

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ferhat Abbas-SETIF

MEMOIRE

Présenté à la Faculté des Sciences
Département de Physique

Pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option : Physique du Solide

Par

HADDADI Khelifa

THEME

**Etude des Propriétés Structurales et Elastiques des
Halogénures de Potassium : KF, KCl et KBr**

Soutenue Publiquement le : 30 / 06 / 2007

Devant la commission d'examen :

Dr. A. HACHEMI	Professeur	UFA. SETIF	Président
Dr. L. LOUAIL	Professeur	UFA. SETIF	Rapporteur
Dr. D. MAUCHE	M.C	UFA. SETIF	Examineur
Dr. A. ROUMILI	M.C	UFA. SETIF	Examineur

Remerciements

Je voudrais, en premier lieu, remercier mon encadreur le professeur Layachi LOUAIL du département de physique de l'Université de Sétif, sous la direction de qui j'ai eu la chance d'effectuer ce travail. Je le remercie pour la qualité de son encadrement. J'ai ici l'occasion de pouvoir lui exprimer toute ma gratitude et ma reconnaissance, pour m'avoir proposé ce sujet, pour m'avoir laissé une grande liberté et pour la confiance qu'il a placée en moi et me donnant la chance de travailler avec lui. Ses explications sont souvent éclairantes, et de par sa patience, sa gentillesse et son optimisme, il a joué un rôle crucial dans l'avancée de ce travail.

Je remercie Madame le professeur Amel HACHEMI d'avoir présidé ce jury ainsi que pour la bienveillance qu'elle a bien voulu me consacrer.

Je tiens à remercier également le docteur Djamel MAOUCHE, maître de conférences à l'Université de Sétif ainsi que le docteur Abdelkrim ROUMILI, maître de conférences à l'Université de Sétif, pour l'honneur qu'ils m'ont fait, tous les deux, en acceptant de juger ce travail et de participer au jury de mon mémoire.

Toute ma reconnaissance va aussi vers ma famille, en premier lieu mes chers parents dont le soutien a été essentiel tout au long de mes études, pour leurs aides et leurs encouragements de tous les jours, mes grands-parents, mes chers frères, Balkacem, Mounir et Nacer, mes petites soeurs, Dounia et Nacima.

Un merci tout particulier à tous mes amis : Amer, Youcef, Said, Mounir, Yahia, Nouri, Makhelouf, Youcef Benia, Abdelhamid, Abd essitir, Zakaria, Najim, Ayoub.....

Je tiens enfin à exprimer toute ma gratitude à mes chers enseignants durant tout mon parcours.

Table des matières

Liste des tableaux	iv
Liste des figures	v
Introduction	2
Chapitre I : Généralités sur les propriétés élastiques	5
I.1 Introduction.....	5
I.2 Notion de la contrainte.....	5
I.3 la déformation.....	9
I.4 Le comportement élastique linéaire et loi de Hooke.....	12
I.4.1 La loi de Hooke.....	13
I.4.2 Constantes élastiques C_{ij} et constantes de complaisances S_{ij}	14
I.4.2.1 Cas général: matériaux anisotropes.....	14
I.4.2.1.1 Cas particulier : matériaux à symétrie cubique.....	15
I.4.2.1.2 Signification physique des constants élastiques C_{11} , C_{12} , et C_{44}	16
I.4.2.2 Comportement élastique anisotrope : rapport de Zener.....	17
I.4.2.3 Comportement élastique d'un matériau isotrope.....	17
I.4.2.4 Interprétation physique des modules d'élasticité.....	19
I.4.2.4.1 Module d'Young et coefficient de Poisson.....	19
I.4.2.4.2 Module de cisaillement et module de compression	20
I.4.2.4.2.1 Module de cisaillement G	20
I.4.2.4.2.2 Module de compression B	21
I.4.3 Stabilité mécanique et relations de Cauchy.....	22
I.4.3.1 Relations de Cauchy.....	22
I.4.3.2 Stabilité mécanique.....	22
I.5 Relation entre l'élasticité linéaire et l'énergie de liaison interatomiques.....	23
Chapitre II : Généralité sur les halogénures alcalins	26
II.1 Les cristaux ioniques.....	26
II.2 Les halogénures alcalins.....	26
II.3 Quelques propriétés de base des halogénures alcalins.....	28
II.4 Le fluorure de potassium KF.....	29
II.5 Le Chlorure de potassium.....	29
II.5 le Bromure de potassium.....	30

TABLE DES MATIERES

Chapitre III : Travaux précédents sur les halogénures alcalins	33
III.1 Propriétés structurales et changement de phase.....	33
III.1.1 Etudes expérimentales.....	33
III.1.2 Etudes théoriques.....	34
III.2 Travaux effectués sur les propriétés élastiques des halogénures de potassium.....	36
III.2.1 Etudes expérimentales.....	36
III.2.2 Etudes théoriques.....	37
Chapitre IV : Résultats et discussions	40
IV.I Paramètres de calculs.....	40
IV.I.1 Formes cristallines des halogénures de potassium.....	40
IV.II Fluorure de potassium KF.....	41
IV.II.1 Propriétés structurales du KF.....	41
IV.II.1.1 Changement de phase.....	41
IV.II.1.2 Équation d'état.....	43
IV.II.2 Propriétés élastiques.....	44
IV.II.2.1 Calcul des constantes élastiques à 0 GPa.....	44
IV.II.2.2 Variation des propriétés élastiques en fonction de la pression.....	45
IV.II.2.3 Effet de la pression sur l'anisotropie pour le KF.....	48
IV.III Chlorure de potassium.....	50
IV.III.1 Propriétés structurales de chlorure de potassium.....	50
IV.III.1.1 Changement de phase.....	50
IV.III.1.2 Équation d'état.....	51
IV.III.2 Propriétés élastiques de chlorure de potassium KCl.....	52
IV.III.2.1 Calcul des constantes élastiques à 0 GPa.....	52
IV.III.2.2 Variation des propriétés élastiques en fonction de la pression.....	53
IV.III.2.3 Effet de la pression sur l'anisotropie pour le KCl.....	55
IV.IV Bromure de potassium KBr.....	57
IV.IV.1 Propriétés structurales de Bromure de potassium.....	57
IV.IV.1.1 Changement de phase.....	57
IV.IV.1.2 Équation d'état.....	58
IV.IV.2 Propriétés élastiques.....	59
IV.IV.2.1 Calcul des constantes élastiques à 0 GPa.....	59
IV.IV.2.2 Variation des propriétés élastiques du KBr en fonction de la pression.....	60
IV.IV.2.2.1 Les dérivées de pression des constants élastiques.....	60

