraintes normales, car elles agissent perpendiculairement au plan normale aux axes principaux O_x, O_y ou O_z. Les éléments σ_{ij} avec $j \neq i$ sont les contraintes tangentielles puisqu'elles agissent dans le plan de la surface. Les composantes de la contrainte ont la dimension d'une force par unité de surface ou d'une énergie par unité de volume [63].

2.11.4 Tenseur d'élasticité (rigidité)

C'est un tenseur de rang quatre (81) composantes qui permet de décrire quantitativement le comportement élastique linéaire d'un matériau. En raison de la symétrie des tenseurs de déformation et de contrainte, les tenseurs de rigidité est réduit à 36 composantes. On sait que la forme tensorielle de la Loi de Hooke s'écrite comme suit :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \tag{2.33}$$

Alors :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1131} & C_{1112} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2231} & C_{2212} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3323} & C_{3331} & C_{3312} \\ C_{2311} & C_{2322} & C_{2333} & C_{2323} & C_{2331} & C_{2312} \\ C_{3111} & C_{3122} & C_{3133} & C_{3123} & C_{3131} & C_{3112} \\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1223} & C_{1231} & C_{1212} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} \\ \varepsilon_{12} \end{bmatrix} \tag{2.34}$$

Pour simplifier l'écriture matricielle des composantes des rigidités, Voigt a proposé de remplacer les paires ij par α et kl par β, dont les deux indices α et β varient entre 1 et 6. Le tableau suivant donne la correspondance entre ces indices :

Notation tensorielle $(ijkl)$	11	22	33	23 (ou 32)	13 (ou 31)	12 (21)
Notation matricielle $(\alpha\beta)$	1	2	3	4	5	6

$$\begin{bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_3\\ \sigma_4\\ \sigma_5\\ \sigma_6\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16}\\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26}\\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36}\\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46}\\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56}\\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66}\end{bmatrix} \begin{bmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \varepsilon_3\\ \varepsilon_4\\ \varepsilon_5\\ \varepsilon_6\end{bmatrix} \tag{2.35}$$

Pour des considérations thermodynamiques $C_{\alpha\beta} = C_{\beta\alpha}$ ce qui rend la matrice C (et par conséquent S) symétrique par rapport à sa diagonale principale, réduisant ainsi le nombre de constantes indépendantes à 21. Une autre réduction est imposée par la symétrie des cristaux et a pour effet de réduire le nombre de constants élastiques indépendants. Celui-ci est étroitement lié à la symétrie de la structure cristalline comme indique le tableau suivant :

Structure	Groupe ponctuelle	Nombre de constantes
Triclinique	1, $\bar{1}$	21
Monoclinique	2, m, $2/\mathrm{m}$	13
Orthorhombique	222, 2mm, mmm	9
Trigonale	$\bar{3}$, $\bar{3}\mathrm{m}$	6 ou 7
Tétragonal	$4/\mathrm{m}$, $4/\mathrm{mmm}$	6 ou 7
Hexagonale	$6/\mathrm{m}$, $6/\mathrm{mmm}$	5
Cubique	23, 432	3

TABLE 2.1 – Nombre de constantes élastiques en fonction de la structure cristalline

En se limite dans notre travail à des systèmes de symétrie cubique et tétragonal dont le nombre des constantes est réduit à 3 et 6 composantes respectivement.

Cristal à symétrie hexagonale et trigonale

Pour un cristal à symétrie hexagonale, l'application de la condition d'invariance du tenseur élastique s'écrit : $C_{ijkl} = \alpha_{im}\alpha_{jn}\alpha_{ko}\alpha_{lp}C_{mnop}$

Le système hexagonal possède 5 constantes élastiques indépendantes. La relation comportementale globale s'écrit :

$$\begin{bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_3\\ \sigma_4\\ \sigma_5\\ \sigma_6\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0\\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0\\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11}-C_{12}}{2}\end{bmatrix} \begin{bmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \varepsilon_3\\ \varepsilon_4\\ \varepsilon_5\\ \varepsilon_6\end{bmatrix} \tag{2.36}$$

Pour un système trigonal, le nombre de constantes élastiques indépendantes est de 6 composantes. La matrice prend la forme suivante :

$$\begin{bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_3\\ \sigma_4\\ \sigma_5\\ \sigma_6\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0\\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0\\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0\\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{14}\\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{14} & \frac{C_{11}-C_{12}}{2}\end{bmatrix} \begin{bmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \varepsilon_3\\ \varepsilon_4\\ \varepsilon_5\\ \varepsilon_6\end{bmatrix} \tag{2.37}$$

2.12 Propriétés optiques

Dans les solides, les propriétés optiques offrent une opportunité unique pour l'étude des structures électronique et elles donnent également des informations sur la structure des bandes, ces propriétés, produites par l'effet de l'interaction des rayonnements électromagnétique avec les électrons de la matière par différentes manières : l'absorption, la réflexion, la transmission, l'émission et la diffusion. Les propriétés optiques peuvent être décrites par diverses fonctions optiques comme la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, la réflectivité, la fonction de perte optique et la conductivité.

2.12.1 Fonction diélectrique complexe

La fonction diélectrique complexe c'est l'une des fonctions optiques principales qui permet de décrire les excitations et les transitions électroniques des semi-conducteurs interagissent avec des photons. Il peut être exprimé par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \tag{2.38}$$

Où $\varepsilon_2(\omega)$est la partie imaginaire de la fonction diélectrique, elle comprend toutes les transitions interbandes des états occupés (bande de valence) vers les états inoccupés (bande de

conduction) :

$$\varepsilon_2(\omega)_{\alpha\beta} = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2\omega^2} \sum_{n,n'} \int \langle n|p_\alpha|n'\rangle\langle n'|p_\beta|n\rangle W_n(1 - W_{n'})\delta(E_{n'} - E_n - \hbar\omega)\, d^3k \qquad (2.39)$$

Dont W_n et $W_{n'}$ sont les fonctions de distribution de Fermi centrée en E_n et en $E_{n'}$ respectivement, $\langle n|p_\alpha|n'\rangle\langle n'|p_\beta|n$ sont les éléments de la matrice dipolaire entre les états d'énergie E_n et $E_{n'}$.
$\varepsilon_1(\omega)$ de l'équation 2.38 présente la partie réelle de la fonction diélectrique, peut être calculé par intégration de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisons la transformation de Kramers-Kronig :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')_{\alpha\alpha}}{\omega' - \omega^2}\, d\omega' \qquad (2.40)$$

Où P est la valeur principale de l'intégrale.

2.12.2 Indice de réfraction

L'indice de réfraction N, est un paramètre essentiel en physique des semi-conducteur, l'indice de réfraction d'un matériau est la mesure de la transparence aux ondes électromagnétiques incidence. L'indice de réfraction représente une partie réelle correspond à l'indice de réfraction $n(\omega)$ et une partie imaginaire dite coefficient d'extinction $k(\omega)$:

$$N = n(\omega) + ik(\omega) \qquad (2.41)$$

L'indice de réfraction peut lier à la fonction diélectrique par :

$$N(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} = \sqrt{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2} \qquad (2.42)$$

Les deux parties $n(\omega)$ et $k(\omega)$ peuvent être exprimé par :

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2}\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (2.43)$$

$$k(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2}\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (2.44)$$

2.12.3 Absorption

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ d'un matériau décrit l'énergie de l'onde dissipée par unité de volume lors de la propagation, le coefficient d'absorption est exprimé en fonction du coef-

ficient d'extinction $k(\omega)$ par la relation :

$$\alpha(\omega) = \frac{2k\omega}{c} \tag{2.45}$$

En particulier, le coefficient d'absorption dépend de l'intensité transmise I et de l'intensité incidente I_0 :

$$I = I_0 e^{(-2\pi\alpha x)} \tag{2.46}$$

Chapitre 3

Résultats et discussions

3.1 Introduction

Les céramiques traditionnelles sont largement utilisées dans de nombreux domaines industriels grâce à leur dureté élevée, leur stabilité chimique et leur résistance à l'usure. Cependant, leur fragilité intrinsèque, leur faible ténacité à leur rupture, leur faible tolérance à l'endommagement et leur usinage particulièrement difficile limitent considérablement leur utilisation dans certains applications technologiques avancées.

Pour surmonter ces difficultés technologiques, une classe de matériaux hybrides suscite un intérêt croissant : les phases MAX et leurs dérivés bidimensionnels, les MXènes. Ces matériaux qui présentent une combinaison originale des propriétés des métaux et des céramiques apparaissent comme des candidats prometteurs pour de nombreuses applications technologiques avancées.

Si de nombreuses recherches expérimentales se sont d'abord concentrées sur la synthèse de phases MAX brutes, l'attention se tourne aujourd'hui vers l'optimisation de leurs performances à travers leur exfoliation en MXènes. Ces recherches ont montré que la transformation d'une phase MAX en MXène peut entraîner des modifications importantes des propriétés physiques du matériau, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles applications, notamment dans le domaine du stockage d'énergie.

Afin de mieux comprendre l'influence de cette transformation sur les propriétés des deux matériaux et l'évaluer le potentiel des MXènes comme matériaux d'onde pour les batteries, nous avons réalisé une étude théorique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) périodique. Notre travail porte sur l'analyse des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques du carbure de chrome et l'aluminium Cr_2AlC ainsi que de son MXène correspondant Cr_2C.

Dans une première partie de ce travail, nous avons étudié séparément le Cr_2AlC et Cr_2C en optimisant leurs structures cristallines respectives. Cette étape nous a permis de valider les conditions de calcul assurant une description fiable de chaque matériau. Pour chaque système

étudié, nous avons optimisé la structure cristalline et analysé les propriétés électroniques à partir des structures de bandes, des densités d'états totales et projetées, ainsi que des distributions de densité de charge. Les propriétés optiques ont été examinées à travers l'étude de différents paramètres optiques, notamment le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction, tandis que les propriétés élastiques ont été évaluées à partir des constantes élastiques calculées.
Dans une seconde partie, une étude comparative entre les deux composés a été menée afin d'analyser l'effet de l'élimination de la couche d'aluminium sur les propriétés du matériau. Cette comparaison nous a permis de mettre en évidence les modifications induites par la transition de la phase MAX vers le MXène au niveau des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques.
Enfin, l'ensemble des résultats obtenus seront discutés et comparés aux résultats expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature.

3.2 Détails de calcul

Les calculs *ab-initio* de ce travail ont été mis en œuvre au moyen du code CASTEP qui s'appuie sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé un développement en ondes planes (PW) associé à des pseudo potentiels (PP), tandis que les interactions électrons-noyau sont décrites par des pseudo potentiels ultra-doux de Vanderbilt. Pour la fonctionnelle d'échange-corrélation, l'approximation du gradient généralisé (GGA) selon le formalisme Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) a été privilégiée. [64] Le modèle géométrique utilisé est le modèle du Bulk et de supercellule.

3.3 Conditions de calculs

Le calcul du pseudo potentiel repose sur les configurations électroniques de valence suivante :

	Cr_2AlC	Cr_2C
Le Carbone	$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^2$
L'aluminium	$3s^2 3p^1$	/
Le Chrome	$3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$	$3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$

Les calculs sont effectués d'une manière itérative auto-cohérente par la méthode du champ self-consistent (SCF) où le critère de convergence sur l'énergie totale est de 1×10^{-6} eV/atom pour Cr_2AlC et de 5×10^{-7} eV/atom pour Cr_2C. Le CASTEP utilise l'algorithme de méthode de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [65] pour l'optimisation géométrique et les critères de convergence utilisés pour ce dernier sont mentionné dans le tableau suivant

(tableau 3.1). En parallèle, le critère de convergence de l'énergie totale est de 10^{-7} eV pour le cycle SCF.

	Tolérance de force maximale	Tolérance d'énergie	Tolérance de stress	Tolérance de déplacement
Cr_2AlC	0.3×10^{-1} eV/Å	1×10^{-5} eV/atom	0.5×10^{-1} GPa	1×10^{-3} Å
Cr_2C	0.1×10^{-1} eV/Å	5×10^{-6} eV/atom	0.2×10^{-1} GPa	5×10^{-4} Å

TABLE 3.1 – Critères de convergence utilisés dans l'optimisation géométrique.

3.3.1 Énergie de coupure E_{cutoff} et échantillonnage en k points

Deux paramètres fondamentaux déterminent la précision et la fiabilité des calculs *ab initio* : l'énergie de coupure E_{cutoff} qui définit l'étendue de la base d'ondes planes, et la densité de maillage de points-k dans l'espace réciproque.

L'étude de la convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure, illustrée par la figure 3.1, a permis de fixer une valeur seuil de 650 eV pour le Cr_2AlC. Parallèlement, l'échantillonnage de la zone de Brillouin a été réalisé selon la méthode de Monkhorst-Pack. L'analyse de la courbe de convergence (figure 3.1)indique qu'une stabilité énergétique optimale est obtenue avec une grille de $18 \times 18 \times 6$ pour le Cr_2AlC.

On note que l'utilisation du pseudopotentiels à norme conservée pour les calculs des IR (la troisième partie) à nécessite une grande valeur de E_{cutoff} (780 eV) pour avoir de bons résultats.

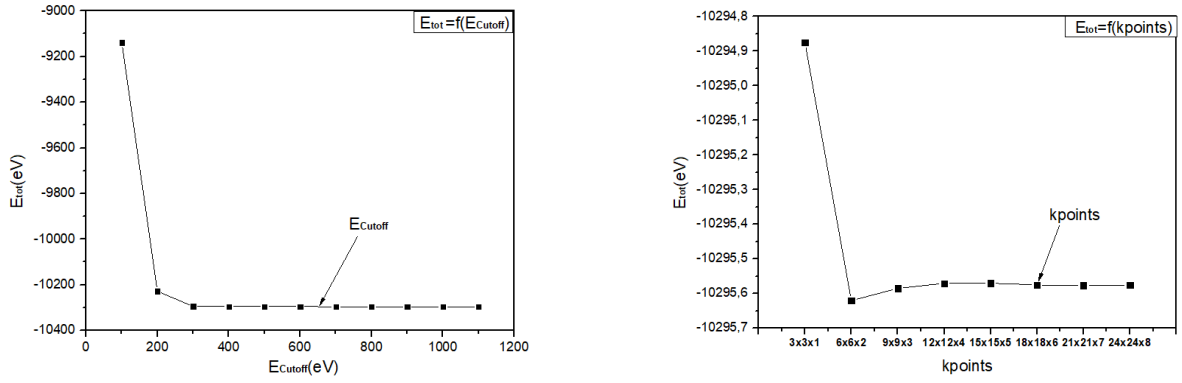


FIGURE 3.1 – Variations de l'énergie totale E_{tot}du Cr_2AlC en fonction de l'énergie de coupure E_{cutoff} (à gauche)et en fonction du nombre de points-k (à droite)

Partie 1

3.4 Étude du composé Cr_2AlC

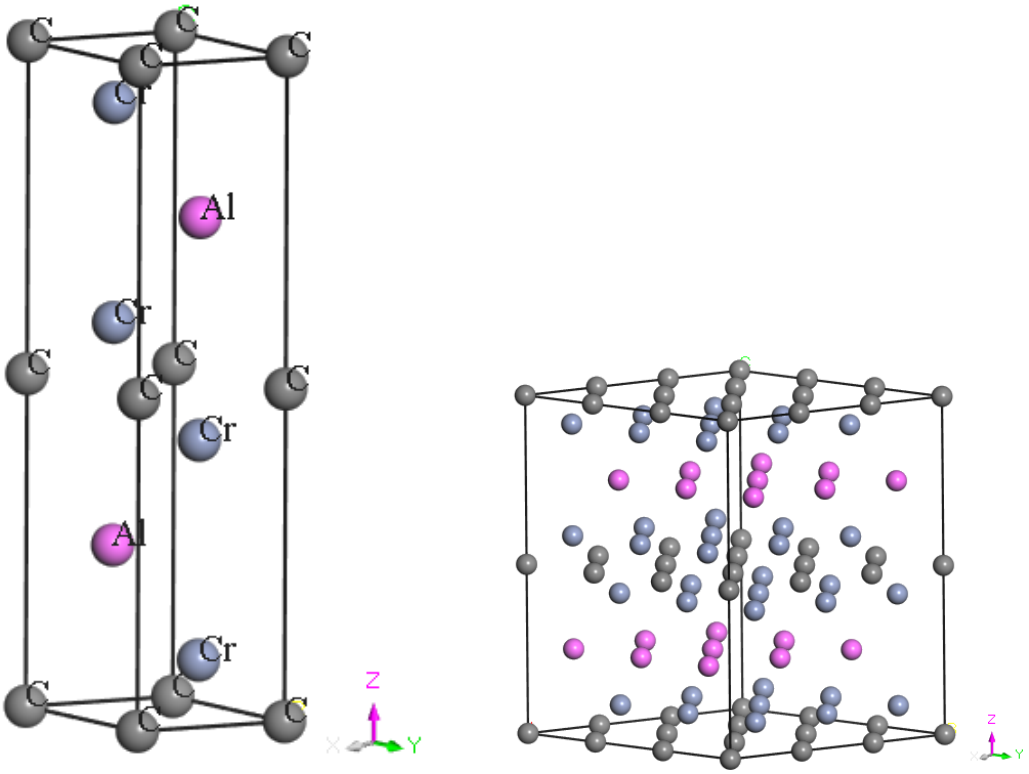
Le présent travail a pour objectif d'étudier les propriétés du composé Cr_2AlC à travers l'analyse de la variation de ses propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques. Ces propriétés sont essentielles pour comprendre le comportement de cette phase MAX et rapprocher nos résultats obtenus par calcul DFT de ceux trouvés expérimentalement.

3.4.1 Propriétés structurales

Le Cr_2AlC cristallise dans une structure hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ (n° 194) et de paramètre de maille égal à : $a = b = 2.843$ Å et $c = 12.707$ Å.
Les coordonnées des atomes sont : C(0,0,0.5) , C(0,0,1) , Al(2/3,1/3,1/4) , Al(-2/3,-1/3,3/4) , Cr(1/3,2/3,0.41) , Cr(1/3,-2/3,0.91) , Cr(2/3,1/3,-0.41) , Cr(-2/3,-1/3,0.08) [66].

Les atomes de carbone occupent les sites interstitiels octaédriques formés par les atomes de chrome, alors que les atomes d'aluminium s'insèrent entre les prismes trigonaux formés par ces mêmes atomes [19].

Cette section a pour objectif d'analyser et de confronter les propriétés physiques du composé Cr_2AlC issues des calculs théoriques aux données expérimentales disponibles dans la littérature. La figure 3.2présente la structure cristalline de Cr_2AlC :



(a) Modèle Bulk (b) Supercellule 1 × 1 × 3

FIGURE 3.2 – Structure cristalline de Cr_2AlC

3.4.1.1 Propriétés structurales à pression nulle

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la phase MAX Cr_2AlC, adopte une structure hexagonale décrite par $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90°$ et $\gamma = 120°$. Dans un premier temps, nous avons présenté les paramètres structuraux issus de l'optimisation géométrique (tableau 3.2) ainsi que les longueurs de liaison calculées à pression nulle (0 GPa), regroupées dans le tableau 3.3

Pour cette étude, deux modèles géométriques ont été utilisés. Le premier correspond à la maille élémentaire conventionnelle représentée sur la figure 3.2a. Le second repose sur une supercellule (1 × 1 × 3) (figure 3.2b), construite afin d'augmenter le nombre d'atomes dans la maille étudié et d'obtenir une description plus représentative du matériau réel, permettant ainsi une meilleure comparaison avec les données expérimentales.

Structure	Modèle	a(Å)	c(Å)	α	β	γ	c/a	V(Å^3)
Cr_2AlC	Bulk	2.841	12.707	90	90	120	4.472	88.862
	Supercellule	2.843	12.7	90	90	120	4.466	801.334
	Autres résultats[67]	2.841	12.708	90	90	120	4.472	88.87
	Autres résultats[68]	2.86	12.82	90	90	120	4.482	90.86
	Autres résultats[66]	2.843	12.707	90	90	120	4.469	88.99

TABLE 3.2 – Paramètres structuraux calculés et expérimentaux de Cr_2AlC.

Structure	Modèle	d_{C-Cr}(Å)	d_{Al-Cr}(Å)	d_{Cr-Cr}(Å)	d_{C-C}(Å)	d_{Al-Al}(Å)
Cr_2AlC	Bulk	1.958	/	/	/	/
	Supercell	1.96	2.67	2.69	2.84	2.84

TABLE 3.3 – Longueurs de liaison de Cr_2AlC.

Les paramètres de maille obtenus par calcul sont en très bon accord avec les données expérimentales, ce qui valide la précision de notre méthode de calcul. De plus, les résultats obtenus avec la supercellule étant très proches de ceux du Bulk, nous avons choisi de retenir le modèle Bulk pour la suite de notre étude afin d'optimiser et réduire le temps de calcul.

L'analyse structural de la maille cristalline du Cr_2AlC présente un rapport c/a d'environ 4.47, proche de la valeur trouvée dans la littérature, comprise entre 4 et 8, pour les phases MAX 211 [67]. Cette valeur est différence de celle observé théoriquement (1.633) pour une structure hexagonale compacte(hcp) parfaite. La valeur du rapport importante peux s'explique dans la littérature par la nature de la structure nanolamellaire des phases MAX. En effet, l'insertion des couches d'aluminium entre les blocs $Cr-C$ entraîne un allongement significatif de la maille selon l'axe (c). Cette expansion est également favorisée par l'anisotropie des liaisons chimiques : les liaisons $Cr-C$ sont particulièrement fortes au sein des couches MX, tandis que les interactions impliquant l'aluminium sont plus faibles. Par ailleurs, la taille atomique de l'aluminium influence directement sur les dimensions de la maille cristalline.

Ce résultat d'anisotropie structural peut expliquer les propriétés mécaniques exceptionnel de ce matériau notamment la rigidité élevée du Cr_2AlC et à sa capacité à supporter des contraintes mécaniques importantes.

Afin de mieux quantifier l'écart entre la structure réelle et les géométries idéales, Hug [69] a proposé d'évaluer la distorsion des polyèdres structuraux constituant les phases MAX, à savoir l'octaèdre Cr_6-C et le prisme trigonal Cr_6-Al. Les paramètres de distorsion correspondantes O_d et P_d peuvent être déterminés à partir des relations suivantes :

$$O_d = \frac{d_1}{d_2} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{4(z_M)^2\left(\frac{c}{a}\right)^2 + \frac{1}{12}}}, \qquad P_d = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{3} + \left(\frac{1}{4} - z_M\right)^2\left(\frac{c}{a}\right)^2}}$$

où z_M correspond à la position fractionnaire du chrome le long de l'axe z.

En se basant sur la valeur calculée optimisée ($z_M = 0.0841$), nous avons déterminé les paramètres de distorsion : O_d =1.074 et P_d =1.064. Ces valeurs s'écartent légèrement de l'unité (1), qui serait représentative d'une géométrie idéale, soulignant ainsi une légère distorsion des polyèdres structuraux présents dans le Cr_2AlC. Ces résultats concordent bien avec les données de la littérature, affirmant de la nature non idéale de la structure cristalline de cette phase MAX [67]. La densité calculée du Cr_2AlC, égale à 5,34 $g.cm^{-3}$, est en très bon accord avec la valeur expérimentale de 5,23 $g.cm^{-3}$ rapportée dans la littérature (chapitre 01), ce qui confirme la fiabilité des résultats obtenus. Par ailleurs, la différence significative entre les longueurs de liaison $Cr-C$ (1,95 Å) et $Cr-Al$ (2,67 Å) met en évidence l'anisotropie structurale caractéristique de cette phase MAX. Cette différence traduit la présence de liaisons $Cr-C$ plus fortes au sein des couches MX et de liaisons $Cr-Al$ plus faibles entre les couches, à l'origine de la structure lamellaire du matériau.

Pour confirmer nos résultats, nous utilisons une méthode complémentaire basée sur diffraction des rayons X (DRX). La Figure 3.3présente l'ensemble des spectres de diffraction des rayons X (DRX) obtenu à l'aide du logiciel VESTA à partir de la structure optimisée. La comparaison montre que les pics calculés coïncident clairement avec le spectre expérimental de référence [21]. Cette analyse révèle clairement la présence de la phase Cr_2AlC, confirmée par les valeurs 2θ observées à 22° (002), 25° (210), 26.5° (004), 36.9° (100), 42.1° (103), 51° (104), 55.5° (106) et 66° (110) . Ces valeurs sont extraites de la fiche **JCPDS n° 29-0017**.

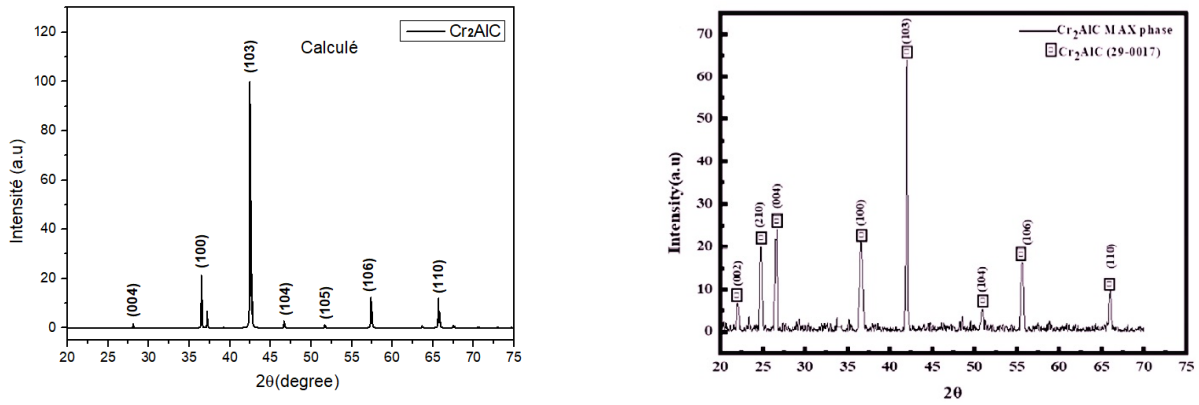


FIGURE 3.3 – Spectres de diffraction des rayons X de Cr_2AlC obtenu par calcul(à gauche)et expérimental(à droite [21])

3.4.1.2 Effet de la pression sur les propriétés structurales

Par la suite, nous avons analysés l'évolution des propriétés structurales et l'énergie de Cr_2AlC sous l'effet de la pression à partir de -35 jusqu'à 80 GPa.

Pression (GPa)	a (Å)	c (Å)	c/a	V(Å^3)	E (eV)
-35	3,549	15,174	4,276	165.59	-10284.052
-30	3,359	15,831	4,713	154.771	-10285.408
-25	3.086	13.996	4.535	115.458	-10292.759
-20	2,986	13,402	4,488	103.527	-10294.498
-15	2,937	13,15	4,477	98.25	-10295.096
-10	2,899	12,97	4,474	94.449	-10295.385
-5	2.817	12,826	4,472	91.408	-10295.533
5	2,817	12,606	4,475	86.657	-10295.542
10	2,795	12,518	4,479	84.706	-10295.452
15	2,775	12,438	4,482	82.961	-10295.317
20	2,757	12,366	4,485	81.379	-10295.145
25	2,739	12,3	4,491	79.93	-10294.941
30	2,723	12,239	4,495	78.599	-10294.714
35	2,708	12,184	4,499	77.372	-10294.466
40	2,694	12,134	4,504	76.237	-10294.201
50	2,667	12,04	4,514	74.174	-10293.625
60	2,643	11,958	4,524	72.34	-10292.999
70	2,621	11,883	4,534	70.694	-10292.333
80	2,601	11,815	4,542	69.206	-10291.638

TABLE 3.4 – Paramètres structuraux et l'énergie sous l'effet de la pression de Cr_2AlC

La figure 3.4 présente la variation d'énergie totale en fonction du volume E(V) pour le composé Cr_2AlC calculé au niveau d'approximation GGA. Afin d'extraire le module de compressibilité B_0 ainsi que sa première dérivée par rapport à la pression B_0', les données numériques issues de l'approximation GGA ont été ajustées par l'équation d'état de troisième ordre Birch-Murnaghan du troisième ordre[70], définie par la relation suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16}\left\{\left[(V_0/V)^{2/3}-1\right]^3 B_0' + \left[(V_0/V)^{2/3}-1\right]^2\left[6-4(V_0/V)^{2/3}\right]\right\} \quad (3.1)$$

Où E_0 et V_0 sont respectivement l'énergie totale et le volume d'équilibre à 0 GPa.

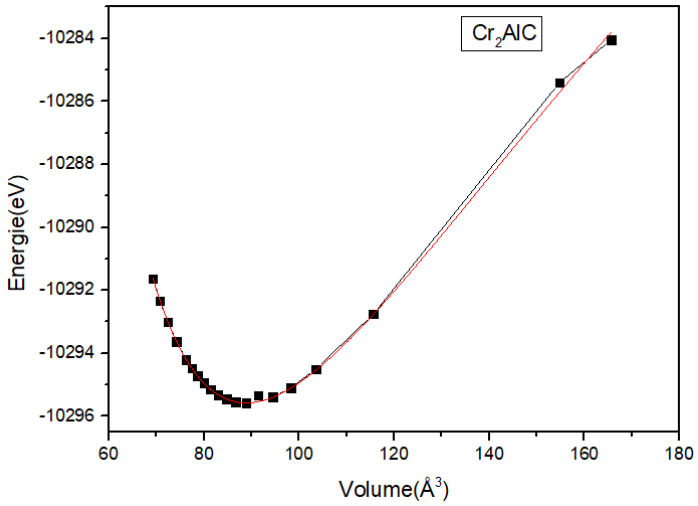


FIGURE 3.4 – Énergie en fonction de volume pour Cr_2AlC obtenue dans le cadre d'approximation GGA

Par ailleurs, nous avons calculé la variation du volume en fonction de la pression hydrostatique dans une gamme allant de -25 à 80 GPa. Les résultats obtenus par la méthode GGA pour le composé Cr_2AlC sont représentés sur la figure 3.5.Les données de l'équation d'état P(V) ont été ajustées à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan au troisième ordre[70] ,définir par l'expression suivante :

$$P(V) = \frac{3}{2}B_0\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V}\right)^{5/3}\right]\left\{\left[1 + \frac{3}{4}(B_0' - 4)\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3} - 1\right]\right\}\right. \quad (3.2)$$

Les résultats du module de compressibilité à pression nulle B_0 et son dérivé B_0', dérivés de l'ajustement des équations d'états E(V) et P(V), se situent respectivement à environ 183 GPa et 4.63. De plus, l'examen de l'effet de la pression hydrostatique sur le volume du composé Cr_2AlC indique, qu'entre 0 et 80 GPa, le volume de la structure cristalline se réduit d'environ 22.1 %. Cette légère diminution de volume confirme la grande valeur du module de compressibilité B_0 et souligne la forte résistance du matériau à la compression.
Ob observe que ce coefficient de B situe le matériau dans la catégorie des matériaux à haute rigidité, et la valeur de $B' = 4.63$, qui est proche des valeurs couramment enregistrées pour les solides cristallins, indique une augmentation progressive de la résistance à la compression en fonction de la pression.

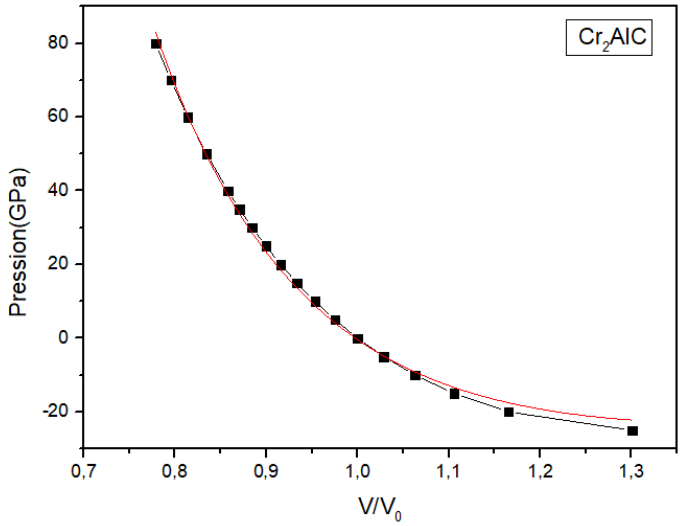


FIGURE 3.5 – Équation d'états P(V) issue de calcul GGA, ajustée à l'équation d'état de Murnaghan pour Cr_2AlC

3.4.2 Propriétés électroniques

Afin d'analyser les propriétés électroniques du composé Cr_2AlC, nous avons déterminé sa structure de bandes d'énergie au sein de l'espace réciproque, la densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS), ainsi que la distribution de charges électroniques de valence. Ces calculs ont été effectués à pression nulle ainsi que sous l'effet de la pression, en suivant les directions de haute symétrie(G,A,H,K,M,L) et en utilisant 21 points spéciaux de la zone de Brillouin irréductible.

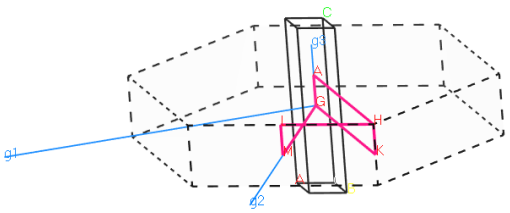


FIGURE 3.6 – Première zone de Brillouin du réseau réciproque de Cr_2AlC. Principaux points de haute symétrie ainsi que les directions caractéristiques de la zone de Brillouin irréductible sont indiqués. Les points k de haute symétrie et ses coordonnées sont : G(0 0 0) , A(0 0 0.5) , H(-0.333 0.667 0.5) , K(-0.333 0.667 0) , M(0 0.5 0) et L(0 0.5 0.5).

3.4.2.1 Propriétés électroniques à pression nulle

3.4.2.1.1 Structure de bande d'énergie

L'étude de la structure de bandes d'énergie du Cr_2AlC, calculée via l'approximation GGA-

PBE à 0 GPa, révèle un comportement métallique marqué. Ce caractère mis en évidence par l'intersection de plusieurs bandes électroniques avec le niveau de Fermi (E_F =0 eV), indiquant une absence de bande interdite (gap). En effet, les bandes de valence et de conduction se chevauchement au point Γ, entraînant une densité d'états positive au niveau de Fermi (N(E_F) $\neq$ 0), comme illustré à la figure 3.7.

On note également que les bandes électroniques dans les directions de haute symétrie parallèle aux axes a et b (voir la figure 3.6 Première zone de Brillouin) présentent une dispersion plus marqué que celles observées suivant la direction de l'axe c, suggérant ainsi une conductivité électrique plus élevée dans le plan ab. En effet la forte courbure des bandes (dispersion) implique une masse effective plus faible des porteurs de charge, et une mobilité plus grande des électrons et par conséquent une conductivité plus élevée [67]. Cela confirme le comportement électrique interne fortement anisotrope de ce matériau.

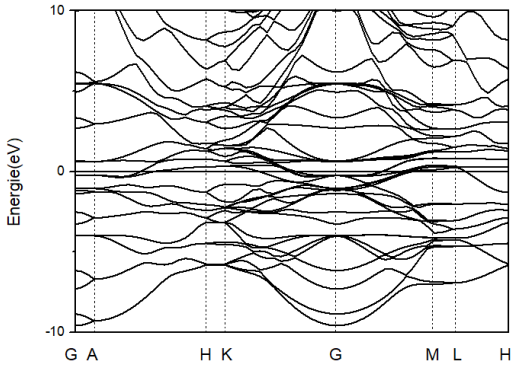


FIGURE 3.7 – Structure de bandes électroniques de Cr_2AlC calculée avec GGA-PBE à 0 GPa.

3.4.2.1.2 Densité d'états

La figure 3.8 présente les densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé Cr_2AlC.

L'analyse de ces résultats montre que la région située au voisinage du niveau de Fermi est largement dominée par les états $3d$ du chrome, confirmant le caractère métallique du matériau et indique que les atomes de chromes sont ceux responsable de la conductivité électrique.

Dans la partie inférieure de la bande de valence (entre -15 eV et -10 eV), la densité d'états est principalement constituée des orbitales $2s$ et $2p$ du carbone, en compagnie d'une hybridation avec les états d du chrome. Cette hybridation, dans la zone la plus stable énergétiquement, affirme une forte liaison covalentes $Cr-C$ responsable de la forte rigidité du matériau.

À l'inverse, les orbitales $3s$ et $3p$ de l'aluminium contribuent peu aux états situés au voisinage du niveau de Fermi, leur participation devient plus importante dans la bande de conduction. Cette faible hybridation avec les états du chrome près du niveau de Fermi témoigne

de la nature relativement faible des liaisons $Cr-Al$. Il en résulte une faible cohésion entre les couches, à l'origine du caractère nanolamellaire caractéristique du Cr_2AlC.

En effet, l'étude des zones d'hybridation montre une différence énergétique entre des liaisons $Cr-C$ et $Cr-Al$ indique une grande stabilité des liaisons $Cr-C$, caractérisées par un caractère mixte covalent, ionique et métallique, et confirme qu'elles sont nettement plus robustes que les liaisons $Cr-Al$.

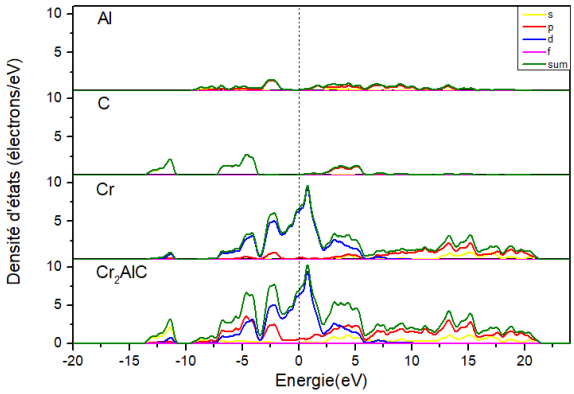


FIGURE 3.8 – Densité d'états partielle pour Cr_2AlC par GGA-PBE.

3.4.2.1.3 Analyse de la densité de charge et l'analyse de Mulliken

L'objectif de l'analyse de la densité de charge et l'analyse de la population de Mulliken est de déterminer la nature des liaisons chimiques au sein du composé Cr_2AlC.
L'analyse de la population de Mulliken révèle un transfert de charge des métaux (Cr : $+0.09e$,Al : $+0.31e$) vers le carbone (-0.5e). Cette redistribution montre la présence d'une partie ionique dans les liaisons du composé. Cette répartition des charges confirme notamment le caractère ionique des interactions entre les couches métalliques et les atomes de carbone. Toutefois, les faibles valeurs des charges transférées, en particulier pour le chrome, suggèrent que le transfert électronique n'est pas complet. Cela indique l'existence d'une contribution covalente importante, résultant d'une forte hybridation entre les orbitales $3d$ du chrome et les orbitales $2p$ du carbone.
Une analyse complémentaire basée sur la distribution de la densité de charge électronique (Figure 3.9) permet d'approfondir la compréhension de la structure électronique du système. La carte de la densité de charge montre un chevauchement des nuages électroniques entre les atomes de chrome et de carbone, accompagné d'une forte accumulation de charge dans la région interatomique $Cr-C$ (supérieure à 0.7 $e/\text{Å}^3$). Cette concentration électronique traduit la présence d'une liaison covalente forte entre le chrome et le carbone, issue de l'hybridation des orbitales $2p$ du carbone avec les orbitales $3d$ du chrome.
En revanche, l'atome d'aluminium est isolé sur la carte de densité de charge, avec une faible

accumulation électronique dans les régions de liaison $Al - Cr$ et $Al - C$. Cette observation suggère que les interactions impliquant l'aluminium possèdent principalement un caractère ionique et sont plus faibles que les liaisons $Cr - C$.
Cependant, l'atome de l'aluminium est assez isolé qui pourrait indiquer que la liaison entre Al et Cr et C est principalement ionique. Alors, à partir de tout ce qui possède, on peut déduire que les liaisons de Cr_2AlC se caractérisent par une mixture covalente ionique, et métallique en raison de la présence des orbitales Cr d à proximité du niveau de Fermi.
Par ailleurs, la présence d'états électroniques $Cr-3d$ au voisinage du niveau de Fermi attribue au matériau une composante métallique.
Par conséquent, l'ensemble de ces résultats montre que les liaisons chimiques dans la composé Cr_2AlC présentent un caractère mixte covalent ionique et métallique, caractéristique des phases MAX.

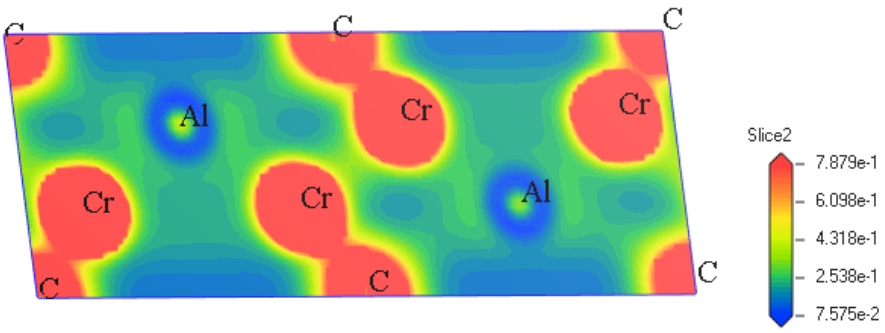


FIGURE 3.9 – Densité de charge de Cr_2AlC par GGA-PBE.

3.4.2.2 Effet de la pression sur les propriétés électroniques

Étant donné la grande rigidité de la structure et sa capacité à supporter des pressions élevées, nous avons étudié dans cette partie l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques du composé. Pour ce faire, les calculs ont été réalisés dans les mêmes conditions que précédemment, en faisant varier la pression de 0 à 50 GPa.

3.4.2.2.1 Structure de bande d'énergie

La figure 3.11 présente la superposition des structures de bandes à 0 GPa (noir) et 50 GPa (rouge). Cette superposition montre qu'à 50 GPa, le composé Cr_2AlC conserve son caractère métallique, avec plusieurs bandes coupant toujours le niveau de Fermi. L'effet principale de la pression est l'élargissement de la dispersion électronique : les bandes de valence se déplacent vers les basses énergies tandis que celles de conduction montent vers les hautes énergies.