TABLE DES MATIERES

IV.IV2.3 Variation de l'anisotropie élastique du KBr en fonction de la pression.....	62
IV.V Variation des propriétés élastiques en fonction de l'élément.....	64
IV.VI Variation des propriétés élastique avec la variation de la structure.....	66
IV.VII Stabilité mécanique et relations de Cauchy des halogénures de potassium.....	66
IV.VIII Conclusion.....	67
Conclusion.....	70
Bibliographie.....	71

Liste des tableaux

Tableau II.3.1: valeurs de gap de bande calculées et mesurées (entre parenthèse) en eV.....	28
Tableau II.3.2: quelque propriétés de base des halogénures de potassium KF, KCl et KBr.....	28
Tableau IV.II.1: Constantes élastiques du KF à 0 GPa en comparaison avec d'autres travaux.....	45
Tableau IV.II.2: les dérivées de pression des constantes élastiques du KF en phase B1 et B2.....	46
Tableau IV.III.1: propriétés élastiques du KCl en phase B1 à 0 GPa.....	52
Tableau IV.III.2: les dérivées de pression des propriétés élastiques pour KCl en phase B1 et B2.....	54
Tableau IV.IV.1: propriétés élastiques du KBr en phase B1 à 0 GPa.....	59
Tableau IV.IV.2: les dérivées de pression des constantes élastique pour le KBr.....	60

Liste des figures

Figure I.2.1: définition des contraintes de traction σ et de cisaillement τ	6
Figure I.2.2: les états de contraintes les plus courantes.....	7
Figure I.2.3: composantes du contrainte généralisé σ pour un système cubique.....	8
Figure I.3.1: définition des déformations de traction simple ε_l , volumique ε et de Cisaillement pure γ	11
Figure I.4.1: la courbe typique contrainte-déformation.....	12
Figure I.4.2: définition du module d'Young et rapport de Poisson.....	19
Figure I.4.3: définition du module de cisaillement G.....	21
Figure I.5.1: liaison interatomiques.....	23
Figure I.5.2: empilement d'atome et angle-liaison.....	23
Figure I.5.3: déformation d'un liaison interatomique sous contrainte appliquée.....	23
Figure IV.I.1: structure de chlorure de sodium NaCl	27
Figure IV.I.2: structure de chlorure de césium CsCl.....	27
Figure IV.II.1: l'enthalpie en fonction de la pression ; détermination de P_{tr} pour le KF.....	42
Figure IV.II.2: Représentation de la variation du volume en fonction de la pression hydrostatique pour le KF.....	43
Figure IV.II.3: variation des constantes élastiques en fonction de la pression pour KF.....	47
Figure IV.II.4: comparaison entre la variation des deux modules de cisaillement C_{44} et G en fonction de la pression pour le KF en phase B1 et en phase B2.....	49
Figure IV.II.5: Variation de l'anisotropie en fonction de la pression pour KF.....	49
Figure IV.III.1: l'évolution de l'enthalpie en fonction de la pression, détermination de P_{tr} pour le KCl.....	50
Figure IV.III.2: Représentation de la variation du volume relatif en fonction de pression hydrostatique pour le KCl.....	51
Figure IV.III.3: variation des constantes élastiques du KCl en fonction de la pression.....	54
Figure IV.III.4: comparaison entre la variation des deux modules de cisaillement C_{44} et G en fonction de la pression pour le KF en phase B1 et en phase B2	56
Figure IV.III.5: Variation de l'anisotropie en fonction de la pression pour KCl.....	56
Figure IV.IV.1 : l'évolution de l'enthalpie en fonction de la pression, Détermination de P_{tr} pour KBr.....	57
Figure IV.IV.2: Représentation de la variation du volume relatif en fonction de pression hydrostatique pour le KCl.....	58

LISTE DES FIGURES

Figure IV.IV.3: variation des constantes élastiques du KBr en fonction de la pression	61
Figure IV.IV.4: comparaison entre la variation des deux modules de cisaillement C_{44} et G en fonction de la pression pour le KBr en phase B1 et en phase B2.....	63
Figure IV.IV.5: variation de l'anisotropie du KBr en fonction de la pression.....	63
Figure IV.V.1: comparaison entre les propriétés élastiques de KF, KCl, et KBr en phase B1 à 0 GPa.....	65
Figure IV.V.2: comparaison entre les propriétés élastiques de KF, KCl, et KBr en phase B2 à 10 GPa.....	65

INTRODUCTION

L'utilisation de la pression comme paramètre dans l'étude des matériaux a été initié principalement par le professeur P.W. Bridgman, qui pour quarante années a étudié la plupart des éléments du tableau périodique et beaucoup d'autres matériaux en utilisant diverses techniques.

Par le début des années 50 les phénomènes à haute pression ont commencé à attirer l'attention de plusieurs chercheurs en matériaux.

La découverte de la diffraction par rayons X au début du XX^{ième} siècle et les progressions très rapides des techniques expérimentales ont facilité l'analyse des propriétés des matériaux cristallins dans des conditions extrêmes, à haute pression et à haute température.

Mais malgré tout ce progrès dans le domaine de l'expérimental, le domaine en pression et en température reste limité par le dispositif expérimental. Car le maniement expérimental des matériaux instables au contact de l'air comme les terres rares et spécifiquement les halogénures alcalins qui sont très sensibles au contact de l'air (affectés très rapidement par l'humidité) est délicat.

A partir de la "density fonctionnel theory" découverte par Hohenberg, Kohn et Sham en 1964, ont été développées des théories permettant une bonne description des phases solides et de leur structure électronique et d'atteindre des zones thermodynamiques inaccessibles à l'expérience. Il est devenu possible de pouvoir traiter n'importe quel élément. Ces différentes méthodes théoriques ont permis d'étudier et de classifier les structures et les transitions de phases induites sous pression des différents types des matériaux simples et complexes. Les méthodes de calcul théorique se séparent en deux branches : les méthodes "tous électrons" et les méthodes "pseudopotentiels". Les méthodes utilisant des pseudopotentiels autorisent des opérations autrement quasi-impossibles comme la relaxation globale des paramètres structuraux ou l'étude en pression et température de transition de phase par des techniques de dynamique moléculaire *ab initio*.

Les halogénures alcalins sont les solides ioniques les plus simples et les plus typiques. Jusqu'aujourd'hui, elles restent une source pour la recherche et pour de nouvelles découvertes possibles. C'est particulièrement vrai dans le domaine de la physique à haute pression où les nouvelles techniques ont ouvert l'accès aux pressions dans la gamme mégabar [1]. Les halogénures alcalins (alkali halides) ont été les systèmes modèles de choix pour la validation de nouvelles théories et des méthodes expérimentales. Leurs propriétés thermodynamiques, élastiques et structurales sont parmi les plus étudiées [2]. Ces matériaux sont formés de l'interaction de deux types d'ions opposés, un ion positif (métal alcalin) et un ion négatif

(halogène). Sous condition ambiantes, température et pression, excepté la famille de césium halides (CsCl, CsBr et CsI), elles se cristallisent toutes en phase B1 (structure de chlorure de sodium NaCl). Sous l'application d'une contrainte externe, pression, elles subissent une transition de phase vers la phase B2 (structure de chlorure de césium CsCl).

L'étude des transitions de phase sous condition extrême (pression et température) est un domaine très riche et fertile de la physique. La transition de phase B1-B2 est l'une des transitions de premier ordre qui résulte de changement dans le nombre de coordination de 6 à 8 [3].

Notre travail a pour objectif l'étude des comportements structural et élastique des trois composés de la famille halogénures de potassium (potassium halides) : fluorure de potassium KF, chlorure de potassium KCl, et bromure de potassium KBr, sous l'application d'une contrainte externe, pression hydrostatique.

Pour cela nous avons utilisé le code *CASTEP* (*Cambridge Serial Total Energy package*). Ce package est basé sur la "density fonctionnal theory" (*DFT*) utilise le formalisme pseudopotentiel+ondes planes (*PP+PW*). Nous avons choisi d'utiliser l'approximation à gradient généralisé avec les fonctionnelles d'échange et de corrélation de Perdew et Wang (*PW-91*).

Ce mémoire comporte quatre chapitres. Dans le premier chapitre nous rappelons brièvement quelques notions sur les propriétés élastiques, l'élasticité linéaire et la loi de Hooke. Dans Le deuxième chapitre nous citons les propriétés des halogénures alcalins et les applications des trois composés de la famille halogénures de potassium KF, KCl et KBr.

Le troisième chapitre est consacré aux travaux précédents expérimentaux et théoriques sur les halogénures alcalins et spécifiquement fluorure, chlorure et bromure de potassium.

Le quatrième chapitre présente nos résultats concernant l'étude des propriétés structurales, le changement de phase et les propriétés élastiques des halogénures de potassium KF, KCl et KBr sous pression sur un intervalle de 0 à 16 GPa pour KF et de 0 à 8 GPa pour KCl et KBr.

Enfin, nous concluons par les perspectives qui attendent l'étude de ce type de matériaux.

CHAPITRE I :

Généralités sur les propriétés élastiques

I.1 Introduction

Les propriétés mécaniques des matériaux solides ont une importance considérable en science fondamentale et en technologie. L'ingénieur en matériaux a besoin de connaître les caractéristiques mécaniques du matériau qu'il compte utiliser. Il doit notamment savoir à partir de quelle charge la structure qu'il calcule commence à se déformer de façon irréversible et à partir de quel chargement, il y a risque d'endommagement et de rupture, Pour cela il doit être obligé de faire différents essais sur le matériau qui entraîne de l'utiliser, notamment des essais de traction, de torsion et de compression.

La mesure des propriétés élastiques des matériaux solides rapporte l'information concernant les forces entre les atomes ou les ions comportant un solide, l'information qui est fondamentalement importante dans l'interprétation et la compréhension de la nature des liaisons dans l'état solide.

Dans l'état solide, les propriétés élastiques décrivent le comportement mécanique des matériaux. Le choix du matériau le plus approprié pour une application particulière exige une connaissance de ces propriétés mécaniques [4]. L'étude des propriétés élastiques est aussi importante en science de la terre et les propriétés sismiques des couches terrestres où la vitesse des ondes sismiques est liée aux propriétés élastiques des roches et des minéraux formant les couches terrestres [5].

Un matériau solide, sous l'effet d'une contrainte appliquée, peut subir soit une déformation élastique si la contrainte est faible, soit une déformation plastique lorsque la contrainte appliquée est importante.

La déformation élastique a trois caractéristiques principales. Elle est réversible (le matériau retourne à l'état initial lors de la suppression de la contrainte), elle est généralement infinitésimale et la contrainte appliquée et la déformation résultante sont linéairement proportionnelles.