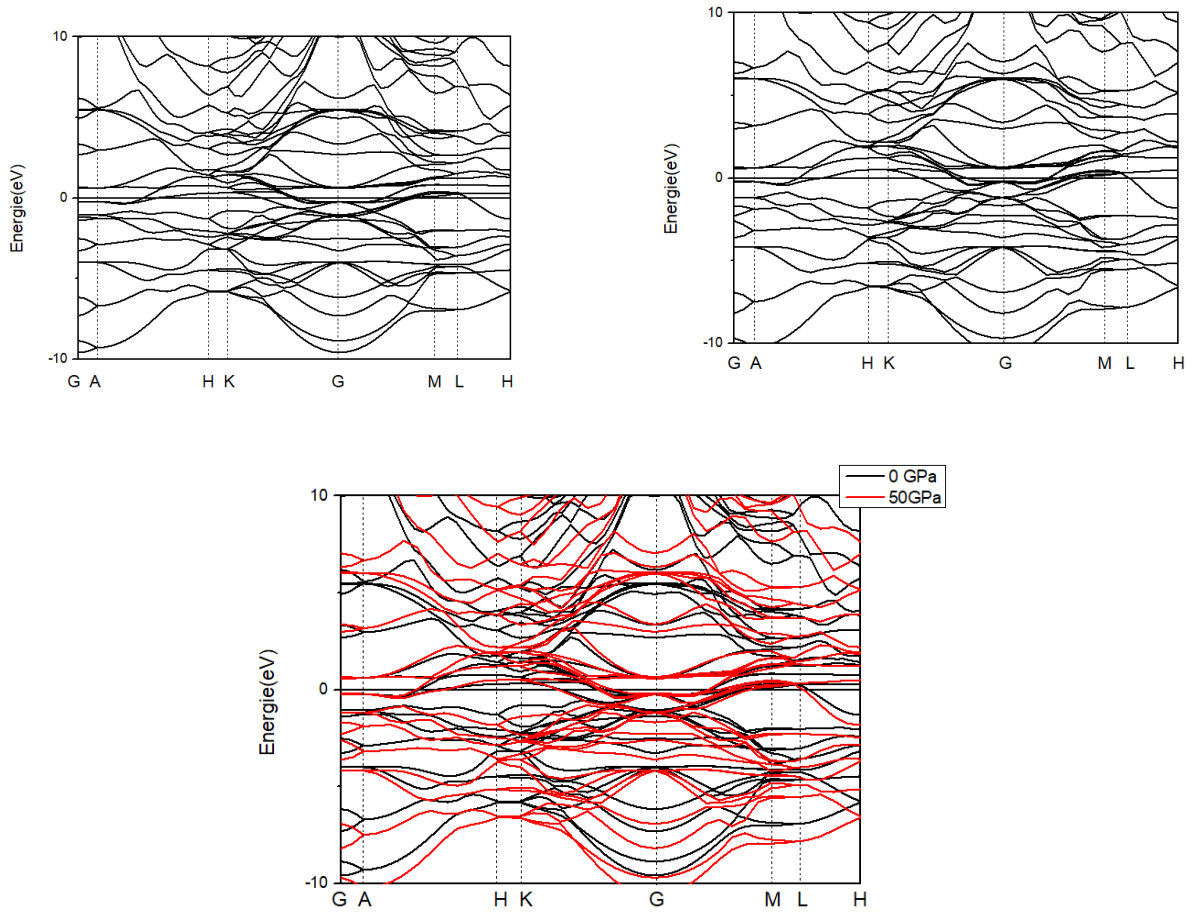


FIGURE 3.11 – Structure des bandes électroniques de Cr_2AlC calculée avec GGA-PBE à 50 GPa (à droite), comparés aux résultats obtenus à 0 GPa (à gauche).

3.4.2.2.2 Densité d'états

L'analyse de la PDOS du Cr_2AlC à 50 GPa (figure 3.12) révèle le maintien du caractère métallique du composé, avec une région au niveau de Fermi toujours dominée par les états $3d$ du chrome. Dans la partie inférieure de la bande de valence, les pics situés entre -15 eV et -10 eV résultent de l'hybridation des orbitales s et p du carbone avec les états d du métal, soulignant la robustesse des liaisons $Cr-C$ sous pression. Pour l'aluminium, ses orbitales $3s$ et $3p$ présentent une densité diffuse et de faible intensité, confirmant une contribution électronique plus faible comparée aux autres constituants.

On constate également que l'augmentation de la pression influe sur la densité d'états électronique du système. En comparent les densités d'états calculées à différentes pression (0 GPa-50GPa), on observe un élargissement progressif des pics, accompagné d'une diminution de leur intensité. Cette évolution traduit une modification de la structure électronique sous l'effet de la compression, résultant d'une interaction entre les orbitales atomiques et d'un élargissement des bandes d'énergie.

Sous l'effet de la pression, les distances interatomiques se réduisent, ce qui favorise une recouvrement plus important entre les orbitales électroniques.

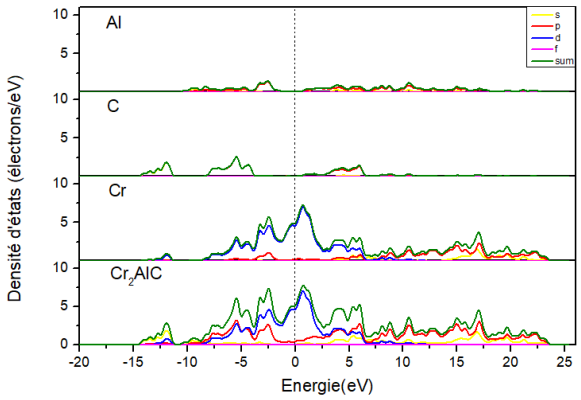


FIGURE 3.12 – Densité d'états partielle pour Cr_2AlC par GGA-PBE à 50 GPa.

3.4.2.2.3 Analyse de la densité de charge

L'analyse de Mulliken effectuée à 50 GPa indique que les charges du chrome et de l'aluminium sont les demeurent inchangées par rapport à celles obtenues à 0 GPa. En revanche, la charge du carbone est évaluée à -0.49e. De même, la nature des liaisons reste identiques.

Par ailleurs, la comparaison des cartes de densité de charge électronique calculées à 0 et 50 GPa montre une augmentation notable de la densité électronique dans la région de liaison $Cr-C$. En effet, la densité de charge dans cette zone dépasse 0.94 $e/\text{Å}^3$ à 50 GPa, auprès de 0.70 $e/\text{Å}^3$ (Figures 3.13 et 3.9). Cette accumulation accrue de charge ente les atomes de chrome et de carbone traduit un renforcement du recouvrement orbital et suggère une augmentation du caractère covalent de la liaison $Cr-C$ sous pression.

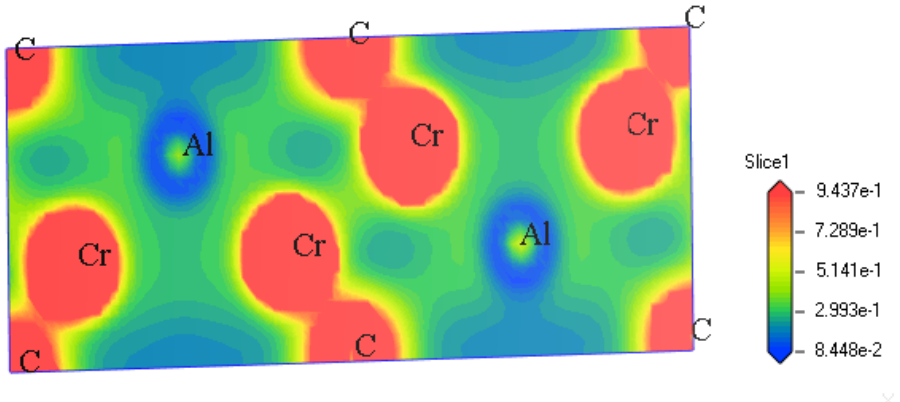


FIGURE 3.13 – Densité de charge de Cr_2AlC à 50 GPa par GGA-PBE.

3.4.3 Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques décrivent la déformation réversible d'un solide soumis à une contrainte, témoignant de la nature des interactions atomiques en son sein. Régies par la loi de Hooke, elle se traduisent par les constantes élastiques C_{ij}, lesquelles découlent les modules de compressibilité, de cisaillement et de Young. La détermination de ces paramètres est indispensable pour quantifier la rigidité, vérifier la stabilité structurale et prédire l'évolution du cristal sous l'effet de la pression.
La stabilité mécanique d'un système hexagonale nécessite que :

$$\begin{cases} \mathrm{C}_{66} = (C_{11}\text{-}C_{12})/2 \\ \mathrm{C}_{11} > |C_{12}| \,;\, C_{44} > 0 \,;\, C_{66} > 0 \\ 2\mathrm{C}_{13}{}^2 < \mathrm{C}_{33}\ (C_{11}+C_{12}) \end{cases} \tag{3.3}$$

3.4.3.1 Propriétés élastiques à pression nulle

Les valeurs de C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, C_{66} ainsi l'indice d'anisotropie A^u à 0 GPa sont mentionnées dans le tableau 3.5

C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{13} (GPa)	C_{33} (GPa)	C_{44} (GPa)	C_{66} (GPa)	A^u
431.90645	134.38365	171.56838	421.09095	138.42595	143.35365	0.02348

Autre résultats [68]				
C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{13} (GPa)	C_{33} (GPa)	C_{44} (GPa)
342.4	70.8	88.9	329.2	125.7

TABLE 3.5 – Constantes élastiques et indice d'anisotropie pour Cr_2AlC à 0 GPa

L'analyse des constantes élastiques du composé Cr_2AlC montre :

- Les constantes élastiques C_{ij} calculées à 0 GPa satisfont l'ensemble des critère de stabilité mécanique (3.3), confirmant ainsi la stabilité mécanique de sa structure cristalline du composé Cr_2AlC.
- Le Cr_2AlC est caractérisés par une grande valeur de C_{11} et C_{33} par rapport à celles de C_{12}, C_{13}, C_{44} et C_{66}, signifiant qu'il est plus résistant à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement.
- La valeur élevée de la constante élastique C_{11} reflète la rigidité de la liaison $Cr-C$ qui se trouve le long du plan ab.
- La valeur de C_{66} est supérieure à celle de C_{44}, le matériau est donc plus résistant à la contrainte de cisaillements le long du plan (ab) qu'aux cisaillements impliquant la direction c.

- L'anisotropie mécanique est claire et elle est directement liée à la structure lamellaire caractéristique des phases MAX.

$E_x = E_y$ (GPa)	E_z (GPa)	E (GPa)	ν	B (GPa)	G (GPa)
340.50925	325.92065	345.97001	0.26654	246.98238	136.58127

Autres résultats [68]			
B (GPa)	E (GPa)	G (GPa)	ν
168	306.8	128.3	0.196

TABLE 3.6 – Modules d'élasticité de Cr_2AlC à 0 GPa

Le module de Young (E), défini comme le rapport entre la contrainte appliquée et la déformation produite lors d'un essai de traction ou de compression uniaxiale, constitue une mesure directe de la rigidité d'un matériau. Les valeurs calculées de ses composantes sont de : 340.5 GPa et 325.9 GPa suivant les directions cristallographiques (x, y) et z, respectivement. La diminution du module de Young dans la direction Z (c) souligne un caractère anisotrope du matériau. Toutefois, les valeurs élevées obtenues dans les trois directions témoignent d'une rigidité importante du matériau, en accord avec la présence de fortes liaisons $Cr - C$ au sein de la structure.
De plus, la comparaison avec les données expérimentales, dont les valeurs rapportées se situent dans l'intervalle 267 – 288 GPa [24], montre que les résultats théoriques surestiment légèrement le module de Young.
Plusieurs facteurs pourraient expliquer cette différence, y compris la présence de défauts de cristallisation, la porosité, les impuretés ou les microfissures sur les échantillons analysés, alors que les calculs *ab initio* sont effectués sur un cristal idéal à l'état d'équilibre thermodynamique.
D'autre part, le coefficient de Poisson ν calculé est de valeur 0.27. Cette valeur montre que la liaison n'est pas purement ionique et indique ainsi la présence de la liaison mixte covalent, ionique et métallique.
Pour un système cristallin hexagonal, le module de compressibilité (B), le module de Young (E), le coefficient de Poisson (ν) et le module de cisaillement (G) sont déterminés à partir de l'approximation de Voigt-Reuss-Hill, selon les relations suivantes :

$$\begin{cases} G = \dfrac{3C_{44} + C_{11} - C_{12}}{5} \\ E = \dfrac{9BG}{3B + G} \\ \nu = \dfrac{(3B - E)}{6B} \\ B = \dfrac{C_{11} + C_{12} + C_{13}}{9} \end{cases} \tag{3.4}$$

Le module de compressibilité obtenu dans ce travail est de ($B = 246$ GPa). Cette valeur élevée (par rapport aux résultats données par les équations d'états) traduit une forte résistance du composé à la compression hydrostatique et confirme la faible compressibilité du matériau. Elle est en accord avec les résultats précédents relatifs à l'équation d'état. Cependant, cette valeur est légèrement supérieure à celles rapportées dans certains travaux théoriques de la littérature [68], ce qui peut être attribué aux différences des méthodes de calcul utilisées.
Par ailleurs, le module de cisaillement calculé est de ($G = 136$ GPa). Cette valeur est en bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles ($G = 116$ GPa) [68] ainsi qu'avec d'autres études théoriques rapportant une valeur de l'ordre de 128.3 GPa [24]. Le module de cisaillement caractérise la résistance du matériau aux déformations de forme, sa valeur relativement élevée témoigne donc d'une bonne rigidité mécanique du composé.
Les valeurs importantes des modules B et G indiquent que le matériau possède à la fois une forte résistance à la compression et une bonne résistance aux déformations de cisaillement, ce qui confirme sa robustesse mécanique.
Afin d'évaluer le caractère ductile ou fragile du matériau, Pugh [71] a proposé un critère empirique fondé sur le rapport (B/G). Selon ce critère, un matériau est considéré comme ductile lorsque ($B/G > 1.75$), tandis qu'il est classé comme fragile lorsque ($B/G < 1.75$). Dans notre cas, la valeur de B/G calculé est de 1.8. Cette valeur supérieure à 1.75, le composé Cr_2AlC peut être classé comme un matériau ductile. Cette ductilité confirme la caractéristique remarquable des phases MAX, notamment Cr_2AlC, qui combinent les propriétés mécaniques des céramiques (rigidité et résistance).

3.4.3.2 Effet de la pression sur les propriétés élastiques

L'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur les constantes élastiques C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44} et C_{66} a été effectué pour le Cr_2AlC utilisant l'approximation GGA-PBE à partir de -35 GPa jusqu'à 80 GPa.
Les constantes élastiques C_{ij} calculées pour le Cr_2AlC satisfont l'ensemble des critères de stabilité (3.3), sont confirmant ainsi la stabilité mécanique de sa structure hexagonale, à l'exception des pressions de -35, -30 et -25 GPa où les conditions de stabilité ne sont plus

vérifiées.

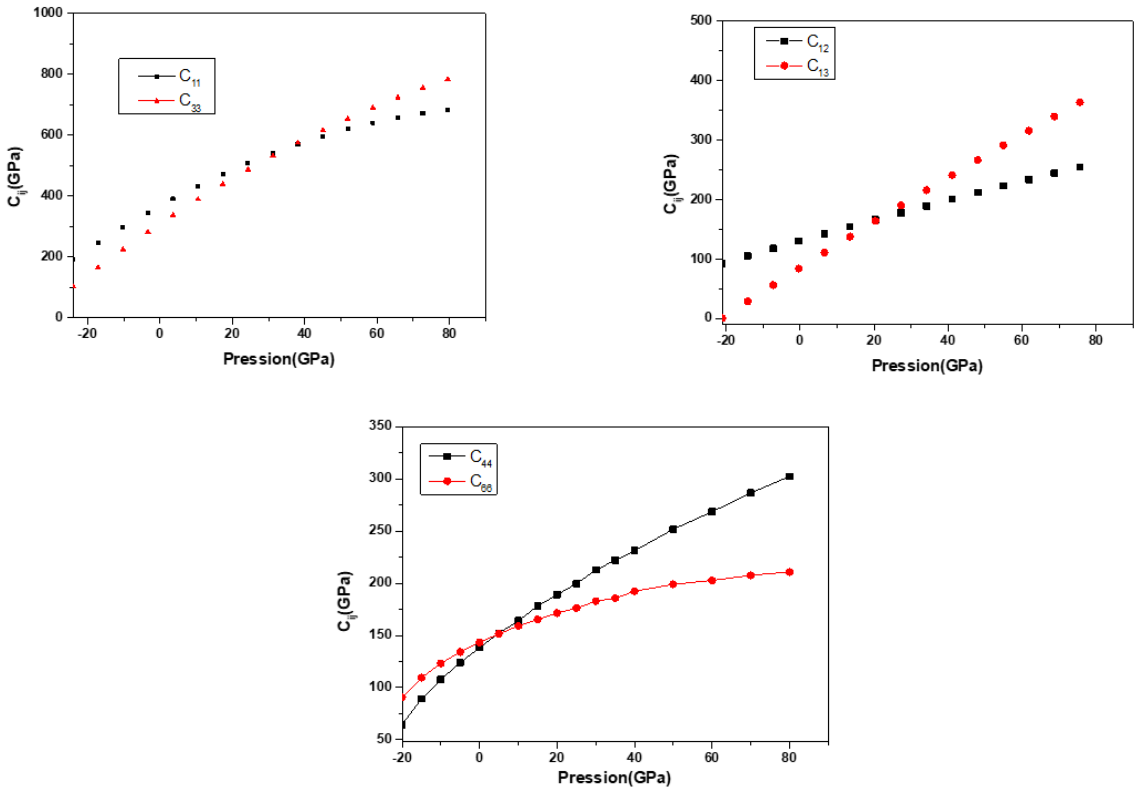


FIGURE 3.14 – Constantes élastiques C_{ij} de Cr_2AlC en fonction de la pression calculée par GGA-PBE.

La figure 3.14 montre l'évolution des constantes élastiques C_{ij} du composé Cr_2AlC en fonction de la pression, calculée par la méthode GGA-PBE. De manière générale, on observe que la majorité des constantes élastiques augmentent de façon globale avec l'évolution de la pression, ce qui traduit un durcissement du matériau sous compression. Les constantes longitudinales C_{11} et C_{33} affichent la croissance la plus prononcée, atteignant des valeurs maximales élevées (entre 600 et 900 GPa) à haute pression, bien qu'elles présentent des fluctuations notables. En revanche, les constantes de cisaillement C_{44} et C_{66} et les autres composantes C_{13} et C_{22} progressent de manière beaucoup plus modéré et stable, restant généralement en dessous de 400 GPa.

Par ailleurs, on remarque qu'aux pressions négatives, plusieurs constantes chutent ou deviennent négatives, ce qui indique un instabilité mécanique du réseau cristallin sous l'effet d'une tension de traction importante.

Enfin, nous constatons que le comportement des constantes élastiques est anisotrope et dépend de la pression. Sous faible pression, il est observé que les valeurs de C_{11}, C_{66} et C_{12} dépassent celles de C_{33}, C_{44} et C_{13} respectivement, signifiant ainsi une rigidité accrue dans le plan xy (ab). Cependant, une intersection est notée aux alentours de 25 GPa où les valeurs de C_{33},

C_{44} et C_{13} se renversent et deviennent plus élevées. On peut expliquer ce phénomène par une inversion totale de l'anisotropie élastique. Avec une augmentation de la pression, une augmentation considérable des interactions atomiques le long de l'axe z (c) entraîne une diminution de l'anisotropie mécanique du matériau. De plus, la répulsion électronique à courte portée qui se produit entre les couches d'aluminium conduit à un durcissement structural suivant cette orientation z.