I.2 Notion de la contrainte

On dit qu'un corps est en état de contrainte quand il est soumis à l'action de forces extérieures. L'intensité de la contrainte est la force appliquée par unité de surface soit :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (1.1)$$

C'est une contrainte de traction car elle est produite par une force qui agit perpendiculairement sur une surface. Si la force ne s'exerce pas suivant la normale à la

surface comme le montre la figure I.2.1, nous écrivons la force sous la forme de deux composantes ; parallèle et normale. La normale engendre une contrainte de traction sur le corps, son intensité est le rapport de la composante normale de la force à la surface. La composante parallèle de force, charge aussi le corps, mais en cisaillement. La contrainte de cisaillement, ou cession, noté τ , est parallèle à la direction de F_t est donnée par la relation :

$$\tau = \frac{F_t}{S} \quad (1.2)$$

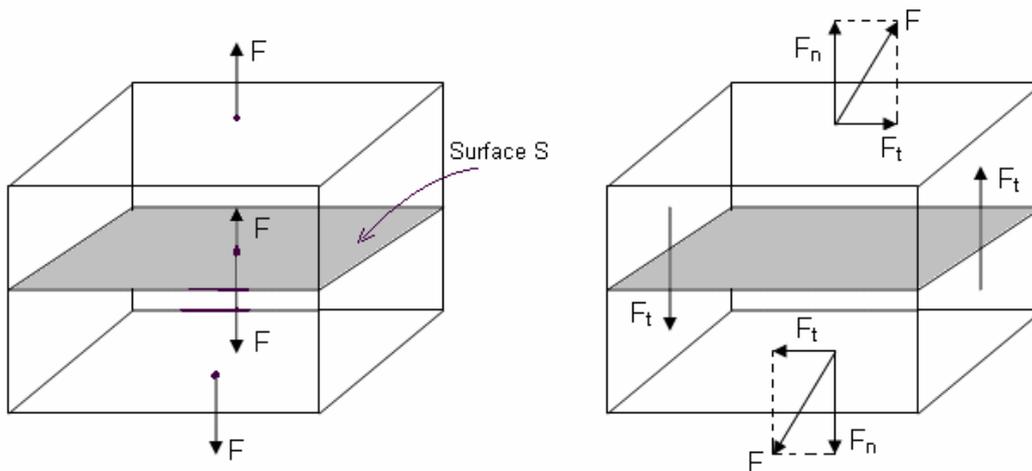


Figure I.2.1: définition des contraintes de traction σ et de cisaillement τ .

La dimension d'une contrainte est toujours le rapport d'une force par l'aire de la surface sur laquelle elle s'exerce (Nm^{-2} ou *Pascal*).

On peut présenter trois cas de contraintes, (figure I.2.2). La plus simple est la contrainte uni-axiale, traction ou compression simple (une barre ou une tige chargé par une contrainte suivant un seul axe). La force agit suivant une seule dimension.

La deuxième contrainte est la pression hydrostatique. Le solide est soumis à des compressions identiques sur toutes ses faces. Les contraintes sont positives lorsqu'elles tirent sur la surface (traction), et négatives s'elles compressent le cristal, (figure I.2.2.a).

Le troisième état de la contrainte est le cisaillement pur. La contrainte est appliquée suivant un angle donné sur le solide. Lorsque on essaie de tordre une plaque mince, ses éléments sont soumis à des contraintes de cisaillement pur comme il est montré dans la figure I.2.2.b.

La contrainte en un point donnée du corps est généralement représentée en considérant un cube entourant ce point et les forces appliquées aux faces du cube par le matériel environnant. Ces forces peuvent être décomposées en composantes parallèles et composantes perpendiculaire aux bords du cube et une fois divisées par l'aire d'une face, elles donnent les neuf composantes de contrainte montrées dans la figure I.2.3.

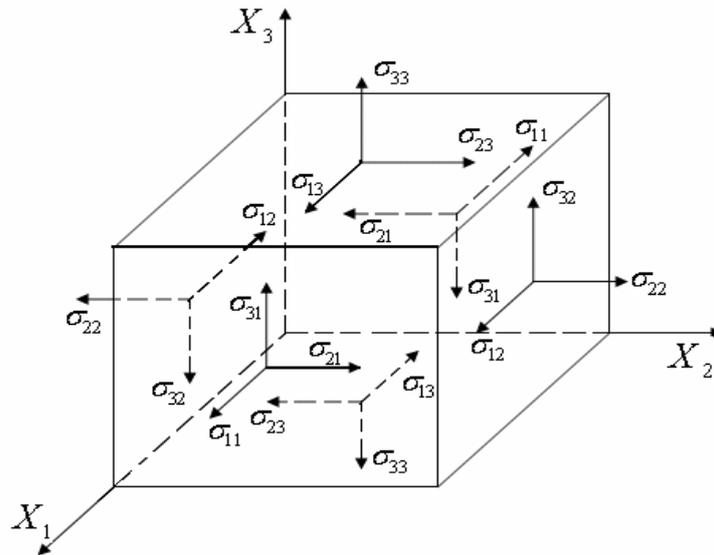


Figure I.2.3: composantes de contrainte généralisée σ pour un système cubique.

Dans le cas générale un contrainte σ_{ij} est présentée sous forme d'un tenseur d'ordre deux, de neuf composantes :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

Dans la notation σ_{ij} , l'indice i indique la direction de la force, et l'indice j indique la normale au plan sur lequel s'applique cette force. Par exemple la composante σ_{11} de la contrainte représente une force appliquée dans la direction 1 ($1 \equiv x$) sur une surface unitaire d'un plan dont la normale est dirigée suivant x . la composante σ_{12} de la contrainte représente une force appliquée dans la direction 1 sur une section plane d'aire unité normale à la direction 2 ($2 \equiv y$).

Le nombre de composantes indépendantes de la contrainte est réduit de 9 à 6 en appliquant à un cube élémentaire (figure I.2.3) car les contraintes de cisaillements exercent des couples opposés sur le cube pour empêcher la rotation du cube. Ces couples doivent

s'équilibrer et par conséquent $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$. Donc il y a trois composantes normales de contrainte (compression ou traction), le cas où $i = j$ (σ_{11} , σ_{22} , et σ_{33}), et trois composantes indépendantes de cisaillement (composantes tangentielles) le cas où $i \neq j$ ($\sigma_{12} = \sigma_{21}$, $\sigma_{13} = \sigma_{31}$ et $\sigma_{23} = \sigma_{32}$). Dans le cas d'une contrainte isotrope, compression hydrostatique, les composantes de cisaillements de la contrainte sont toutes nulles, et l'équation (1.3) se simplifie sous la forme matricielle suivante :

$$\sigma = \begin{pmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{pmatrix} \quad (1.4)$$

Où :

$$\begin{cases} \sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = -p \\ \sigma_{12} = \sigma_{21} = \sigma_{23} = \sigma_{32} = \sigma_{13} = \sigma_{31} = 0 \end{cases} \quad (1.5)$$

I.3 La déformation

Lorsque un matériau est soumis à une contrainte donnée, il se déforme d'une certaine manière. Cette déformation dépend du matériau et de l'intensité de la contrainte appliquée.

Une contrainte de traction simple produit des déformations de traction. Quand une barre de longueur L est soumise à une contrainte de traction, elle s'allonge de u dans la direction de la traction (déformation longitudinale ou latérale) (figure I.3.1.a). La déformation de traction simple est définie par :

$$\varepsilon_l = \frac{u}{L} \quad (1.6)$$

La section de la barre (ou du cube), sous contrainte, diminue et la déformation latérale est décrite par le coefficient de Poisson, ν , qui est l'opposé du rapport de la déformation latérale à la déformation longitudinale :

$$(\text{Déformation latérale}) = -\nu (\text{déformation longitudinale})$$

Un cisaillement provoque des déformations de cisaillement (ou distorsion : changement de forme). Si le cube est cisailé latéralement sur une longueur w , (figure I.3.1.b), la déformation de cisaillement est définie par la relation suivante :

$$\gamma = \frac{w}{L} = \tan \theta \quad (1.7)$$

Où θ est l'angle de cisaillement. Les déformations élastiques sont généralement très petits (infinitésimale), $\tan \theta \approx \theta$, nous pouvons alors écrire :

$$\gamma = \theta \quad (1.8)$$

Un troisième cas de déformation est produit par la pression hydrostatique : un changement de volume (dilatation ou compression), (figure I.3.1.c). La déformation volumique est donnée par la relation :

$$\varepsilon = \frac{\Delta V}{V} \quad (1.9)$$

V : est Le volume initial du cube et ΔV : sa variation

ε : est la déformation volumique ($\varepsilon = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$). Où, ε_{xx} , ε_{yy} , et ε_{zz} , sont respectivement les déformations suivant les axes xx , yy , et zz .

Comme la contrainte, La déformation est définit aussi par un tenseur d'ordre deux de neufs composantes :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (1.10)$$

Avec :

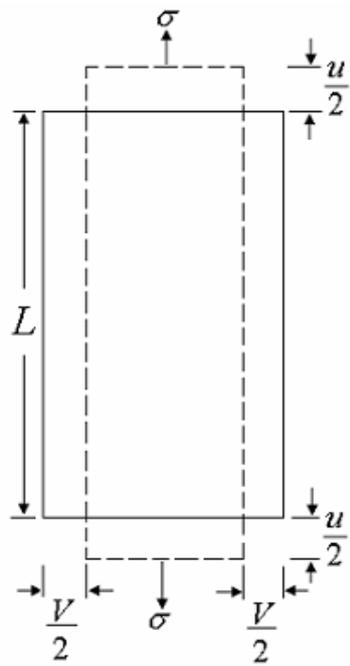
$$\begin{cases} \varepsilon_{11} = \frac{\partial u}{\partial x}, & \varepsilon_{22} = \frac{\partial v}{\partial y}, & \varepsilon_{33} = \frac{\partial w}{\partial z} \\ \varepsilon_{12} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right], & \varepsilon_{13} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right], & \varepsilon_{23} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right] \end{cases} \quad (1.11)$$

Où : u , v , et w , sont les déplacements suivant les directions X_1 , X_2 , et X_3 respectivement.

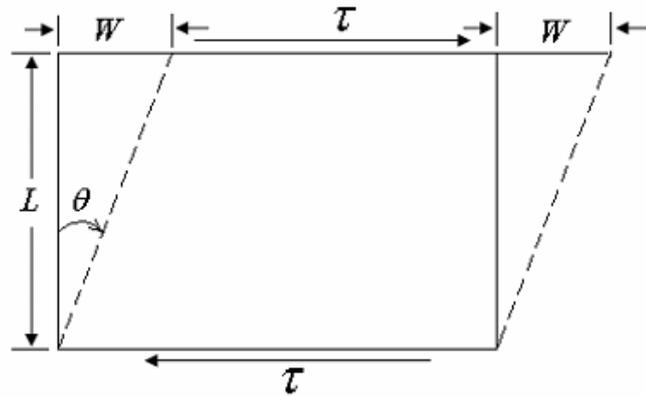
Le tenseur de déformation est symétrique $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ ce qui implique que le nombre de composantes de déformations est diminué de 9 à 6. ε_{11} , ε_{22} , et ε_{33} sont les déformations de dilatations (ou compression) et ε_{12} , ε_{13} , et ε_{23} sont les déformations de cisaillements.

Pour les déformations de cisaillement, on utilise également la notation γ :

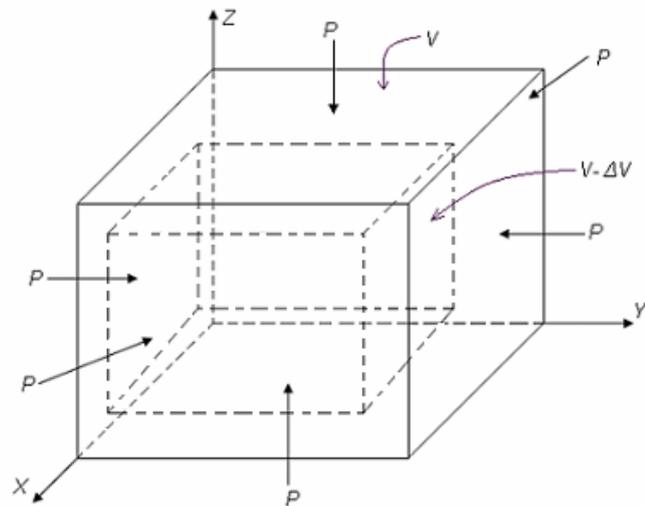
$$\gamma_{ij} = 2\varepsilon_{ij} \quad (1.12)$$



Déformation de traction pure
- a -



Déformation de cisaillement pure
- b -



Déformation volumique
- c -

Figure I.3.1: définition des déformations de traction simple ϵ_1 , volumique ϵ et de Cisaillement pure γ .