Pression (GPa)	$E_x = E_y$ (GPa)	E_z (GPa)	E (GPa)	ν	B (GPa)	G (GPa)
-35	416.78891	-73.08193	-241.2804	-1.06907	-25.62878	1746.56
-30	-275.04246	-209.34105	-492.81219	-0.3586	-95.66226	-384.16758
-25	313.05827	-65.83789	997.38741	11.82568	-14.67737	38.88243
-20	234.92635	172.33918	188.3449	0.21866	111.57676	77.27530
-15	284.20798	195.67642	235.24131	0.18936	126.2142	98.89388
-10	244.82875	282.31543	262.51819	0.19182	141.97358	110.13307
-5	336.80926	273.70923	311.36352	0.22048	185.65174	127.55812
5	373.48304	328.25106	368.5784	0.24483	240.74239	148.04342
10	240.94955	347.28533	304.12506	0.07009	117.9019	142.1029
15	413.81254	331.49775	402.06344	0.20945	230.63411	166.21737
20	456.98732	358.48702	442.85648	0.26892	319.40837	174.50156
25	355.26774	388.57107	408.76179	0.18667	217.43184	172.22997
30	430.41669	380.93964	448.85622	0.20044	249.73129	186.95479
35	487.45052	384.40998	485.8625	0.25114	325.39758	194.16727
40	422.2186	424.59526	479.3764	0.23975	307.00037	193.33552
50	527.60493	416.48046	533.24793	0.25316	360.05674	212.76049
60	493.22863	471.94499	555.78966	0.29068	442.52997	215.30932
70	487.20249	486.74473	565.72483	0.27347	416.2228	222.77963
80	457.00995	488.68221	567.49676	0.28911	448.50074	220.11126

TABLE 3.7 – Modules d'élasticité de Cr_2AlC sous l'effet de la pression

Nous constatons une augmentation de paramètres de E, B et G en augmentons la pression hydrostatique. Pour des pressions allant jusqu'à 80 GPa le module de Young atteint une valeur très élevée 567 GPa se qui traduit une rigidité élevée de ce matériau. D'autre part, le module de compressibilité (B) est plus élevé en valeur comparé au module de cisaillement (220 GPa) et cela pour une grande pression de 80 GPa. Par conséquent le matériau phase MAX Cr_2AlC est plus résistif au changement de volume que changement de forme.

3.4.4 Propriétés optiques

L'étude des propriétés optiques est fondamentale pour approfondir la compréhension de la structure électronique des matériaux. Ces propriétés résultent de l'interaction entre le rayon-

nement électromagnétique et la matière, et sont décrites par des fonctions clés telles que la fonction diélectrique, l'absorption, et l'indice de réfraction.
Dans cette section, nous présentons et discutons les propriétés optiques de la phase MAX Cr_2AlC.

3.4.4.1 Propriétés optiques à pression nulle

3.4.4.1.1 Fonction diélectrique

L'étude de la réponse d'un matériau à une excitation lumineuse externe repose fondamentalement sur la détermination de sa fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$. Pour le composé Cr_2AlC, cette grandeur est essentielle car elle permet de lier les transitions électroniques microscopiques aux propriétés optiques macroscopiques observées.
Les spectres des parties réelles $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaires $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe pour le Cr_2AlC sont illustrés dans les figures 3.15 et 3.16. La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ décrit la capacité de polarisation du matériau et les phénomènes de dispersion. Quant à la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$, elle définit l'absorption d'énergie, mettant en évidence les transitions inter-bandes des électrons entre les états occupés et les états vides de la structure de bandes.

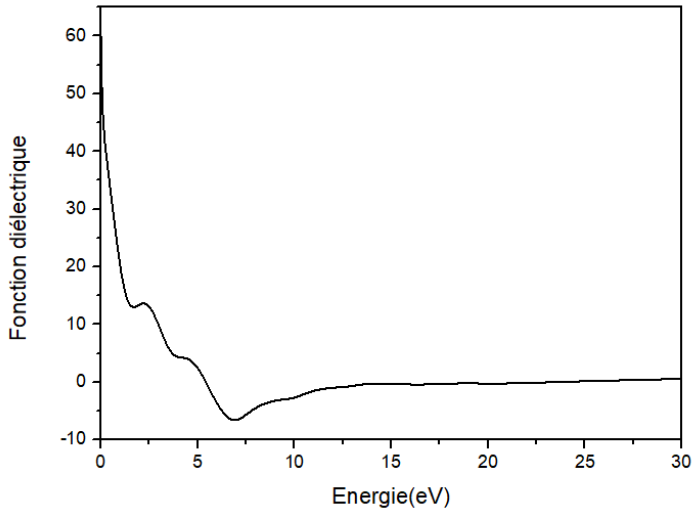


FIGURE 3.15 – Fonction diélectrique réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de Cr_2AlC à 0 GPa.

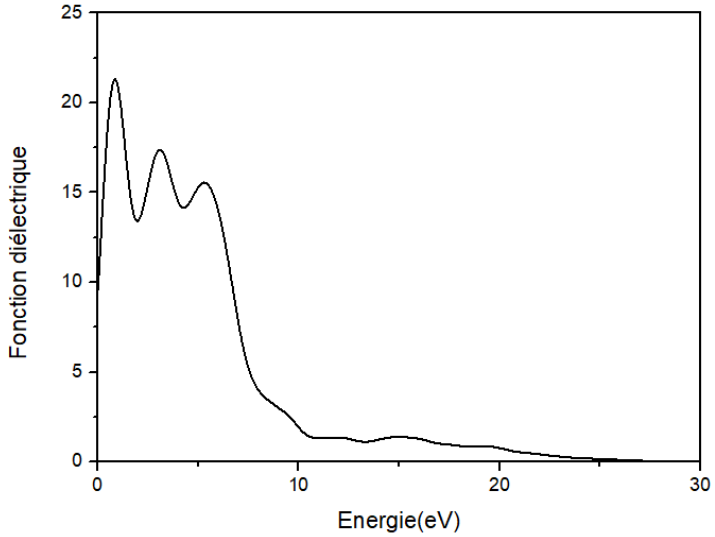


FIGURE 3.16 – Fonction diélectrique imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de Cr_2AlC à 0 GPa.

Selon la figure 3.16, on identifie 3 pics significatifs du spectre $\varepsilon_1(\omega)$ dans l'intervalle [0.9-5.6]eV qui correspondent aux énergies d'environ de 1.1 eV, 2.1 eV et 3.1 eV. Ces pics peuvent être interprétés à partir des transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction à des points symétriques dans la zone de Brillouin.

Par ailleurs, on remarque la présence des valeurs négatives de $\varepsilon_1(\omega)$ dans la région des faibles énergies est associée aux transitions électroniques interbandes, ce qui confirme le caractère conducteur du composé.

Par contre, la partie imaginaire de la fonction diélectrique commence à diminuer aux basses énergies et devient négligeable autour de 25 eV. Ce comportement indique une diminution importante des transitions électroniques autorisées à haute énergie et traduit la faible absorption optique du matériau dans cette région.

3.4.4.1.2 Absorption

Spectre d'absorption de la figure 3.17 met en évidence un domaine d'activité optique entre 0 eV et 33 eV, couvrant les domaines infrarouges, visible et ultraviolet. Au-delà de cette énergie, le coefficient d'absorption devient pratiquement nul, indiquant une zone de transparence du matériau.

Le coefficient d'absorption présente des valeurs non nulles dès les faibles énergies, ce qui est caractéristique du comportement métallique du composé. Cette absorption à basse énergie est principalement attribuée aux transitions interbandes des électrons de conduction. L'intensité de l'absorption augmente ensuite rapidement pour atteindre un maximum important aux environs de 6.8 eV. D'autre structures secondaires sont observées autour de 16.5 eV et 20 eV, traduisant l'existence de transitions interbandes intense dans cette région énergétique.

Par ailleurs, les valeurs élevées du coefficient d'absorption dans l'intervalle [5 - 20]eV témoignent d'une forte interaction entre le rayonnement incident et les états électroniques du matériau, ce qui conduits un potentiel intéressant pour les applications nécessitant des matériaux fortement absorbants.

Ces résultats sont en excellent accord avec les analyses de la densité totale d'états (TDOS) et de la densité partielle d'états (PDOS), qui ont révélé la présence d'un grand nombre d'états électroniques disponibles pour les transitions optiques dans cette gamme d'énergie. La forte contribution des états $Cr - 3d$ au voisinage du niveau de Fermi ainsi que les transitions impliquant les états du chrome, di carbone et de l'aluminium expliquant les principales caractéristiques observées dans le spectre d'absorption.

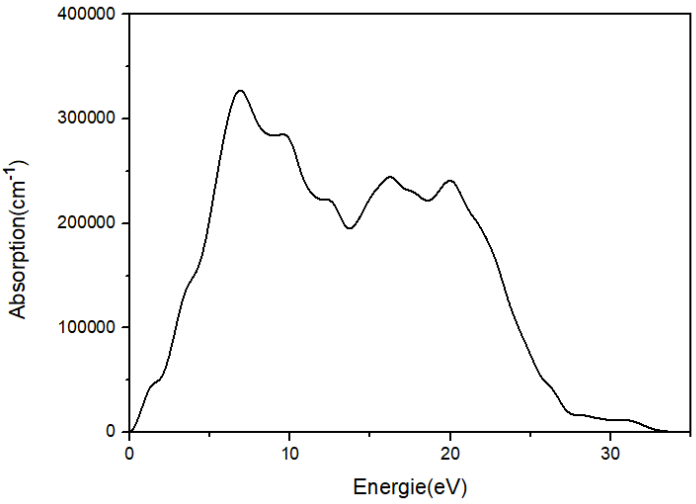


FIGURE 3.17 – Coefficient d'absorption de Cr_2AlC à 0 GPa.

3.4.4.1.3 Indice de réfraction

Dans le domaine de l'optique, l'indice de réfraction complexe constitue l'une des constantes fondamentales pour décrire la propagation des photons au sein d'un milieu matériel. Ce paramètre se compose de deux parties essentielles : l'indice de réfraction réel n et le coefficient d'extinction k.

La figure 3.18 illustre l'évolution de l'indice de réfraction (n) et du coefficient d'extinction (k) en fonction de l'énergie. À basse énergie, l'indice de réfraction atteint sa valeur maximale, avec une valeur statique $(n(0) = 7.85)$. Il décroît ensuite globalement lorsque l'énergie augmente, tout en présentant des structures marquées aux environs de 2 eV et 3.1 eV, associées aux transitions électroniques du matériau. En revanche, le coefficient d'extinction (k), qui caractérisé l'atténuation du rayonnement électromagnétique dans le matériau, devient significatif dès les faibles énergies. Il présente un premier maximum autour de 1.3 eV, puis atteint sa valeur maximale de 3.03 à environ 6.4 eV, traduisant une forte absorption dans cette région du

spectre. Au-delà de 25 eV, (k) devient pratiquement nul, indiquant une diminution importante de l'absorption optique.

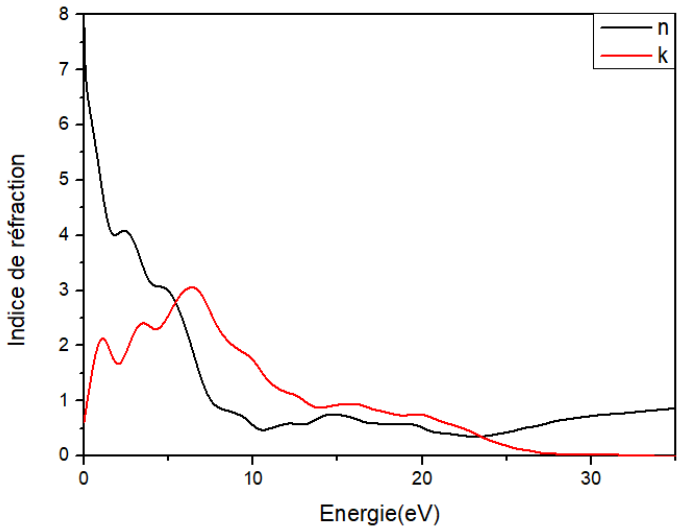


FIGURE 3.18 – Indice de réfraction de Cr_2AlC à 0 GPa.

3.4.4.2 Effet de la pression sur les propriétés optiques

3.4.4.2.1 Fonction diélectrique

La comparaison de la fonction diélectrique réelle, $\varepsilon_1(\omega)$ calculée à 0 et 50 GPa, met en évidence des modifications structurales et électroniques majeures sous l'effet de la pression. À l'état statique $\varepsilon_1(0)$, l''intensité augmente de manière notable, passant d'environ 50 à 0 GPa à plus de 180 sous une pression de 50 GPa (figure 3.19).

Par ailleurs, on observe un déplacement de la fonction diélectrique qui s'annule rapidement dès 1 eV sous 50 GPa, alors qu'elle ne s'annule qu'autour de 5 eV à pression nulle (0 GPa). En plus, le profil spectral à 50 GPa apparaît nettement plus lisse qu'à 0 GPa, ce dernier laissant transparaître plusieurs pics interbandes bien définis. Enfin, le caractère métallique négatif de $\varepsilon_1(\omega)$ s'avère beaucoup plus prononcé à 0 GPa qu'à 50 GPa dans le domaine des basses énergies.

Ce changement important de la constante diélectrique traduit une polarisabilité électronique accrue du matériau sous l'effet de la compression. La réduction des distances interatomiques favorise en effet de le recouvrement des orbitales électroniques et modifie la distribution des charges, ce qui renforce la réponse du matériau au champ électromagnétique appliqué.

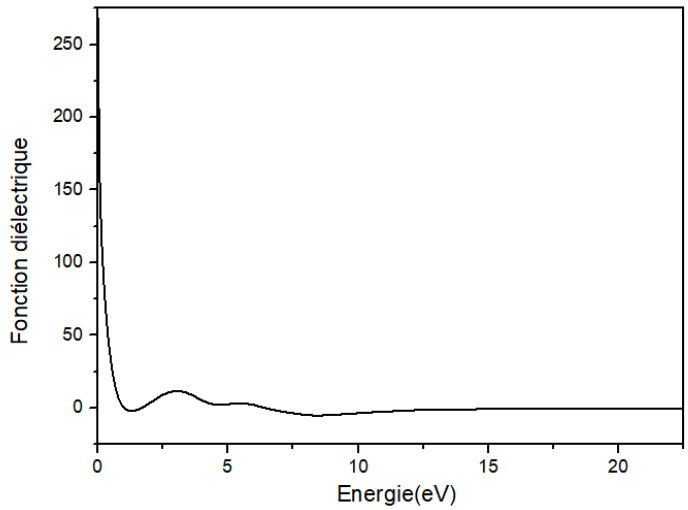


FIGURE 3.19 – Fonction diélectrique réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de Cr_2AlC à 50 GPa.

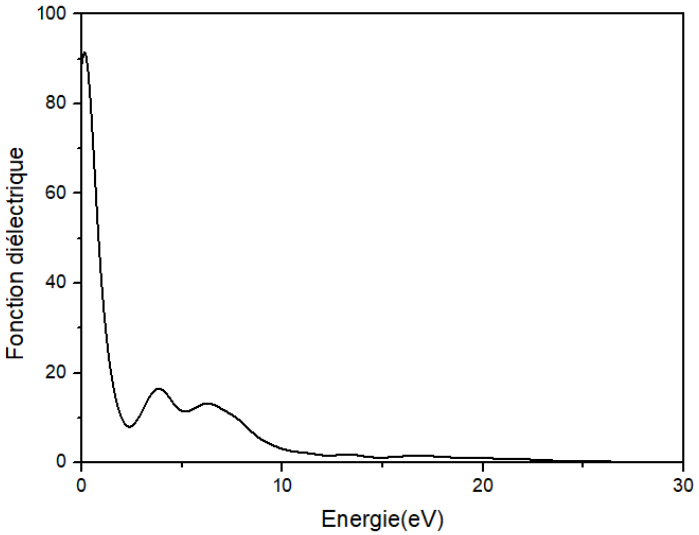


FIGURE 3.20 – Fonction diélectrique imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de Cr_2AlC à 50 GPa.

3.4.4.2.2 Absorption

Le spectre d'absorption calculé à 50 GPa (figure 3.21) met en évidence une région d'activité optique s'étendant approximativement de 0.8 à 35 eV, suivie d'une zone de transparence quasi totale au-delà de 36 eV. Le coefficient d'absorption devient significatif à partir de 0.8 eV, marquant la fin de la région de faible absorption observée aux très basses énergies. La bande principale d'absorption présente un maximum intense situé autour de 8.5 eV, avec une valeur d'environ (environ $3.6 \times 10^5 cm^{-1}$). Ce pic est accompagné de structures secondaires localisées vers 17.5 eV et 21.5 eV, associées à des transitions électroniques interbandes dans ces domaines d'énergie.

La comparaison avec le spectre obtenu à 0 GPa met en évidence un déplacement des principaux pics d'absorption vers les hautes énergies (blue shift), accompagné d'une légère augmentation de leur intensité. Cette évolution peut être attribuée à la compression du réseau cristallin sous l'effet de la pression, qui réduit les distances interatomiques et renforce le recouvrement entre les orbitales électroniques. Il en résulte une modification de la structure des bandes électroniques et des énergies de transition, conduisant au déplacement des pics d'absorption vers des énergies plus élevées.

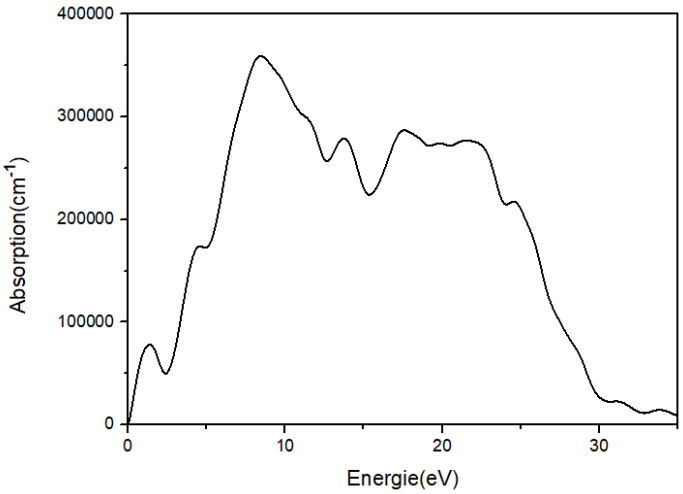


FIGURE 3.21 – Coefficient d'absorption de Cr_2AlC à 50 GPa.

3.4.4.2.3 Indice de réfraction

La figure 3.22 présente l'évolution de l'indice de réfraction (n) et du coefficient d'extinction (k) à une pression de 50 GPa. À basse énergie, l'indice de réfraction atteint une valeur statique élevée de $(n(0)$ à environ 16.6), nettement supérieure à celle obtenue à pression ambiante $(n(0) = 7.85)$. Ensuite, (n) décroît progressivement avec l'augmentation de l'énergie tout en présentant une structure marquée autour de 3.5 eV. Ce pic est déplacé vers les hautes énergies (blue shift) par rapport à ceux observés à 0 GPa localisés aux environs de 2 eV et 3.1 eV.

Par ailleurs, le coefficient d'extinction (k) présente une valeur non nulle dès l'origine, confirmant le caractère métallique du matériau. Il atteint un premier maximum prononcé vers 1 eV, suivi d'une large bande d'absorption principal autour de 7.8 eV. Au-delà de 25 eV, (k) devient pratiquement nul, indiquant une absorption très faible et une transparence optique quasi totale dans cette région énergétique.

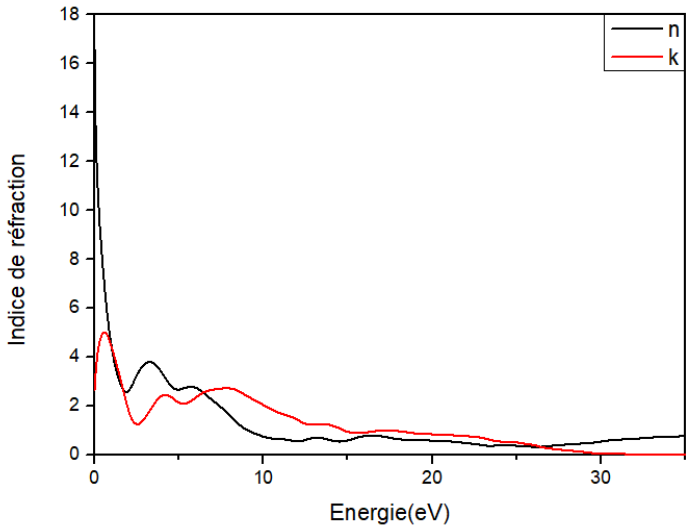


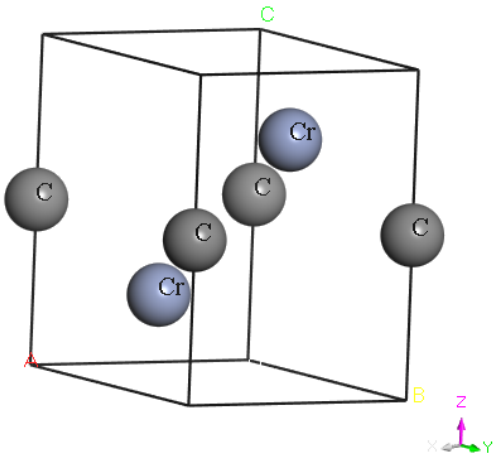
FIGURE 3.22 – Indice de réfraction de Cr_2AlC à 50 GPa.

3.5 Étude du composé Cr_2C

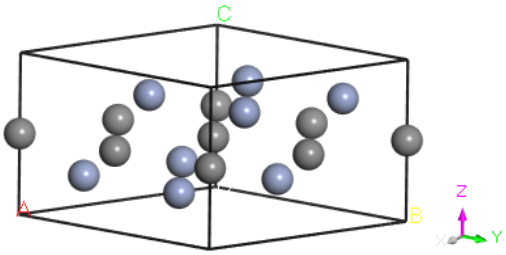
Par la suite, nous étudions les mêmes propriétés que précédemment, cette fois pour le Cr_2C. Cette analyse approfondie vise à caractériser ce Mxène et à valider nos calculs DFT par comparaison avec les données expérimentales disponibles.