I.4 Le comportement élastique linéaire et loi de Hooke

La déformation d'un solide est dite élastique s'il reprend sa forme initiale lorsque cesse l'application de la force. Si la contrainte appliquée est inférieure à une valeur limite σ_L (*limite d'élasticité*), La déformation varie linéairement avec la contrainte.

Le comportement élastique linéaire est un cas très particulier de ce comportement général, il caractérise les matériaux présentant un diagramme contrainte-déformation linéaire (figure I.4.1).

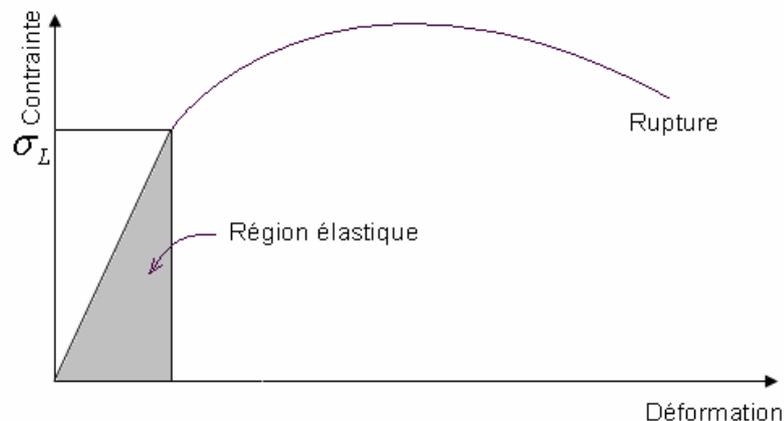


Figure I.4.1: la courbe typique contrainte-déformation

σ_L : est la valeur limite de la contrainte

La pente de la courbe contrainte-déformation dans la région élastique pour une traction ou compression, est appelée le module d'élasticité ou module de Young. La surface colorée est la densité d'énergie élastique (l'énergie emmagasinée dans une unité de volume).

L'origine de l'élasticité est double : une contribution provient de la variation de l'énergie interne associée à la déformation et une autre provient de la variation de l'entropie. Selon les matériaux, les deux contributions peuvent être différentes :

- le premier terme est très prépondérant pour les matériaux cristallins, pour lesquels de légères variations des distances interatomiques, associées à la déformation, entraînent des variations importantes de l'énergie de cohésion (terme d'énergie interne), alors que l'entropie n'est guère modifiée.

➤ Pour d'autres matériaux, au contraire, le second terme est prépondérant et est responsable d'une élasticité d'origine entropique -la haute élasticité dans le caoutchouc.

Le premier type du comportement élastique est étudié généralement dans le cadre de l'élasticité linéaire.

I.4.1 La loi de Hooke

R. Hooke a montré expérimentalement que dans la région élastique, pour des déformations infinitésimales, la déformation est linéairement proportionnelle à la contrainte appliquée.

Dans ce cas, chaque composante du tenseur des contraintes est fonction linéaire de toutes les composantes du tenseur des déformations. La loi linéaire de Hooke est définie par la relation :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (1.13)$$

Les indices i, j, k et l prennent les valeurs 1, 2 et 3, ($\equiv x, y,$ et z).

σ_{ij} et ε_{kl} sont respectivement les tenseurs de contrainte et de déformation.

La constante de proportionnalité C_{ijkl} est le tenseur de rigidité (tenseur des constants élastiques). On peut définir de façon réciproque le tenseur des déformabilités (tenseur de complaisance) S_{ijkl} par la relation suivante :

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (1.14)$$

D'où on peut écrire la loi de Hooke sous la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{11} = C_{1111}\varepsilon_{11} + C_{1112}\varepsilon_{12} + C_{1113}\varepsilon_{13} + C_{1121}\varepsilon_{21} + C_{1122}\varepsilon_{22} + C_{1123}\varepsilon_{23} + C_{1131}\varepsilon_{31} + C_{1132}\varepsilon_{32} + C_{1133}\varepsilon_{33} \\ \sigma_{12} = C_{1211}\varepsilon_{11} + C_{1212}\varepsilon_{12} + C_{1213}\varepsilon_{13} + C_{1221}\varepsilon_{21} + C_{1222}\varepsilon_{22} + C_{1223}\varepsilon_{23} + C_{1231}\varepsilon_{31} + C_{1232}\varepsilon_{32} + C_{1233}\varepsilon_{33} \\ \sigma_{13} = C_{1311}\varepsilon_{11} + C_{1312}\varepsilon_{12} + C_{1313}\varepsilon_{13} + C_{1321}\varepsilon_{21} + C_{1322}\varepsilon_{22} + C_{1323}\varepsilon_{23} + C_{1331}\varepsilon_{31} + C_{1332}\varepsilon_{32} + C_{1333}\varepsilon_{33} \\ \sigma_{21} = C_{2111}\varepsilon_{11} + C_{2112}\varepsilon_{12} + C_{2113}\varepsilon_{13} + C_{2121}\varepsilon_{21} + C_{2122}\varepsilon_{22} + C_{2123}\varepsilon_{23} + C_{2131}\varepsilon_{31} + C_{2132}\varepsilon_{32} + C_{2133}\varepsilon_{33} \\ \sigma_{22} = C_{2211}\varepsilon_{11} + C_{2212}\varepsilon_{12} + C_{2213}\varepsilon_{13} + C_{2221}\varepsilon_{21} + C_{2222}\varepsilon_{22} + C_{2223}\varepsilon_{23} + C_{2231}\varepsilon_{31} + C_{2232}\varepsilon_{32} + C_{2233}\varepsilon_{33} \\ \sigma_{23} = C_{2311}\varepsilon_{11} + C_{2312}\varepsilon_{12} + C_{2313}\varepsilon_{13} + C_{2321}\varepsilon_{21} + C_{2322}\varepsilon_{22} + C_{2323}\varepsilon_{23} + C_{2331}\varepsilon_{31} + C_{2332}\varepsilon_{32} + C_{2333}\varepsilon_{33} \\ \sigma_{31} = C_{3111}\varepsilon_{11} + C_{3112}\varepsilon_{12} + C_{3113}\varepsilon_{13} + C_{3121}\varepsilon_{21} + C_{3122}\varepsilon_{22} + C_{3123}\varepsilon_{23} + C_{3131}\varepsilon_{31} + C_{3132}\varepsilon_{32} + C_{3133}\varepsilon_{33} \\ \sigma_{32} = C_{3211}\varepsilon_{11} + C_{3212}\varepsilon_{12} + C_{3213}\varepsilon_{13} + C_{3221}\varepsilon_{21} + C_{3222}\varepsilon_{22} + C_{3223}\varepsilon_{23} + C_{3231}\varepsilon_{31} + C_{3232}\varepsilon_{32} + C_{3233}\varepsilon_{33} \\ \sigma_{33} = C_{3311}\varepsilon_{11} + C_{3312}\varepsilon_{12} + C_{3313}\varepsilon_{13} + C_{3321}\varepsilon_{21} + C_{3322}\varepsilon_{22} + C_{3323}\varepsilon_{23} + C_{3331}\varepsilon_{31} + C_{3332}\varepsilon_{32} + C_{3333}\varepsilon_{33} \end{array} \right. \quad (1.15)$$

I.4.2 Constantes élastiques C_{ij} et constantes de complaisances S_{ij}

Les constantes d'élasticité caractérisent la capacité d'un matériau de se déformer sous l'effet de petites forces. Elles ont les dimensions d'une pression, et sont décrites par un tenseur d'ordre quatre C_{ijkl} , reliant les tenseurs des contraintes σ_{ij} aux tenseurs des déformations ε_{kl} .

I.4.2.1 Cas général : matériaux anisotropes

Le tenseur de constantes élastiques C (où tenseur de constantes de complaisances S) comporte $3^4 = 81$ coefficients dont seulement 36 (matrice 6×6) sont indépendants compte tenu de la symétrie des matrices des coefficients des tenseurs de contraintes ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$) et de tenseur de déformations ($\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$). L'utilisation de la notation de *Voigt* facilite l'écriture matricielle des constantes élastiques. Elle remplacent les paires indices par une seule, tableau ci-dessus:

Tenseur (i, j)	11	22	33	12-21	13-31	23-32
Matrice (I)	1	2	3	6	5	4

Ainsi cette notation simplifie aussi l'écriture des tenseurs de contraintes et de déformations. Ils deviennent sous la forme matricielle suivante :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix} \tag{1.16}$$

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_6 & \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 & \varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \tag{1.17}$$

Généralement on note les contraintes de cisaillements et les déformations de cisaillements respectivement par τ_{ij} et γ_{ij} , et en posant : $\gamma_{12} = 2\varepsilon_{12}$; $\gamma_{23} = 2\varepsilon_{23}$; $\gamma_{13} = 2\varepsilon_{13}$

L'équation (1.15), devient sous la forme :

$$\begin{cases} \sigma_1 = C_{11}\varepsilon_1 + C_{12}\varepsilon_2 + C_{13}\varepsilon_3 + C_{14}\gamma_4 + C_{15}\gamma_5 + C_{16}\gamma_6 \\ \sigma_2 = C_{21}\varepsilon_1 + C_{22}\varepsilon_2 + C_{23}\varepsilon_3 + C_{24}\gamma_4 + C_{25}\gamma_5 + C_{26}\gamma_6 \\ \sigma_3 = C_{31}\varepsilon_1 + C_{32}\varepsilon_2 + C_{33}\varepsilon_3 + C_{34}\gamma_4 + C_{35}\gamma_5 + C_{36}\gamma_6 \\ \tau_4 = C_{41}\varepsilon_1 + C_{42}\varepsilon_2 + C_{43}\varepsilon_3 + C_{44}\gamma_4 + C_{45}\gamma_5 + C_{46}\gamma_6 \\ \tau_5 = C_{51}\varepsilon_1 + C_{52}\varepsilon_2 + C_{53}\varepsilon_3 + C_{54}\gamma_4 + C_{55}\gamma_5 + C_{56}\gamma_6 \\ \tau_6 = C_{61}\varepsilon_1 + C_{62}\varepsilon_2 + C_{63}\varepsilon_3 + C_{64}\gamma_4 + C_{65}\gamma_5 + C_{66}\gamma_6 \end{cases} \quad (1.18)$$

Les composantes de déformabilités (complaisances), S_{ij} sont définies à partir de la relation

(1.19) :

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = S_{11}\sigma_1 + S_{12}\sigma_2 + S_{13}\sigma_3 + S_{14}\tau_4 + S_{15}\tau_5 + S_{16}\tau_6 \\ \varepsilon_2 = S_{21}\sigma_1 + S_{22}\sigma_2 + S_{23}\sigma_3 + S_{24}\tau_4 + S_{25}\tau_5 + S_{26}\tau_6 \\ \varepsilon_3 = S_{31}\sigma_1 + S_{32}\sigma_2 + S_{33}\sigma_3 + S_{34}\tau_4 + S_{35}\tau_5 + S_{36}\tau_6 \\ \gamma_4 = S_{41}\sigma_1 + S_{42}\sigma_2 + S_{43}\sigma_3 + S_{44}\tau_4 + S_{45}\tau_5 + S_{46}\tau_6 \\ \gamma_5 = S_{51}\sigma_1 + S_{52}\sigma_2 + S_{53}\sigma_3 + S_{54}\tau_4 + S_{55}\tau_5 + S_{56}\tau_6 \\ \gamma_6 = S_{61}\sigma_1 + S_{62}\sigma_2 + S_{63}\sigma_3 + S_{64}\tau_4 + S_{65}\tau_5 + S_{66}\tau_6 \end{cases} \quad (1.19)$$

Les indices 1, 2, et 3, sont associés aux composantes normales des contraintes et de déformations. Les indices 4, 5, et 6 sont associés aux composantes de cisaillements de contraintes et de déformations.