3.5.1 Propriétés structurales

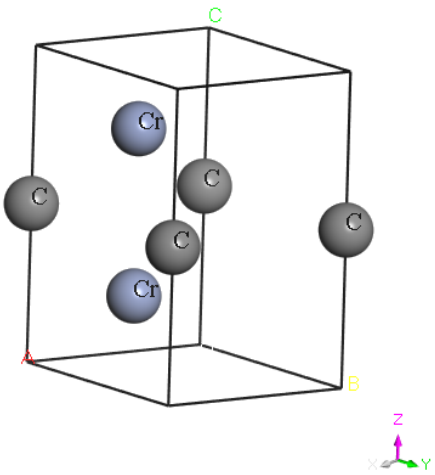
Le Cr_2C est un matériau qui combine des propriétés métalliques et céramiques. Il cristallise selon deux structures distinctes : une structure trigonale (3.23a), appartenant au groupe d'espace $P\bar{3}m1$ (n° 164) avec des paramètres de maille $a = b = 2.833$ Å et $c = 4.258$ Å, et une structure hexagonale (3.23c), appartenant au groupe d'espace $P\bar{6}m2$ (n° 187) avec des paramètres de maille $a = b = 2.85$ Å et $c = 4.25$ Å.
Les coordonnées des atomes sont : C(0,0,0.5) , Cr(0.66,0.33,0.24) , Cr(0.33,0.66,-0.24) .



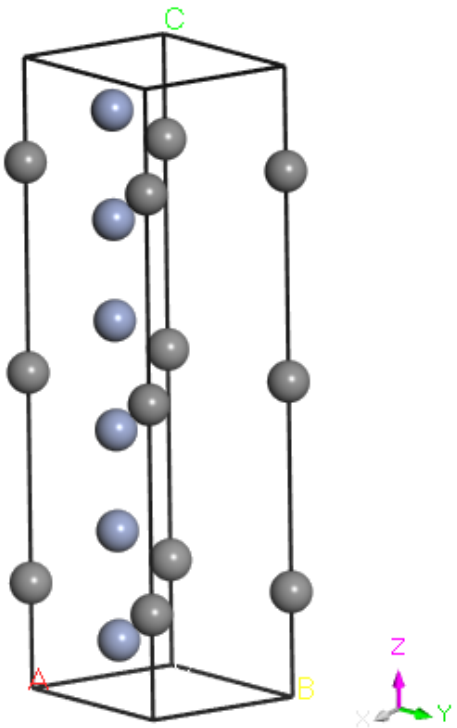
(a) Structure trigonale



(b) Supercellule $2 \times 2 \times 1$



(c) Structure hexagonale



(d) Supercellule $1 \times 1 \times 3$

FIGURE 3.23 – Structures cristallines de Cr_2C

3.5.1.1 Propriétés structurales à pression nulle

Pour mener à bien cette étude, deux configurations géométriques ont été exploitées. La première repose sur la maille conventionnelle, définie selon les structures trigonale et hexagonale (figure 3.23), tandis que la seconde utilise une supercellule $2 \times 2 \times 1$, générée uniquement à partir du système trigonal afin d'accroître le nombre d'atomes.

Structure	Modèle	a(Å)	c(Å)	α	β	γ	c/a	V(Å^3)
Cr_2C	Bulk (trigonal)	2.825	4.258	90	90	120	1.507	29.437
	Supercellule	2.82	4.258	90	90	120	1.509	117.758
	Bulk (hexagonal)	2.679	4.89	90	90	120	1.825	30.408
	Autres résultats [72]	2.869	4.22	90	90	120	/	30.085
	Autres résultats [73]	2.833	/	90	90	120	/	/

TABLE 3.8 – Paramètres structuraux calculés et expérimentaux de Cr_2C.

Structure	Modèle	d_{C-Cr}(Å)	d_{Cr-Cr}(Å)	d_{C-C}(Å)
Cr_2C	Bulk (trigonal)	1.95336	/	/
	Supercell	1.95331	2.66638	2.82518
	Bulk (hexagonal)	2.0146	2.30976	/

TABLE 3.9 – Distances de liaison de Cr_2C

Les résultats présentés dans les tableaux 3.8 et 3.9 confirment la fiabilité de nos calculs DFT. Les paramètres structuraux obtenus pour la phase trigonale de Cr_2C sont en excellent accord avec les données théoriques de la littérature. De plus, les résultats calculés à l'aide de la supercellule restent très proches de ceux obtenus pour la cellule élémentaire (Bulk), ce qui montre que l'augmentation de la taille du système n'affecte pas significativement la stabilité structurale du matériau.

Par ailleurs, le passage de la phase trigonale à la phase hexagonale s'accompagne d'une modification importante de la géométrie cristalline, mise en évidence par l'augmentation du rapport (c/a), qui passe de 1,507 à 1,825 (comparé à la valeur théorique 1.633). Cette évolution traduit une anisotropie structurale plus marquée selon l'axe (c).

Les observations expérimentales rapportées dans la littérature après synthèse du Cr_2C à partir de la phase MAX correspondante montrent clairement la formation de feuillets de Cr_2C conservant leur intégrité après l'élimination sélective de l'aluminium [74]. Il a également été observé que l'espacement inter-feuillets diminue considérablement après exfoliation, conséquence directe de la disparition des couches intermédiaires. Ce comportement est en bon accord avec nos résultats théoriques, qui montrent une réduction importante du paramètre de maille (c), passant d'environ 12,70 Å dans la phase MAX à 4,25 Å dans le MXène Cr_2C. Cette contraction reflète le rapprochement des couches de chrome et de carbone après l'élimination des atomes d'aluminium et confirme la transformation de la structure tridimensionnelle en une architecture lamellaire bidimensionnelle caractéristique des MXènes.

Nous constatons également que la longueur de liaison $Cr - Cr$ calculée pour la phase trigonale de Cr_2C (2,66 Å) est en excellent accord avec la valeur expérimentale déterminée par microscopie électronique en transmission (TEM), également égale à 2,66 Å. Cette concordance

est meilleure que celle obtenue pour la structure hexagonale (3.12), ce qui suggère que la phase trigonale décrit plus fidèlement l'environnement atomique réel du matériau.

Après l'élimination de l'aluminium, la structure subit une relaxation atomique visant à minimiser son énergie totale(la structure trigonale possède une énergie plus faible tableau 3.10). Cette relaxation peut s'accompagner d'une légère distorsion ce qui peut dévier de la symétrie hexagonale idéale vers une symétrie trigonale plus stable. Cela pourrait expliquer pourquoi les résultats obtenus pour la structure trigonale reproduisent mieux les observations expérimentales que ceux calculés dans la structure hexagonale.

Par ailleurs, la comparaison des longueurs de liaison calculées pour Cr_2C et pour la phase MAX Cr_2AlC montre une légère contraction des distances interatomiques après élimination de l'aluminium. En effet, les longueurs des liaisons $Cr-Cr$ et $C-C$ diminuent respectivement de 2,69 à 2,66 $\mathring{A}$ et de 2,84 à 2,82 Å, tandis que la liaison $Cr-C$ reste pratiquement inchangée autour de 1,95 Å. Cette évolution peut être attribuée à la suppression des couches d'aluminium, qui entraîne un rapprochement des couches $Cr-C$ et une réorganisation de la structure cristalline. La disparition de l'élément Al réduit l'espacement entre les feuillets et renforce les interactions entre les atomes de chrome et de carbone, conduisant à une structure plus compacte. La liaison $Cr-C$ reste stable car elle possède déjà un caractère covalent extrêmement fort et rigide dans la phase MAX, ce qui confirme son rôle essentiel dans la stabilité structurale du MXène Cr_2C.

Afin de valider définitivement ces paramètres optimisés, nous complétons notre étude par une analyse de diffraction des rayons X. Les spectres DRX sont alors simulés avec le logiciel VESTA pour vérifier que la position des pics calculés coïncide fidèlement avec le spectre de référence de la phase étudiée.

Cette analyse révèle clairement la présence du Cr_2C, confirmée par les valeurs de θ observée expérimentalement à 38° (100), 42° (101), 58.5° (102), 67.9° (110) (figure 3.24).

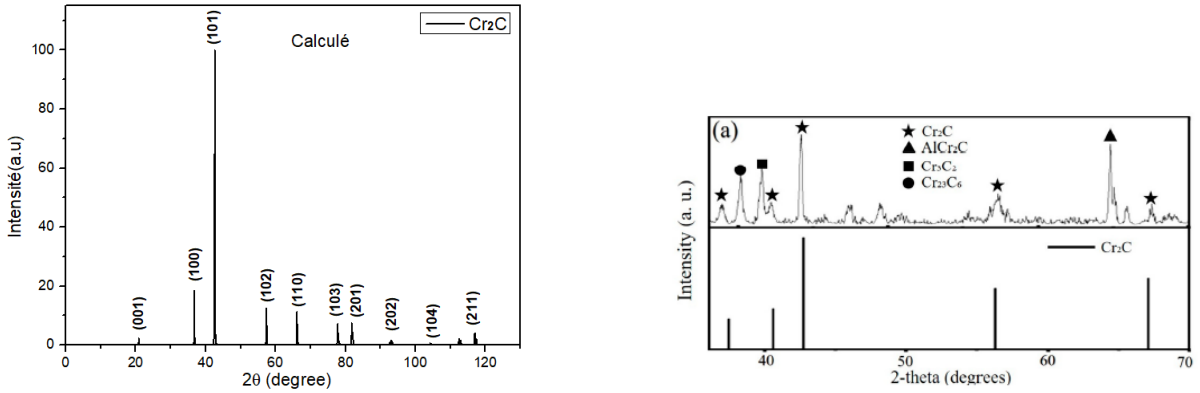


FIGURE 3.24 – Spectres de diffraction des rayons X de Cr_2C obtenu par calcul(à gauche)et expérimental(à droite [31])

3.5.1.2 Effet de la pression sur les propriétés structurales

Par la suite, nous avons analysés l'évolution des propriétés structurales et l'énergie de Cr_2C sous l'effet de la pression à partir de -35 jusqu'à 80 GPa pour les deux structures (tableau 3.10et 3.12)

3.5.1.2.1 Structure trigonale

Pression (GPa)	a (Å)	c (Å)	c/a	V(Å^3)	E (eV)
-40	3.563	5.457	1.531	60.005	-4952.284
-30	3.186	11.688	3.668	102.764	-4948.402
-20	2.923	4.413	1.509	32.673	-4958.578
-10	2.867	4.32	1.506	30.765	-4958.766
0	2.825	4.258	1.507	29.437	-4958.811
10	2.789	4.211	1.509	28.384	-4958.781
20	2.759	4.171	1.511	27.507	-4958.701
30	2.732	4.137	1.514	26.752	-4958.584
40	2.707	4.108	1.517	26.088	-4958.44
50	2.685	4.082	1.52	25.499	-4958.275
60	2.665	4.057	1.522	24.966	-4958.092
70	2.647	4.034	1.523	24.484	-4957.897
80	2.63	4.013	1.525	24.043	-4957.691
90	2.614	3.993	1.527	23.636	-4957.475
100	2.599	3.974	1.529	23.257	-4957.251

TABLE 3.10 – Paramètres structuraux et l'énergie sous l'effet de la pression de Cr_2C pour le trigonal

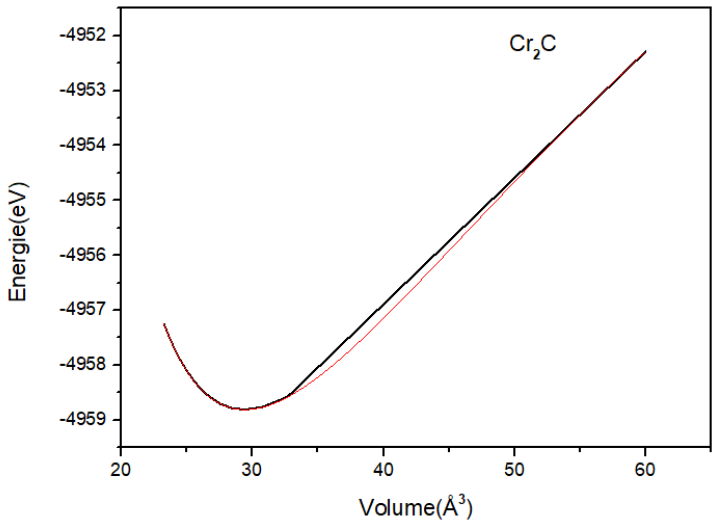


FIGURE 3.25 – Énergie en fonction de volume pour Cr_2C obtenue dans le cadre d'approximation GGA

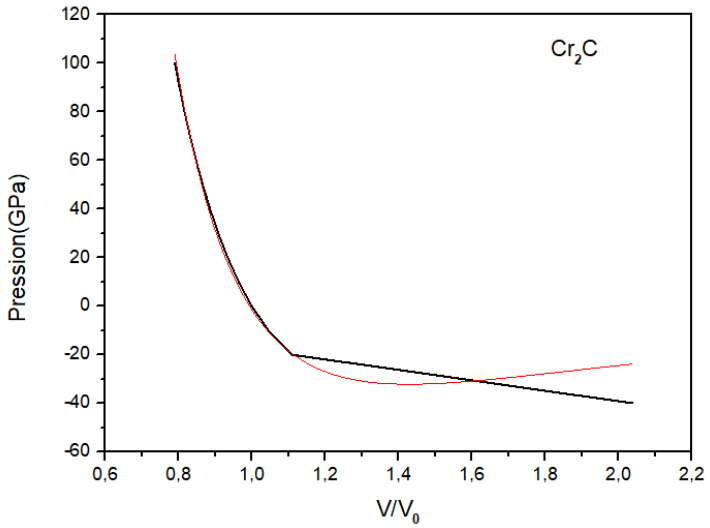


FIGURE 3.26 – Équation d'états P(V) issue de calcul GGA, ajustée à l'équation d'état de Murnaghan pour Cr_2C

La figure 3.25 présente la variation de l'énergie totale en fonction du volume (E(V)), du composé Cr_2C calculée dans le cadre de l'approximation GGA. Les résultats montrent qu'entre 0 et 80 GPa, le volume de la structure cristalline trigonale diminue d'environ 20 %, ce qui témoigne d'une bonne résistance du matériau à la compression.

En comparaison, dans les mêmes conditions de calcul, le composé Cr_2AlC présente une réduction volumique légèrement plus importante, de l'ordre de 22,1 %. Cette différence suggère que le MXène Cr_2C est légèrement moins compressible que sa phase MAX précurseur. Ce résultat peut être expliquer par l'élimination des couches d'aluminium et au renforcement relatif des interactions $Cr - C$, qui conduisent à une structure plus compacte et plus résistante à la

compression.

Pour la structure hexagonale la réduction volumique est plus importante, de l'ordre de 29,2 %.

Pression (GPa)	d_{C-Cr}(Å)	Population	d_{Cr-Cr}(Å)	Population	Charge (e)	
					C	Cr
-40	2.26306	1.03	2.79092	-0.24	-0.64	0.32
-30	2.21185	0.87	/	/	-0.64	0.32
-20	1.99733	0.93	/	/	-0.52	0.26
-10	1.97341	0.9	/	/	-0.51	0.26
0	1.95336	0.88	/	/	-0.51	0.25
10	1.93603	0.86	/	/	-0.51	0.25
20	1.92082	0.84	/	/	-0.51	0.25
30	1.90726	0.82	/	/	-0.5	0.25
40	1.89502	0.8	/	/	-0.5	0.25
50	1.88385	0.78	/	/	-0.5	0.25
60	1.87347	0.77	/	/	-0.5	0.25
70	1.86378	0.75	/	/	-0.5	0.25
80	1.85471	0.74	/	/	-0.5	0.25
90	1.84616	0.72	/	/	-0.49	0.25
100	1.838	0.71	/	/	-0.79	0.25

TABLE 3.11 – Évolution des distances inter-atomiques, des populations de liaison et des charges partielles de Mulliken.

3.5.1.2.2 Structure hexagonale

Pression (GPa)	a (Å)	c (Å)	c/a	V(Å^3)	E (eV)
-40	4,252	7,356	1,730	115.216	-4948.726
-35	3,446	6,589	1,912	67.781	-4952.308
-30	3,024	6,011	1,987	47.614	-4955.248
-25	2,978	10,471	3,516	80.455	-4949.64
-15	3,658	14,322	3,915	165.981	-4949.976
-10	2,731	4,971	1,820	32.112	-4957.068
-5	2,703	4,926	1,822	31.187	-4957.119
0	2,679	4,89	1,825	30.408	-4957.137
5	2,658	4,857	1,827	29.737	-4957.13
10	2,64	4,823	1,826	29.119	-4957.105
15	2,625	4,789	1,824	28.583	-4957.072
20	2,609	4,76	1,824	28.079	-4957.022
25	2,595	4,734	1,824	27.63	-4956.961
30	2,582	4,711	1,824	27.206	-4956.89
35	2,569	4,691	1,826	26.823	-4956.816
40	2,557	4,672	1,827	26.456	-4956.732
50	2,534	4,636	1,829	25.802	-4956.552
60	2,514	4,604	1,831	25.216	-4956.354
70	2,495	4,577	1,834	24.691	-4956.144
80	2,477	4,555	1,838	24.225	-4955.929

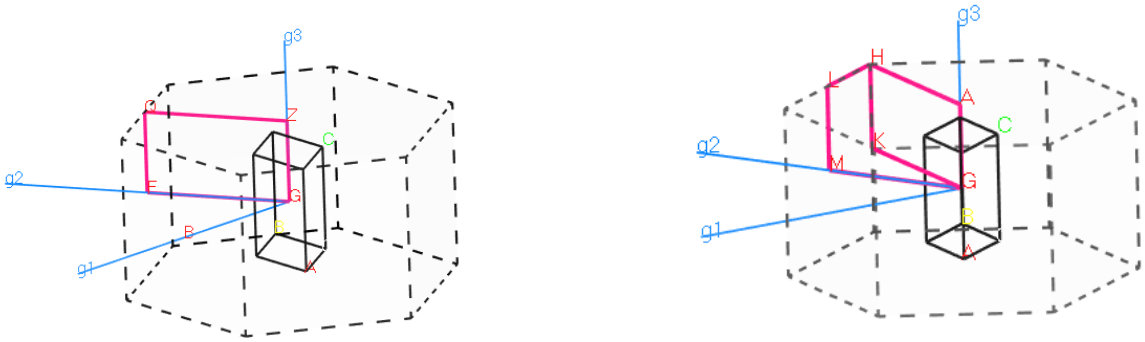
TABLE 3.12 – Paramètres structuraux et l'énergie sous l'effet de la pression de Cr_2C pour l'hexagonal

Pression (GPa)	d_{C-Cr}(Å)	Population	d_{Cr-Cr}(Å)	Population	Charge (e)	
					C	Cr
-40	2.58789	0.76	1.63569	-0.7	-0.68	0.34
-35	2.14268	0.95	1.59016	-1.93	-0.72	0.36
-30	1.97988	0.9	1.86668	-1.13	-0.63	0.31
-25	2.25997	0.55	/	/	-0.94	0.47
-15	2.2969	0.82	1.80575	-0.2	-0.72	0.36
-10	2.03351	0.94	/	/	-0.44	0.22
-5	2.02408	0.93	/	/	-0.44	0.22
0	2.0146	0.92	2.30976	-0.9	-0.44	0.22
5	2.00628	0.91	2.27378	-0.99	-0.43	0.22
10	1.99848	0.9	2.23883	-1.08	-0.43	0.22
15	1.99118	0.89	2.20667	-1.15	-0.43	0.22
20	1.98428	0.88	2.17805	-1.24	-0.43	0.21
25	1.97754	0.87	2.15459	-1.32	-0.43	0.21
30	1.97066	0.87	2.13402	-1.39	-0.43	0.21
35	1.96413	0.86	2.11677	-1.47	-0.42	0.21
40	1.95759	0.85	2.10103	-1.54	-0.42	0.21
50	1.94596	0.84	2.07147	-1.69	-0.42	0.21
60	1.93531	0.82	2.04538	-1.85	-0.42	0.21
70	1.92525	0.81	2.02406	-1.99	-0.42	0.21
80	1.91606	0.79	2.00652	-2.13	-0.42	0.21

TABLE 3.13 – Évolution des distances interatomiques, des populations de liaison et des charges partielles de Mulliken.

3.5.2 Propriétés électroniques

Les structures de bandes, les densités d'états (TDOS et PDOS), ainsi que la distribution de la charge de valence ont été déterminées pour les phases trigonale et hexagonale du Cr_2C. Effectuée aussi bien à pression nulle que sous contrainte hydrostatique, cette étude électronique s'appuie sur l'exploration de la zone de Brillouin irréductible le long du chemin de haute symétrie.



(a) Structure trigonale (b) Structure hexagonale

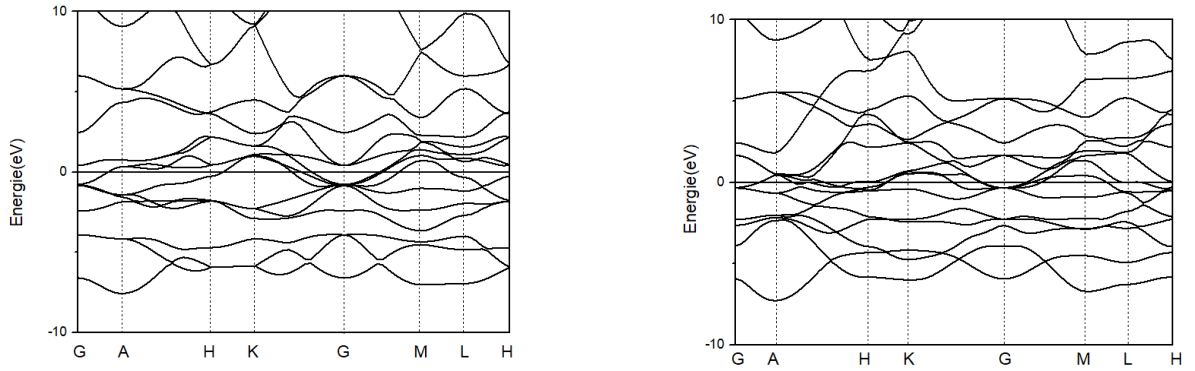
FIGURE 3.27 – Première zone de Brillouin du réseau réciproque de Cr_2C.Les principaux points de haute symétrie ainsi que les directions caractéristiques de la zone de Brillouin irréductible sont indiqués.

3.5.2.1 Propriétés électroniques à pression nulle

3.5.2.1.1 Structure de bande d'énergie

À 0 GPa, les phases trigonale et hexagonale présentent toutes deux un caractère purement métallique en raison de l'absence de bande interdite et du croisement continu des courbes au niveau de Fermi. Bien que leur profil soit globalement similaire, notamment dans les basses énergies, la phase trigonale montre des intersections plus rapprochées entre les points H – K, tandis que la phase hexagonale se distingue par une dispersion des bandes nettement plus forte le long des directions G – M et A – H .

Cependant, La comparaison des structures de bandes de Cr_2C et Cr_2AlC montre que les deux composés conservent un caractère métallique, comme l'indique la présence de bandes électroniques traversant le niveau de Fermi. Cependant, Cr_2AlC présente un plus grand nombre de bandes dans les régions de valence et de conduction, accompagnées d'une dispersion plus prononcée (bandes plus courbées). Cette différence reflète la contribution supplémentaire des états électroniques de l'aluminium et une hybridation plus complexe entre les orbitales atomiques, conduisant à une structure électronique plus riche que celle du MXène Cr_2C.



(a) Structure trigonale (b) Structure hexagonale

FIGURE 3.28 – Structure de bandes électroniques de Cr_2C calculée avec GGA-PBE à 0 GPa.

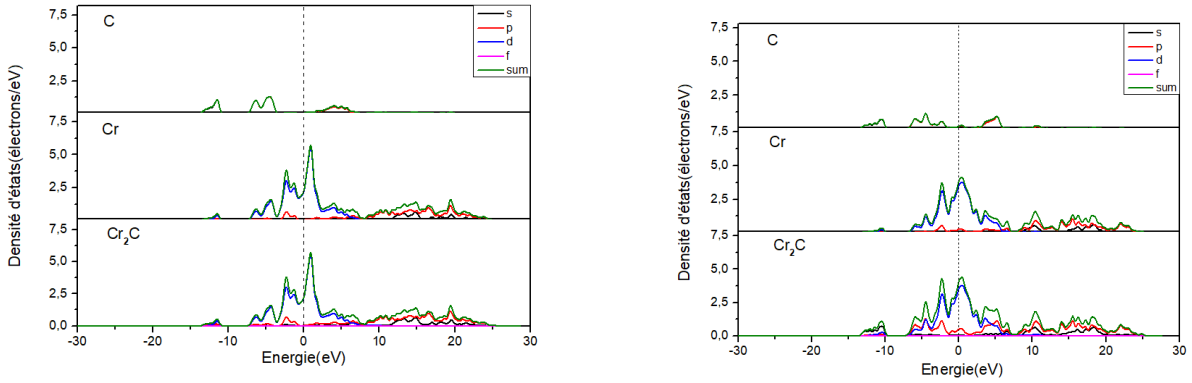
3.5.2.1.2 Densité d'états

L'analyse comparative des densités d'états partielles (PDOS) montre que les deux phases de Cr_2C présentent un comportement métallique similaire, caractérisé par une densité d'états non nulle au niveau de Fermi. Dans les deux structures, les états électroniques au voisinage du niveau de Fermi sont largement dominés par les orbitales $3d$ du chrome, confirmant le caractère métallique du matériau et indiquant que les atomes de chrome jouent un rôle important dans la conduction électrique.

Par ailleurs, la stabilité du matériau est assurée par une forte hybridation entre les orbitales $3d$ du chrome et les orbitales $2p$ du carbone dans la bande de valence. Cette hybridation est particulièrement marquée dans la région comprise entre 15 eV et 10 eV, où la densité d'états est principalement constituée des orbitales $2s$ et $2p$ du carbone, associées à une contribution significative des états d du chrome. La présence de cette hybridation dans une région de faible énergie traduit l'existence de liaisons $Cr-C$ fortes à caractère covalent dominant, responsables de la grande rigidité et de la stabilité structurale du matériau.

La principale différence entre les phases trigonale et hexagonale réside dans la répartition des états électroniques du chrome. La phase trigonale présente un pic étroit et bien défini autour de 1 eV, tandis que la phase hexagonale montre une structure plus large et dédoublée dans cette même région énergétique. Peut être attribue au changement de symétrie.

La comparaison avec la phase MAX Cr_2AlC met en évidence des caractéristiques électroniques globalement similaires, notamment la domination des états $3d$ du chrome au voisinage du niveau de Fermi et la forte hybridation $Cr-C$ dans la bande de valence. Toutefois, Cr_2AlC présente une densité d'états plus élevée ainsi que des bandes électroniques plus larges et plus dispersives. Cette différence est attribuée à la contribution supplémentaire des orbitales $3s$ et $3p$ de l'aluminium et à une hybridation électronique plus complexe, ce qui enrichit la structure électronique par rapport au MXène Cr_2C.



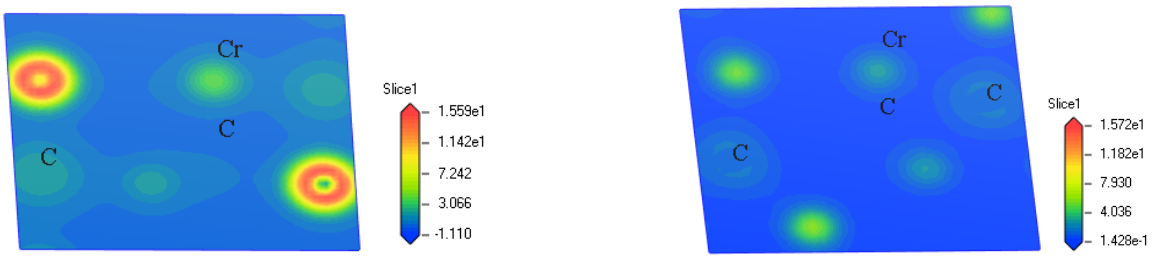
(a) Structure trigonale

(b) Structure hexagonale

FIGURE 3.29 – Densité d'états partielle pour Cr_2C par GGA-PBE.

3.5.2.1.3 Analyse de la densité de charge

L'analyse de la population de Mulliken du MXène Cr_2C (tableau 3.11) montre un transfert de charge depuis les atomes de métaux de transition chrome (Cr : +0,25 e) vers le carbone non métallique (C : -0,51 e). Cette redistribution électronique confirme la présence d'une contribution partiel ionique dans les liaisons du composé, confirmant la nature en partie électrostatique des interactions entre les couches de chrome et les plans de carbone. Toutefois, les valeurs de charges inférieures à l'unité indiquent que ce transfert n'est pas complet, ce qui suggère la coexistence d'une importante contribution covalente. Celle-ci est attribuée à la forte hybridation entre les orbitales $3d$ du chrome et les orbitales $2p$ du carbone, à laquelle se superpose un caractère métallique dû aux électrons délocalisés. En comparaison avec la phase Cr_2AlC, où les charges sont réparties entre Cr (+0,25 e), Al (+0,31 e) et C (-0,50 e), on observe une redistribution des charges après élimination de l'aluminium. Cette évolution traduit un renforcement des interactions directes entre le chrome et le carbone dans le MXène Cr_2C, accompagné d'une diminution des contributions liées à l'aluminium. Par ailleurs, la carte de densité de charge du Cr_2C révèle une forte accumulation électronique entre les atomes Cr et C, atteignant environ 15.5 $e/\text{Å}^3$, valeur nettement supérieure à celle observée dans Cr_2AlC (0.7 $e/\text{Å}^3$). Cette concentration de charge met en évidence une liaison $Cr - C$ fortement covalente, résultant de l'hybridation entre les orbitales $2p$ du carbone et $3d$ du chrome, et confirme le rôle dominant de cette liaison dans la stabilité structurale du matériau.



(a) Structure trigonale (b) Structure hexagonale

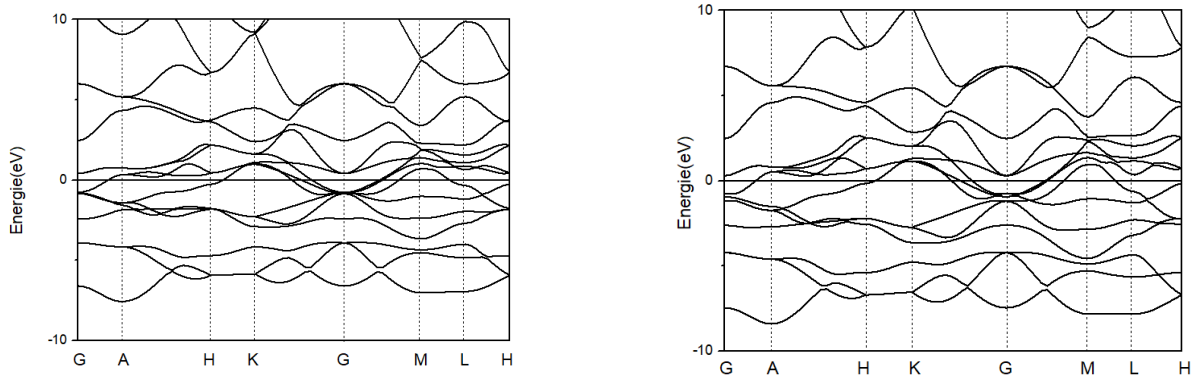
FIGURE 3.30 – Densité de charge de Cr_2C par GGA-PBE.

3.5.2.2 Effet de la pression sur les propriétés électroniques

3.5.2.2.1 Structure de bande d'énergie

La figure 3.32 compare la structure de bandes électroniques du composé Cr_2C trigonal à 0 GPa (noir) et sous une pression de 50 GPa (rouge). Le fait que plusieurs bandes croisent continuellement le niveau de Fermi, aussi bien à 0 GPa qu'à 50 GPa, démontre clairement que le matériau conserve son caractère métallique même sous une forte pression.

Sous l'effet de la pression, on remarque une dispersion et un décalage des bandes électroniques traduit la diminution des distances interatomiques suivie d'un recouvrement orbitalaire.



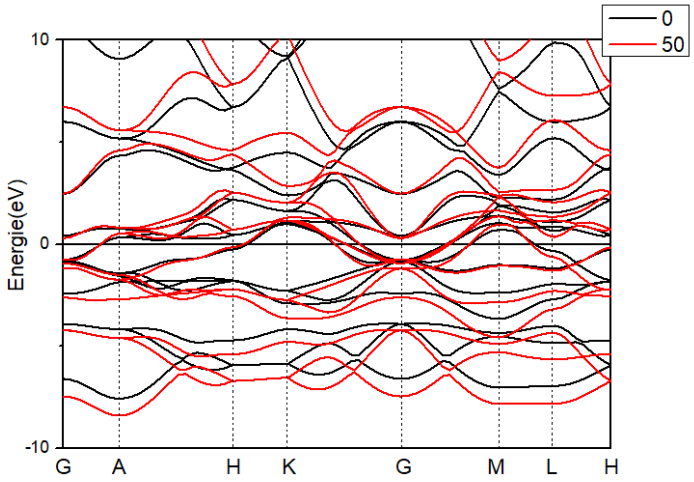
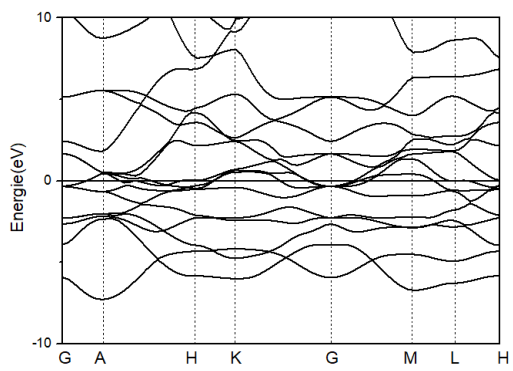
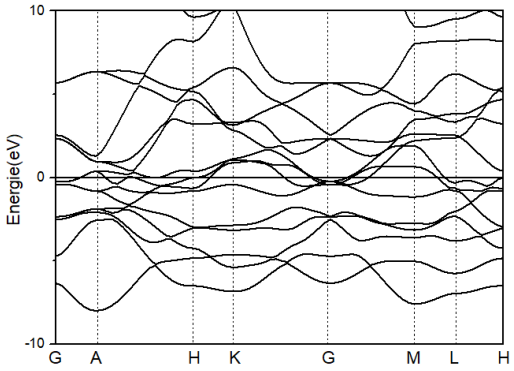


FIGURE 3.32 – Structure des bandes électroniques de Cr_2C trigonal calculée avec GGA-PBE à 50 GPa (à droite), comparés aux résultats obtenus à 0 GPa (à gauche).

La figure 3.34 illustre la structure des bandes électroniques de la phase hexagonale du composé Cr_2C à 0 GPa (lignes noires) et sous une pression hydrostatique de 50 GPa (lignes rouges). L'analyse du niveau de Fermi révèle que plusieurs bandes d'énergie franchissent cette limite sur l'ensemble du parcours de symétrie, attestant le fort caractère métallique de la phase hexagonale dans les deux situations de pression





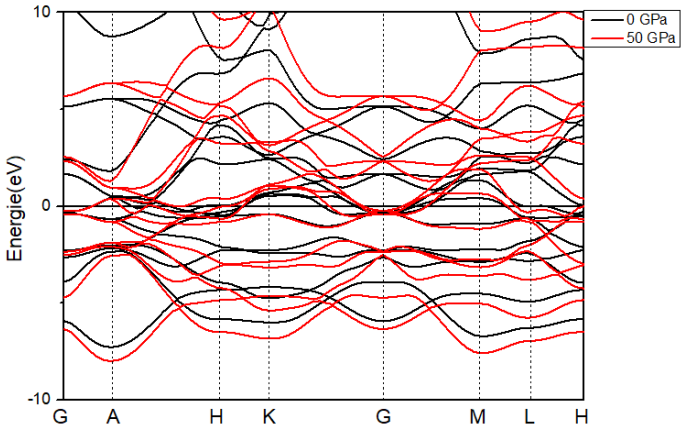
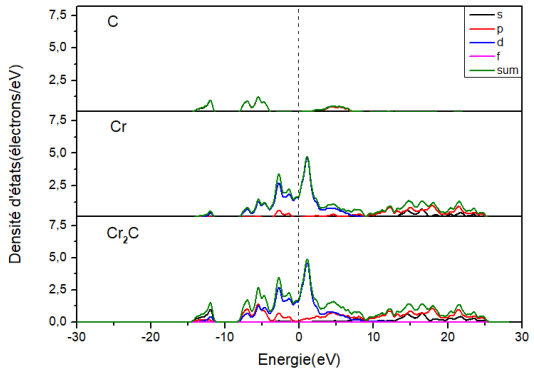


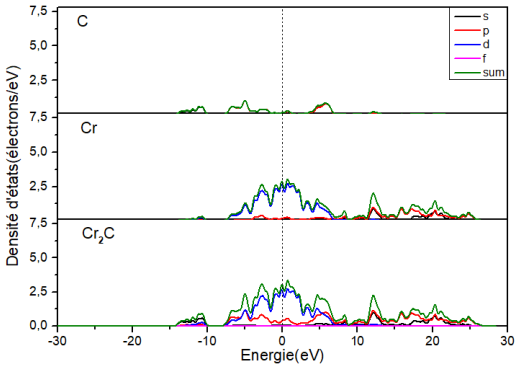
FIGURE 3.34 – Structure des bandes électroniques de Cr_2C hexagonal calculée avec GGA-PBE à 50 GPa (à droite), comparés aux résultats obtenus à 0 GPa (à gauche).

3.5.2.2.2 Densité d'états

Sous une pression de 50 GPa, les deux formes de Cr_2C restent métalliques et conservent leur liaison chimique résultant de l'hybridation entre le chrome (d) et le carbone (p). Sous l'effet de la pression, les pics d'énergie deviennent plus larges et comprimés. La grande différence se situe juste après le niveau de Fermi : la forme trigonale garde un pic très haute et pointu à 1 eV, alors que la forme hexagonale devient très plate et uniforme.



(a) Structure trigonale

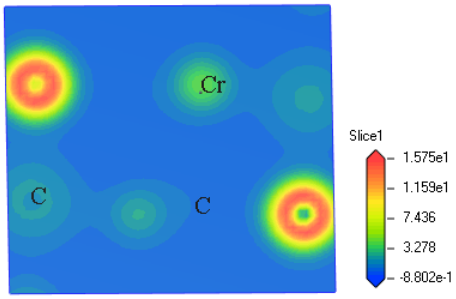


(b) Structure hexagonale

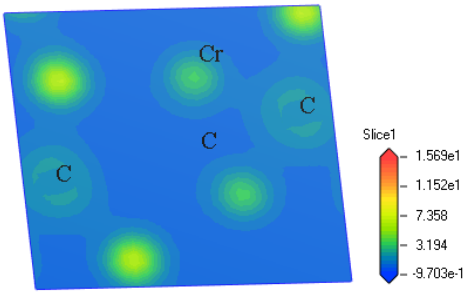
FIGURE 3.35 – Densité d'états partielle pour Cr_2C par GGA-PBE à 50 GPa.

3.5.2.2.3 Analyse de la densité de charge

L'analyse visuelle montre une forte localisation de la charge autour de certains sites atomiques, ce qui traduit la nature des liaisons et l'impact de la haute pression sur la distribution électronique au sein de ces deux géométries cristallines.



(a) Structure trigonale



(b) Structure hexagonale

FIGURE 3.36 – Densité de charge de Cr_2C à 50 GPa par GGA-PBE.

3.5.3 Propriétés élastiques

On rappelle que la stabilité mécanique d'un système trigonal nécessite que :

$$\begin{cases} \mathrm{C}_{66} = (C_{11} - C_{12})/2 \\ C_{11} > |C_{12}| \ ; \ C_{44} > 0 \\ C_{13}^2 < \frac{1}{2} C_{33}(C_{11} + C_{12}) \\ C_{14}^2 < \frac{1}{2} C_{44}(C_{11} - C_{12}) = C_{44} C_{66} \end{cases} \tag{3.5}$$

Quant aux conditions de stabilité du système hexagonal, elles ont été mentionnées précédemment (voir 3.3).

3.5.3.1 Propriétés élastiques à pression nulle

Les valeurs de C_{ij} à 0 GPa sont mentionnées dans le tableau 3.14

Trigonal							
C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{13} (GPa)	C_{14} (GPa)	C_{33} (GPa)	C_{44} (GPa)	C_{66} (GPa)	A^u
495.06745	106.7195	144.4996	-13.6437	476.4366	127.37875	194.17398	0.21340

Hexagonal						
C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{13} (GPa)	C_{33} (GPa)	C_{44} (GPa)	C_{66} (GPa)	A^u
213.79365	105.7588	127.65423	501.3421	-6378.28745	54.01743	-118.30553

Autre résultats [68]				
C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{13} (GPa)	C_{33} (GPa)	C_{44} (GPa)
350.8	62.1	191.9	439.3	-122

TABLE 3.14 – Constantes élastiques et indice d'anisotropie pour Cr_2C à 0 GPa

Trigonal					
$E_x = E_y$ (GPa)	E_z (GPa)	E (GPa)	ν	B (GPa)	G (GPa)
440.57238	407.04282	384.72318	0.24434	250.80644	154.58893

Hexagonal					
$E_x = E_y$ (GPa)	E_z (GPa)	E (GPa)	ν	B (GPa)	G (GPa)
201.7448	406.68145	336.87516	0.20939	193.20203	110.28553

Autres résultats [68]			
B (GPa)	E (GPa)	G (GPa)	ν
215.6	450.6	261.5	-0.1385

TABLE 3.15 – Modules d'élasticité de Cr_2C à 0 GPa

Les constantes élastiques C_{ij} calculées pour le Cr_2C à 0 GPa montre que seule la structure trigonale satisfait l'ensemble des critères de stabilité mécanique (3.5). Cela confirme la stabilité mécanique de la structure trigonale, contrairement à la phase hexagonale qui présente une instabilité élastique. Par conséquent, seule la structure trigonale sera retenue pour la suite de cette étude.

L'analyse des constantes élastiques de la phase trigonale met en évidence plusieurs caractéristiques importantes.

- Les valeurs élevées de C_{11} et C_{33} , comparées à celles de C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{44} et C_{66}, indiquent que le matériau est plus résistant à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement.
- La valeur particulièrement élevée de C_{11} traduit la grande rigidité des liaisons $Cr - C$ dans le plan (ab), ce qui est cohérent avec le caractère fortement covalent de ces liaisons mentionné par les analyses électroniques précédentes.
- La constante C_{66} est supérieure à C_{44}, ce qui montre que le matériau résiste aux cisaillements dans le plan ab(xy) qu'aux cisaillements impliquant la direction (c). Ce comportement reflète l'anisotropie mécanique essentiel à la structure lamellaire du MXène Cr_2C.
- La constante C_{14} possède une valeur négative. Dans la littérature, ce coefficient, dans les cristaux trigonaux, traduit le couplage entre certaines déformations normales et de cisaillement.

Enfin, la comparaison avec la phase MAX Cr_2AlC révèle des tendances globalement similaires. Toutefois, les constantes C_{11}, C_{33} et C_{66} sont plus élevées dans le MXène Cr_2C, ce qui traduit une rigidité de la structure après élimination de l'aluminium. La disparition des plans d'aluminium élimine le matériau de ses zones les plus compressibles. Les liaisons covalentes $Cr - C$ se resserrent, ce qui durcit considérablement le cristal face aux forces de compression

axiales. En revanche, les C_{12} C_{13} C_{44} sont plus importantes dans Cr_2AlC, soulignant le rôle des couches d'aluminium dans le couplage mécanique entre les différentes directions cristallographiques. L'élimination des liaisons $Cr - Al$, qui assuraient une cohésion entre les couches selon l'axe c, conduit à une structure constituée de feuillets bidimensionnels faiblement liées où le glissement hors du plan devient facile à pression nulle. Cette évolution est homogène avec le renforcement des interactions $Cr - C$ et la compaction structurale observés lors de la transformation de la phase MAX en MXène.

Le module de Young calculé pour le MXène Cr_2C est de 384 GPa, une valeur sensiblement supérieure à celle obtenue pour la phase MAX Cr_2AlC (345 GPa). Cette augmentation traduit une rigidité accrue du MXène, conséquence du renforcement relatif des interactions $Cr - C$ après l'élimination des couches d'aluminium. La comparaison avec les travaux théoriques disponibles dans la littérature, qui rapportent des valeurs comprises entre 290 et 330 GPa, montre que notre résultat est légèrement surestimé.

Par ailleurs, le coefficient de Poisson calculé est de $\nu = 0{,}24$. Cette valeur, inférieure à celle généralement observée pour les matériaux à caractère fortement métallique, indique que les liaisons du Cr_2C sont des liaisons mixtes de caractères covalent, ionique et métallique. Ce résultat est en accord avec les résultats de la densité d'états, de la population de Mulliken et de la densité de charge.

Le module de compressibilité obtenu dans ce travail est de $B = 250$ GPa. Cette valeur élevée traduit une forte résistance à la compression hydrostatique et confirme la faible compressibilité du matériau. Elle est légèrement supérieure à celle calculée pour la phase MAX Cr_2AlC ($B = 246$ GPa), ce qui indique que le MXène améliore sa capacité à résister aux de compression.

De même, le module de cisaillement calculé est de $G = 154$ GPa, par contre pour Cr_2AlC est de 136 GPa. Cette augmentation confirme une plus grande résistance aux déformations de cisaillement et un renforcement mécanique de $Cr - C$ après l'élimination de l'aluminium. Les valeurs élevées des modules B et G montrent que le Cr_2C possède à la fois une forte résistance à la compression et une bonne résistance aux déformations de cisaillement. Ces résultats confirment la robustesse mécanique du MXène, qui apparaît globalement plus rigide que sa phase MAX précurseur.

Enfin, le rapport de Pugh calculé est $B/G = 1{,}62$, alors qu'il est d'environ 1,80 pour Cr_2AlC. Selon le critère de Pugh, le Cr_2C présente ainsi une tendance plus fragile que la phase MAX correspondante. Cette évolution est cohérente avec le renforcement des liaisons covalentes $Cr - C$, qui accroît la rigidité du matériau mais réduit sa capacité à se déformer plastiquement.

3.5.3.2 Effet de la pression sur les propriétés élastiques

3.5.3.2.1 Structure trigonale

Calculées sous une pression hydrostatique allant de -40 GPa à 100 GPa,les constantes élastiques (C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{33}, C_{44} et C_{66}) du Cr_2C vérifient les critères de stabilité (3.5). Elles confirment ainsi la stabilité mécanique de la structure trigonale, sauf à -40 GPa où ces conditions ne sont plus satisfaites.

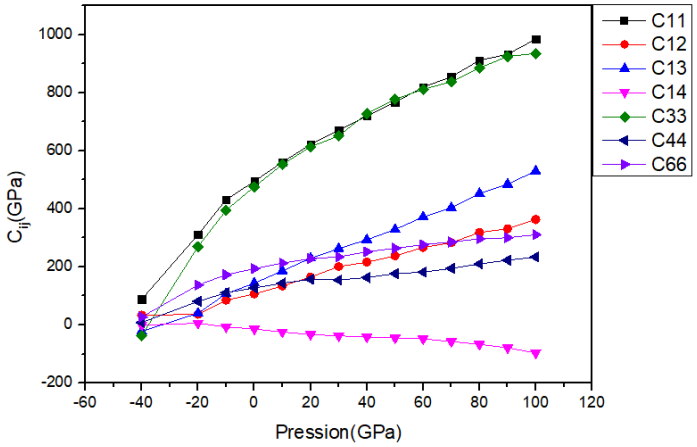


FIGURE 3.37 – Constantes élastiques C_{ij} de Cr_2C trigonal en fonction de la pression calculée par GGA-PBE.

Pression (GPa)	$E_x = E_y$ (GPa)	E_z (GPa)	E (GPa)	ν	B (GPa)	G (GPa)
-40	79.89401	-44.37501	59.47916	0.75272	-39.22581	16.96766
-20	301.68672	260.28505	245.89396	0.17162	124.80309	104.93722
-10	393.97876	350.82039	336.79829	0.22817	206.50216	137.11364
10	482.99486	454.0789	428.75614	0.2604	298.24998	170.08672
20	514.67937	479.17827	461.68668	0.27679	344.72506	180.80047
30	535.6487	493.30227	468.56984	0.29592	382.66447	180.78685
40	571.74566	544.28456	500.54861	0.30054	418.25748	192.43845
50	597.05143	562.87393	531.74366	0.30488	454.19191	203.75263
60	618.22266	556.78698	547.94352	0.31568	495.47295	208.23534
70	626.60783	552.40862	565.32536	0.32005	523.60752	214.12958
80	641.85829	552.44033	588.98564	0.32817	571.2759	221.72882
90	634.0546	553.51474	596.25017	0.33305	595.92832	223.64185
100	628.96847	518.70637	594.03735	0.3445	636.6762	220.91465

TABLE 3.16 – Modules d'élasticité de Cr_2C sous l'effet de la pression

La figure 3.37 montre l'impact de la pression sur les constantes élastiques C_{ij} du composé trigonal Cr_2C déterminées par la méthode GGA-PBE. L'augmentation générale des modules avec la pression indique un durcissement mécanique du matériau sous compression, principalement dû à la forte augmentation linéaire des composantes longitudinales C_{11} et C_{33}, atteignant près de 1000 GPa. À l'opposé, les constantes C_{12} et C_{13} et de cisaillement C_{44} et C_{66} montrent

une augmentation nettement plus maîtrisée. Cette évolution se distingue par le comportement de C_{14}, qui s'inverse pour devenir de plus en plus négatif sous l'effet de la compression.

D'autre part, Nous constatons une augmentation de paramètres de E, B et G en augmentons la pression hydrostatique. Pour des pressions allant jusqu'à 100 GPa le module de Young atteint une valeur très élevée 594 GPa se qui traduit une rigidité élevée de ce matériau. D'autre part, le module de compressibilité ($B = 636$ GPa) est plus élevé en valeur comparé au module de cisaillement (220 GPa) et cela pour une grande pression de 100 GPa. Par conséquent le matériau Cr_2C se comporte de la même manière que phase MAX Cr_2AlC (les deux sont plus résistif au changement de volume que changement de forme) mais avec des valeurs plus élevés.

3.5.4 Propriétés optiques

3.5.4.1 Propriétés optiques à pression nulle

3.5.4.1.1 Fonction diélectrique

Selon la figure 3.38, la partie réelle de la fonction diélectrique, $\varepsilon_1(\omega)$, présente un seul pic principal situé autour de 5,26 eV. Le spectre apparaît globalement plus lisse que celui de la phase MAX Cr_2AlC, pour laquelle trois pics marqués sont observés aux environs de 1,1 eV, 2,1 eV et 3,1 eV. Cette simplification du spectre peut être attribuée à l'élimination de l'aluminium, qui réduit le nombre de transitions électroniques possibles et conduit à une structure électronique moins complexe.

Par ailleurs, des valeurs négatives de $\varepsilon_1(\omega)$ sont observées dans la région des basses énergies pour les deux matériaux. Ce comportement est caractéristique des matériaux métalliques et traduit la présence d'électrons libres, confirmant ainsi le caractère conducteur de Cr_2C et de Cr_2AlC.

Concernant la partie imaginaire de la fonction diélectrique, $\varepsilon_2(\omega)$, celle-ci diminue progressivement lorsque l'énergie augmente et devient pratiquement nulle aux alentours de 25 eV. Cette évolution indique une forte réduction du nombre de transitions électroniques interbandes autorisées dans cette région énergétique. Elle traduit également une faible absorption optique à haute énergie et l'apparition d'une zone transparence, un comportement similaire à celui observé pour la phase MAX Cr_2AlC.

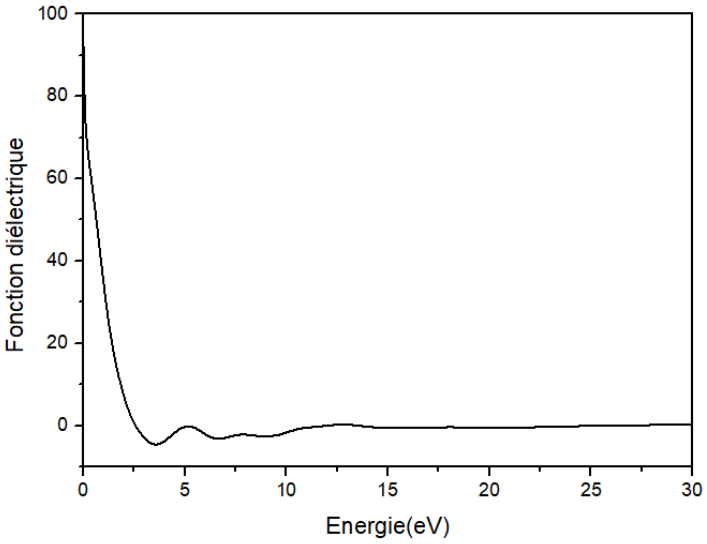


FIGURE 3.38 – Fonction diélectrique réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de Cr_2C à 0 GPa.

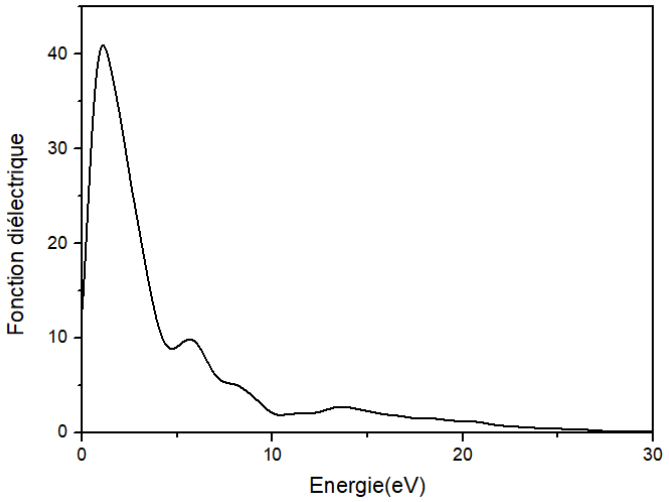


FIGURE 3.39 – Fonction diélectrique imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de Cr_2C à 0 GPa.

3.5.4.1.2 Absorption

Le spectre d'absorption du MXène Cr_2C présente une allure similaire à celle de la phase MAX Cr_2AlC. Dans les deux cas, le coefficient d'absorption possède des valeurs non nulles dès les faibles énergies, ce qui constitue une signature caractéristique du comportement métallique de ces matériaux et confirme la présence d'électrons.

Toutefois, des différences apparaissent dans la position et l'intensité des principaux pics d'absorption. Pour la phase MAX Cr_2AlC, l'absorption atteint son maximum aux environs de 6,8 eV, tandis que pour le MXène Cr_2C, le pic principal est déplacé vers les hautes énergies et apparaît autour de 22,9 eV. Ce décalage traduit une modification de la structure électronique

induite par l'élimination de l'aluminium, qui affecte les transitions électroniques responsables de l'absorption optique.

Par ailleurs, les valeurs du coefficient d'absorption sont plus élevées pour Cr_2AlC que pour Cr_2C. Cette différence peut être attribuée à la présence des états électroniques supplémentaires associés à l'aluminium dans la phase MAX, qui augmentent la probabilité des transitions optiques. Ainsi, bien que les deux matériaux conservent un caractère métallique similaire, le Cr_2AlC présente probablement une réponse optique plus intense que celle du MXène Cr_2C.

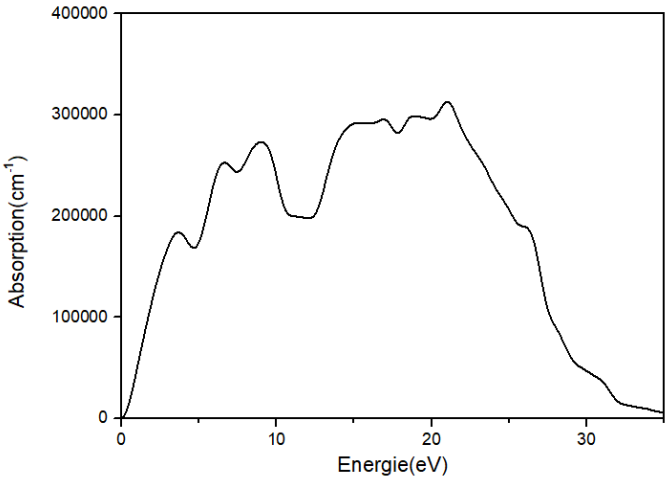


FIGURE 3.40 – Coefficient d'absorption de Cr_2C à 0 GPa.

3.5.4.1.3 Indice de réfraction

La figure 3.41 présente l'évolution de l'indice de réfraction (n) et du coefficient d'extinction (k) en fonction de l'énergie pour Cr_2C. À basse énergie, l'indice de réfraction du Cr_2C atteint une valeur statique élevée ($n(0) = 8{,}8$), supérieure à celle de Cr_2AlC ($n(0) = 7{,}85$), puis diminue progressivement avec l'augmentation de l'énergie selon une tendance similaire pour les deux matériaux.

Le coefficient d'extinction (k), lié à l'atténuation du rayonnement électromagnétique dans le matériau, devient significatif dès les faibles énergies. Son maximum est observé autour de 2,28 eV pour Cr_2C, alors qu'il apparaît à une énergie plus élevée, voisine de 6,4 eV, pour Cr_2AlC. Ce décalage reflète des différences dans les transitions électroniques responsables de l'absorption optique entre les deux composés.

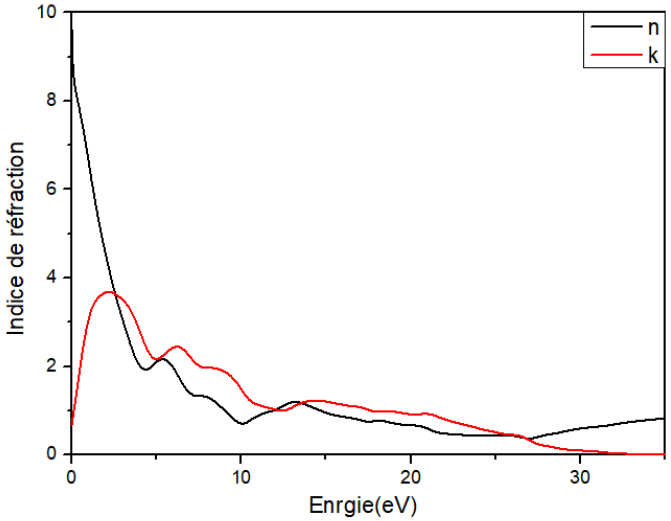


FIGURE 3.41 – Indice de réfraction de Cr_2C à 0 GPa.

3.5.4.2 Effet de la pression sur les propriétés optiques

La comparaison de la partie réelle de la fonction diélectrique, $\varepsilon_1(\omega)$, calculée à 0 et 50 GPa pour le MXène Cr_2C montre une influence relativement faible de la pression sur sa réponse diélectrique. En particulier, la valeur statique $\varepsilon_1(0)$ diminue légèrement, passant d'environ 91 à pression ambiante à 86 sous 50 GPa (figures 3.38 3.42). Cette faible variation suggère que la polarisabilité électronique du Cr_2C demeure globalement stable sous compression. Ce comportement peut être attribué à la forte rigidité des feuillets $Cr-C$, assurée par les liaisons covalentes $Cr-C$, qui limitent les modifications de la structure électronique sous l'effet de la pression.

À l'inverse, la phase MAX Cr_2AlC présente une sensibilité beaucoup plus marquée à la compression. La valeur de $\varepsilon_1(0)$ augmente fortement, passant d'environ 50 à plus de 180 entre 0 et 50 GPa. Cette augmentation traduit une augmentation importante de la polarisabilité électronique sous pression, favorisée par la présence des couches d'aluminium et par les espaces interlamellaires plus importants de la structure MAX. La compression réduit ces espaces et renforce le recouvrement des orbitales électroniques, ce qui amplifie la réponse diélectrique du matériau.

Une tendance similaire est observée pour les propriétés optiques associées, notamment le coefficient d'absorption (figure 3.21) et l'indice de réfraction (figure 3.45). Contrairement à Cr_2AlC, le MXène Cr_2C ne présente que de faibles variations de ces grandeurs entre 0 et 50 GPa, ce qui confirme la stabilité de sa structure électronique et de sa réponse optique sous compression.

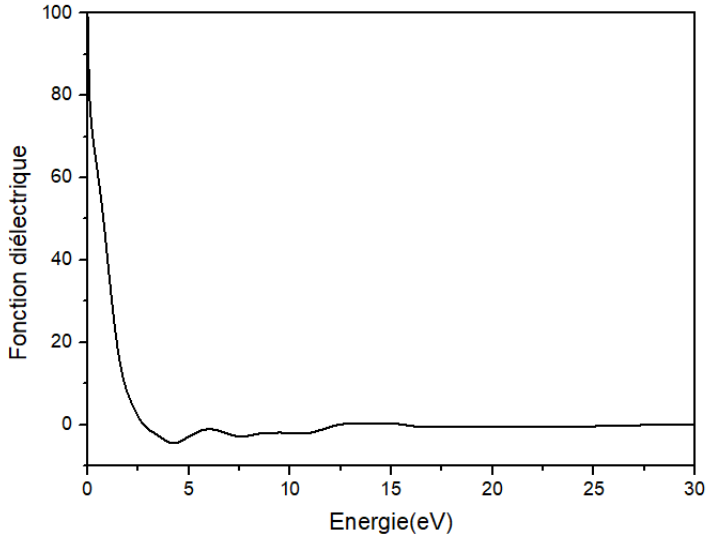


FIGURE 3.42 – Fonction diélectrique réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de Cr_2C à 50 GPa.

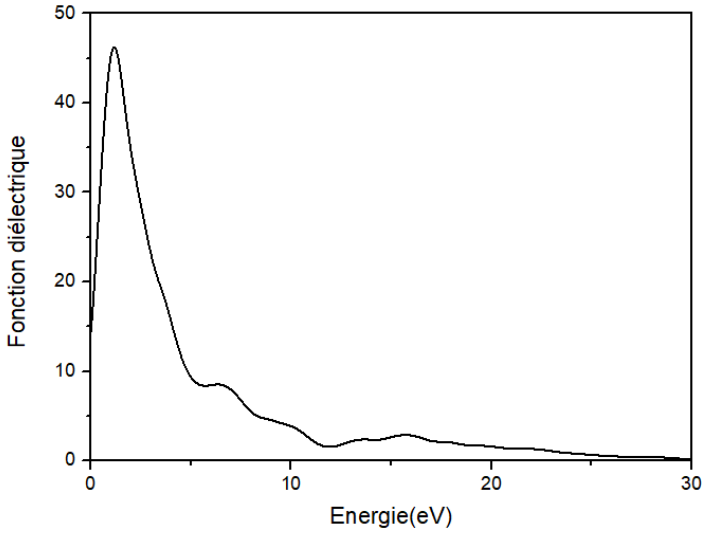


FIGURE 3.43 – Fonction diélectrique imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de Cr_2C à 50 GPa.

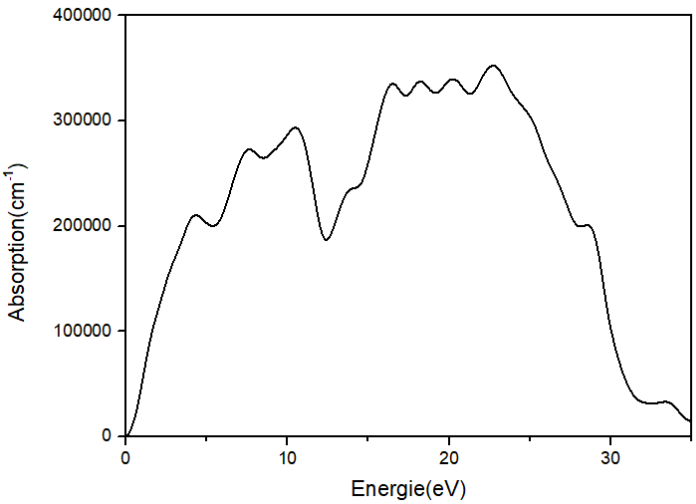


FIGURE 3.44 – Coefficient d'absorption de Cr_2C à 50 GPa.

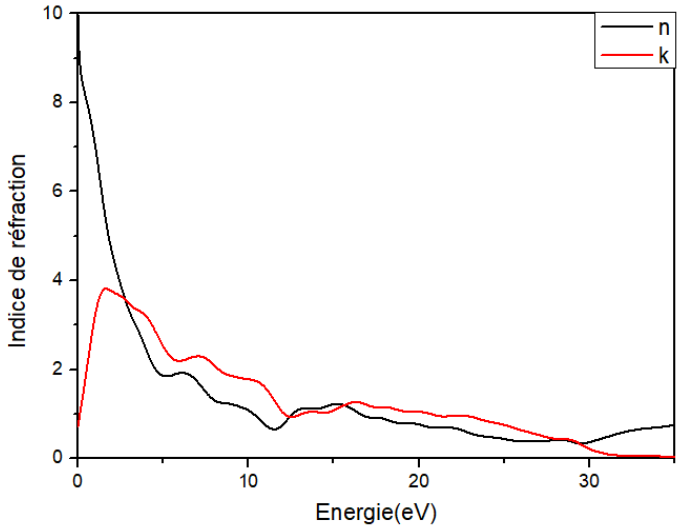


FIGURE 3.45 – Indice de réfraction de Cr_2C à 50 GPa.

Conclusion générale

Ce travail a été consacré à l'étude théorique des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de la phase MAX Cr_2AlC (carbure de chrome et d'aluminium) et de son MXène dérivé Cr_2C (le carbure de chrome), à l'aide de calculs ab initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) périodique. Cette étude visait en plus, à mettre en évidence les modifications induites par l'élimination de l'aluminium lors de la transformation de la phase MAX en MXène, ainsi qu'à évaluer les performances et le domaine d'application de ces deux matériaux dans différents domaines technologiques.

Les calculs ont été réalisés à l'aide du code CASTEP, en employant la méthode des ondes planes (PW) associée à l'approche des pseudopotentiels (PP). Les effets d'échange et de corrélation ont été décrits dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE).

Les propriétés structurales calculées présentent une bonne concordance avec les données expérimentales disponibles, confirmant la stabilité de ces deux matériaux. Ces résultats sont confirmés par les simulations DRX, dont les pics calculés sont en bon accord avec les données expérimentales rapportées pour le Cr_2AlC et le Cr2C dans la littérature. Cependant, la comparaison des longueurs de liaison calculées pour Cr_2C et pour la phase MAX Cr_2AlC montre une légère contraction des distances interatomiques après élimination de l'aluminium.

L'analyse des propriétés électroniques montre que les deux composés présentent un comportement métallique, caractérisé par la présence d'états électroniques traversant le niveau de Fermi. Dans les deux cas, les états $3d$ du chrome dominent la région voisine du niveau de Fermi et sont principalement responsables de la conduction électrique. Une forte hybridation entre les orbitales $3d$ du chrome et $2p$ du carbone est observée dans la bande de valence, témoignant de l'existence de liaisons $Cr-C$ robustes. Comparativement au MXène Cr_2C, la phase MAX Cr_2AlC présente une densité d'états plus élevée et des bandes électroniques plus dispersives en raison de la contribution supplémentaire des orbitales de l'aluminium.

L'étude des propriétés élastiques démontre que le MXène Cr_2C est mécaniquement stable (satisfont l'ensemble des critères de stabilité) dans sa phase trigonale et présente une rigidité supérieure à celle de la phase MAX correspondante. Les valeurs plus élevées du module de Young, du module de compressibilité et du module de cisaillement indiquent une meilleure résistance aux déformations mécaniques et à la compression. Ce renforcement mécanique est principalement attribué à la disparition des couches d'aluminium et au rôle dominant des

liaisons covalentes $Cr - C$, qui conduisent à une structure plus compacte et plus résistante. Toutefois, la diminution du rapport de Pugh suggère que le MXène présente un caractère légèrement plus fragile que son précurseur Cr_2AlC.

Enfin, l'étude des propriétés optiques montre une réponse optique significative pour les deux matériaux. Les résultats obtenus confirment leur caractère métallique et montrent que la pression influence de manière remarquable les propriétés optiques de Cr_2AlC, en particulier à travers le déplacement des pics d'absorption vers les hautes énergies (blue shift).

En revanche, le MXène Cr_2C présente de faibles variations de ces propriétés optique entre 0 et 50 GPa, ce qui traduit la stabilité de sa structure sous l'effet de la compression.

Dans l'ensemble, les résultats obtenus montrent que le MXène Cr_2C conserve les propriétés électroniques de la phase MAX Cr_2AlC tout en présentant une rigidité mécanique meilleure favorable à de nombreuses applications. Ces caractéristiques font de ce matériau un candidat prometteur pour les domaines de l'électronique, du stockage de l'énergie, des capteurs et des matériaux composites avancés.

Bibliographie

[1] W Jeitschko, HT Nowotny, and F Benesovsky. Carbides of formula t2mc. *Journal of the Less Common Metals*, 7(2) :133–138, 1964.

[2] Michel W Barsoum and Tamer El-Raghy. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic : Ti3sic2. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(7) :1953–1956, 1996.

[3] Md Shahinoor Alam, Mohammad Asaduzzaman Chowdhury, Tasmina Khandaker, Muhammad Sarwar Hossain, Md Saiful Islam, Md Moynul Islam, and Md Kamrul Hasan. Advancements in max phase materials : structure, properties, and novel applications. *RSC advances*, 14(37) :26995–27041, 2024.

[4] Yu Zheng, Huaqiang Xiao, Mengya Chu, Lindan Zhu, Rui Guan, Tianjiao Fu, Zhengwen Zhang, Taiqian Mo, Bo Lin, Xuejian Wang, et al. Empowering max phases : A review on microstructure-property regulation and service behavior of high-energy beam processing from coatings to bulk materials. *Ceramics International*, 51(29) :61385–61413, 2025.

[5] Yulin Wei, Junxiong Liu, Chenhao Yang, and Min Liu. Recent advances in irradiation of max/mab phases for nuclear energy systems. *Extreme Materials*, 1(4) :1–26, 2025.

[6] Sanjeev K Bhardwaj, Harpreet Singh, Madhu Khatri, Ki-Hyun Kim, and Neha Bhardwaj. Advances in mxenes-based optical biosensors : A review. *Biosensors and Bioelectronics*, 202 :113995, 2022.

[7] Michael Naguib, Olha Mashtalir, Joshua Carle, Volker Presser, Jun Lu, Lars Hultman, Yury Gogotsi, and Michel W Barsoum. Two-dimensional transition metal carbides. *ACS nano*, 6(2) :1322–1331, 2012.

[8] Babak Anasori, Maria R Lukatskaya, and Yury Gogotsi. 2d metal carbides and nitrides (mxenes) for energy storage. *Nature Reviews Materials*, 2(2) :16098, 2017.

[9] Kishor Kumar Sadasivuni, Kalim Deshmukh, S. K. Khadheer Pasha, and Tomáš Kovářík, editors. *MXenes and Their Composites : Synthesis, Properties and Potential Applications*. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2021.

[10] Areen Sherryna and Muhammad Tahir. Role of ti3c2 mxene as prominent schottky barriers in driving hydrogen production through photoinduced water splitting : a comprehensive review. *ACS Applied Energy Materials*, 4(11) :11982–12006, 2021.

[11] Ajith Mohan Arjun, Menon Ankitha, Manjusha Mathew, Sanjiv Sharma, and P. Abdul Rasheed. Recent advances in mxene-based self-powered electrochemical sensors. *Journal of Materials Chemistry A*, 14(3) :1450–1467, 2026.

[12] American Chemical Society. *Age of MXenes, Volume 2. Applications in Diagnostics, Therapeutics, and Environmental Remediation*. ACS Publications, 2023.

[13] Von Hans Nowotny. Strukturchemie einiger verbindungen der &quot ;ubergangsmetalle mit den elementen c, si, ge, sn. *Progress in Solid State Chemistry*, 5 :27–70, 1971.

[14] MW Barsoum, L Farber, and T El-Raghy. Dislocations, kink bands, and room-temperature plasticity of ti3sic2. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30(7) :1727–1738, 1999.

[15] SB Li, WB Yu, HX Zhai, GM Song, WG Sloof, and S Van der Zwaag. Mechanical properties of low temperature synthesized dense and fine-grained cr2alc ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(1-2) :217–224, 2011.

[16] Li-Ou Xiao, Shi-Bo Li, Guiming Song, and Willem G Sloof. Synthesis and thermal stability of cr2alc. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(8) :1497–1502, 2011.

[17] Jesús Gonzalez-Julian, Javier Llorente, M Bram, Manuel Belmonte, and Olivier Guillon. Novel cr2alc max-phase/sic fiber composites : Synthesis, processing and tribological response. *Journal of the European Ceramic Society*, 37(2) :467–475, 2017.

[18] Xiaoming Duan, Lu Shen, Dechang Jia, Yu Zhou, Sybrand van der Zwaag, and Willem G Sloof. Synthesis of high-purity, isotropic or textured cr2alc bulk ceramics by spark plasma sintering of pressure-less sintered powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(5) :1393–1400, 2015.

[19] Michel W Barsoum. The mn+ 1axn phases : A new class of solids : Thermodynamically stable nanolaminates. *Progress in solid state chemistry*, 28(1-4) :201–281, 2000.

[20] Miladin Radovic and Michel W Barsoum. Max phases : bridging the gap between metals and ceramics. *American Ceramics Society Bulletin*, 92(3) :20–27, 2013.

[21] Muhammad Shahbaz, Nadeem Sabir, Nasir Amin, Zobia Zulfiqar, and Muhammad Zahid. Synthesis and characterization of chromium aluminum carbide max phases (crxalcx-1) for potential biomedical applications. *Frontiers in Chemistry*, 12 :1413253, 2024.

[22] Elise Hugon. *Synthèse frittage et étude du comportement mécanique endommageable de phases MAX-Ablation vers la formation de phases MXenes*. PhD thesis, Université de Limoges, 2022.

[23] Maxim Sokol, Varun Natu, Sankalp Kota, and Michel W Barsoum. On the chemical diversity of the max phases. *Trends in Chemistry*, 1(2) :210–223, 2019.

[24] Wubian Tian, Peiling Wang, Guojun Zhang, Yanmei Kan, Yongxiang Li, and Dongsheng Yan. Synthesis and thermal and electrical properties of bulk cr2alc. *Scripta Materialia*, 54(5) :841–846, 2006.

[25] Michel W Barsoum and Miladin Radovic. Elastic and mechanical properties of the max phases. *Annual review of materials research*, 41(1) :195–227, 2011.

[26] Michael Naguib, Murat Kurtoglu, Volker Presser, Jun Lu, Junjie Niu, Min Heon, Lars Hultman, Yury Gogotsi, and Michel W Barsoum. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of ti3alc2. In *MXenes*, pages 15–29. Jenny Stanford Publishing, 2023.

[27] Sodiq Abiodun Kareem, Makinde Akindeji Ibrahim, Justus Uchenna Anaele, Olajesu Favor Olanrewaju, Emmanuel Omosegunfunmi Aikulola, and Michael Oluwatosin Bodunrin. Recent advances in machine learning applications for mxene materials : Design, synthesis, characterization, and commercialization for energy and environmental applications. *Next Materials*, 8 :100864, 2025.

[28] Nan Li, Yisen Wang, Yang Li, Chenchu Zhang, and Guangyou Fang. Recent advances in photothermal therapy at near-infrared-ii based on 2d mxenes. *Small*, 20(6) :2305645, 2024.

[29] Lola Loupias, Mohamed Benchakar, and Stéphane Célérier. Le mxène : un mille-feuille aux multiples talents. *Microscoop : Un regard sur les laboratoires en Centre Limousin Poitou-Charentes (CNRS)*, 80 :18–19, 2019.

[30] Yury Gogotsi and Babak Anasori. The rise of mxenes. *ACS Nano*, 14(9) :11376–11384, 2020.

[31] Jingcheng Yu, Zijun Chen, Tao Li, Tianli Feng, Jiacheng Huang, Yizhou Liu, Zheng Ni, Li Yu, and Wenchao Qiao. Nonlinear optical modulation characteristics of mxene cr2c for 2 μm pulsed lasers. *Nanomaterials*, 13(13) :1965, 2023.

[32] Otitoaleke Akinola, Isha Chakraborty, Hugo Celio, Deji Akinwande, and Jean Anne C Incorvia. Synthesis and characterization of cr2c mxenes. *Journal of Materials Research*, 36(10) :1980–1989, 2021.

[33] Zipeng Li, Qinghua Li, Junda You, Fuguo Li, Guo Yu, Wen Zhang, and Zikun Liang. Preparation of aluminum matrix composites reinforced with hybrid max–mxene particles for enhancing mechanical properties and tribological performance. *Journal of Composites Science*, 9(10) :552, 2025.

[34] Mannir Ibrahim Tarno, Azmah Hanim Mohamed Ariff, Suraya Mohd Tahir, and Che Nor Aiza Jaafar. Mxene as a microstructural modifier in solar thermal absorber : A review. *Pertanika Journal of Science & Technology*, 33(4), 2025.

[35] Yurui Liu, Yue Wu, and Xinwei Wang. Thermal transports in the mxenes family : Opportunities and challenges. *Nano Research*, 17(8) :7700–7716, 2024.

[36] Michael Naguib, Vadym N Mochalin, Michel W Barsoum, and Yury Gogotsi. 25th anniversary article : Mxenes : a new family of two-dimensional materials. *Advanced Materials*, 26(7) :992–1005, 2014.

[37] Kanit Hantanasirisakul and Yury Gogotsi. Electronic and optical properties of 2d transition metal carbides and nitrides (mxenes). *Advanced Materials*, 30(52) :1804779, 2018.

[38] Babak Anasori and Yury Gogotsi. Mxenes : trends, growth, and future directions. *Graphene and 2D Materials*, 7(3) :75–79, 2022.

[39] Nour Elhouda Zeggar and Chahra Boubrek. L'équation de schrödinger en mécanique quantique. Mémoire de master, Centre Universitaire Abdelhafid Boussouf de Mila, Mila, Algérie, 2020.

[40] Max Born and Robert Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, 389(20) :457–484, 1927.

[41] Llewellyn H Thomas. The calculation of atomic fields. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, volume 23, pages 542–548. Cambridge University Press, 1927.

[42] Enrico Fermi. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für Physik*, 48(1–2) :73–79, 1928.

[43] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B) :B864, 1964.

[44] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A) :A1133, 1965.

[45] Lu Jeu Sham and Walter Kohn. One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas. *Physical Review*, 145(2) :561, 1966.

[46] Ouassila Athmania. Etude des propriétés structurales, elastiques, electronique et thermodynamiques de composé solide SrTiO3. Mémoire de Master 2, Université 8 mai 1945 Guelma, Guelma, Algérie, juin 2024.

[47] Robert G Parr and Weitao Yang. *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, 1989.

[48] Richard M Martin. *Electronic structure : basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2020.

[49] David M Ceperley and Berni J Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, 45(7) :566, 1980.

[50] John P Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical review B*, 23(10) :5048, 1981.

[51] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18) :3865, 1996.

[52] John P Perdew. Generalized gradient approximations for exchange and correlation : A look backward and forward. *Physica B : Condensed Matter*, 172(1-2) :1–6, 1991.

[53] John P Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical review B*, 45(23) :13244, 1992.

[54] Felix Bloch. Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. *Zeitschrift für physik*, 52(7) :555–600, 1929.

[55] Jisoon Ihm, Alex Zunger, and Marvin L Cohen. Momentum-space formalism for the total energy of solids. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 12(21) :4409–4422, 1979.

[56] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical review B*, 41(11) :7892, 1990.

[57] MS Blanter, VV Dmitriev, and Andrei V Ruban. Ab initio based oo investigation and the snoek relaxation in nb-o. *Solid State Phenomena*, 184 :63–68, 2012.

[58] Georg Kresse and Daniel Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical review b*, 59(3) :1758, 1999.

[59] Stewart J Clark, Matthew D Segall, Chris J Pickard, Phil J Hasnip, Matt J Probert, Keith Refson, and Mike C Payne. First principles methods using castep. *Zeitschrift für kristallographie*, pages 567–570, 2005.

[60] John Frederick Nye. *Physical properties of crystals : their representation by tensors and matrices*. Oxford university press, 1985.

[61] Michael F Ashby, David Rayner Hunkin Jones, and Yves Bréchet. *Matériaux : Propriétés et applications*. Dunod, 1996.

[62] A Tallaire, J Barjon, O Brinza, J Achard, F Silva, V Mille, R Issaoui, A Tardieu, and A Gicquel. Dislocations and impurities introduced from etch-pits at the epitaxial growth resumption of diamond. *Diamond and Related Materials*, 20(7) :875–881, 2011.

[63] T. Ouisse, D. Chaussende, and L. Auvray. Biréfringence induite par microtube dans du carbure de silicium 6h. *Journal of Applied Crystallography*, 43(1) :122–133, 2010.

[64] Meriem Benaissa, Yasmine Slimani, and Hanane Lachenani. *Étude de l'influence de la structure du silicium poreux sur ses propriétés optoélectroniques*. Thèse de doctorat, Université M'Hamed Bougara de Boumerdès, Boumerdès, Algérie, 2021.

[65] Thomas H Fischer and Jan Almlof. General methods for geometry and wave function optimization. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(24) :9768–9774, 1992.

[66] Hiba Bourega and Mohamed Krea. Etude des propriétés structurales et élastiques du matériau phase max cr2alc. Mémoire de master, Université de Médéa, Médéa, Algérie, 2021.

[67] Md Nurul Amin, Abdulla Al Faysal, Ahmed Azzouz-Rached, Faisal Islam Chowdhury, Jamal Uddin, Join Uddin, Jahidul Islam, Ali Reza Piyal, Anjan Kumar Chowdhury, and AKM Rahman. Dft insights into the structural, mechanical, electronic, optical, and thermal properties of cr2ac (a= si, al, ga, ge, and p) max phases carbides. *AIP Advances*, 14(12), 2024.

[68] JianRong Zhang, KeWei Tao, LiDong Ma, YangYang Yang, Lei Yang, and WenShan Duan. First principles study on structure and mechanical properties of cr2alc. *AIP Advances*, 12(5), 2022.

[69] G Hug, M Jaouen, and MW Barsoum. X-ray absorption spectroscopy, eels, and full-potential augmented plane wave study of the electronic structure of ti 2 al c, ti 2 al n, nb 2 al c, and (ti 0.5 nb 0.5) 2 al c. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 71(2) :024105, 2005.

[70] Khelifa Haddadi. *Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XNCa3*. PhD thesis, 2018.

[71] SF Pugh. Xcii. relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45(367) :823–843, 1954.

[72] Abdenour Djellal and Mohamed Krea. Etude de la transition phase max-mxene et son impact sur les propriétés structurales et mécaniques d'un matériau type cc. 2022.

[73] Mohammad Khazaei, Masao Arai, Taizo Sasaki, Chan-Yeup Chung, Natarajan S Venkataramanan, Mehdi Estili, Yoshio Sakka, and Yoshiyuki Kawazoe. Novel electronic and magnetic properties of two-dimensional transition metal carbides and nitrides. *Advanced Functional Materials*, 23(17) :2185–2192, 2013.

[74] Clio Azina, Justinas Palisaitis, Dimitri Bogdanovski, Tim Bartsch, Rajib Sahu, Christina Scheu, Per OÅ Persson, Per Eklund, and Jochen M Schneider. Formation of 3d cr 2 c through solid state reaction-mediated al extraction within cr 2 alc/cu thin films. *Nanoscale*, 17(9) :5447–5455, 2025.