Le nombre de composantes des constantes élastiques indépendantes peut être réduit de 36 à 21 à partir des considérations énergétiques ($C_{ij} = C_{ji}$). Cette valeur de 21 caractérise le comportement élastique linéaire des matériaux à structure triclinique et l'augmentation de la symétrie cristalline entraîne la diminution du nombre de constantes élastiques indépendantes, par exemple trois constantes pour un système cubique et cinq constantes pour un système hexagonal etc...

I.4.2.1.1 Cas particulier : matériaux à symétrie cubique

Les matériaux à symétrie cubiques, sont caractérisés par trois constantes élastiques indépendantes : C_{11} , C_{12} , et C_{44} . Car dans ce cas $C_{11} = C_{22} = C_{33}$, $C_{12} = C_{23} = C_{31}$, et $C_{44} = C_{55} = C_{66}$. Toutes les autres constantes sont nulles et la matrice des constantes élastiques se simplifie sous la forme suivante :

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (1.20)$$

Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , et C_{44} , sont données en fonction des constantes de complaisances par les relations :

$$\begin{cases} C_{11} = \frac{(S_{11} + S_{12})}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})} \\ C_{12} = \frac{-S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})} \\ C_{44} = \frac{1}{S_{44}} \end{cases} \quad (1.21)$$

Inversement S_{11} , S_{12} , et S_{44} sont définies en fonction de C_{11} , C_{12} , et C_{44} par les relations :

$$\begin{cases} S_{11} = \frac{(C_{11} + C_{12})}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \\ S_{12} = \frac{-C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \\ S_{44} = \frac{1}{C_{44}} \end{cases} \quad (1.22)$$

I.4.2.1.2 Signification physique des constantes élastiques C_{11} , C_{12} , et C_{44}

Les trois constantes élastiques C_{11} , C_{12} , et C_{44} ont des significations physiques différentes. La constante C_{11} est la mesure de la résistance à la déformation produite par une contrainte appliquée sur le plan (100) suivant la direction [100]. C_{44} représente la mesure de la résistance à la déformation dans le cas d'une contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (100) suivant les directions $\langle 010 \rangle$. Le coefficient C_{12} ne possèdent aucune interprétation physique simple. Cependant, les combinaisons linéaires de C_{12} avec C_{11} ont des significations physiques différentes. Les exemples de telles combinaisons linéaires sont :

$$(C_{11} + 2C_{12})/3 \text{ et } (C_{11} - C_{12})/2.$$

La première relation est le module de compression, défini comme le rapport de la pression hydrostatique au changement fractionnaire du volume produit par cette pression. La deuxième relation est la résistance à la déformation produite par une contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (110) suivant la direction $[1\bar{1}0]$.

I.4.2.2 Comportement élastique anisotrope : rapport de Zener

L'anisotropie traduit la dépendance des propriétés d'un matériau avec l'orientation de la mesure. Pour un cas d'un milieu anisotrope, 21 constantes élastiques indépendantes sont nécessaires pour caractériser son comportement élastique. Dû à la symétrie du système, ce nombre est réduit à trois pour un système cubique.

Dans le cas d'un milieu anisotrope on peut définir un autre module qui mesure l'anisotropie, c'est le facteur d'anisotropie A (ou le rapport de Zener Z). Pour un cristal cubique le facteur d'anisotropie est le rapport des deux modules de cisaillements C_{44} et G , et est donné par la relation :

$$Z = \frac{C_{44}}{G} = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (1.23)$$

Pour le cas où $Z = 1$, le système devient isotrope.

I.4.2.3 Comportement élastique d'un matériau isotrope

La loi de comportement la plus simple pour un solide élastique est naturellement celle de l'élasticité linéaire isotrope. Dans le cas des matériaux continus¹, homogènes² et isotropes³, il y a seulement deux constantes élastiques indépendantes, C_{11} et C_{12} , vu que $2C_{44} = (C_{11} - C_{12})$. Seuls deux coefficients sont alors nécessaires pour définir complètement le comportement élastique d'un matériau isotrope, λ et μ les coefficients de Lamé, ou bien E et ν le module de Young et le coefficient de Poisson. Le tenseur des constantes élastiques C_{ij} ne comporte alors que deux constantes indépendantes et s'écrit sous la forme suivante :

¹ Continuité : à chaque élément volumique dV on peut associer une masse dm non nulle, ce qui exclut les matériaux poreux.

² Homogénéité : la composition chimique est la même en tout point, ce qui exclut les matériaux multi phases.

³ Isotropie : à l'échelle macroscopique, les propriétés mécaniques ne dépendent pas de la direction d'observation.

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} \end{pmatrix} \quad (1.24)$$

Les constantes de Lamé sont définies par :

$$C_{11} = \lambda + 2\mu, \quad \lambda = C_{12}, \quad \text{et} \quad \mu = C_{44} = G = (C_{11} - C_{12})/2$$

La loi de Hooke s'écrit en fonction des coefficients de Lamé λ et μ sous la forme suivante :

$$\sigma_{ij} = \lambda \varepsilon_{kk} \delta_{ij} + 2\mu \varepsilon_{ij} \quad (1.25)$$

Inversement :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{ij} - \frac{\nu}{E} \sigma_{kk} \delta_{ij} \quad (1.26)$$

δ_{ij} : symbole de Kronecker : $\delta_{ij} = 1$ pour $i = j$ et $\delta_{ij} = 0$ pour $i \neq j$.

ε_{kk} : la déformation volumique est égale à ; $\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}$.

Où :

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu} \quad (1.27)$$

$$\nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \quad (1.28)$$

Dans la pratique, ce sont les modules d'Young et le coefficient de Poisson qui se déduisent expérimentalement pour un matériau homogène donné et on en déduit ensuite les constants de Lamé :

$$\lambda = \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \quad (1.29)$$

$$\mu = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (1.30)$$

I.4.2.4 Interprétation physique des modules d'élasticité

I.4.2.4.1 Module d'Young et coefficient de Poisson

Le module d'Young caractérise la résistance à la traction le long de l'axe d'une barre ou d'une tige mince. Lorsqu'un solide de longueur L est soumis à une sollicitation de traction pure F suivant l'axe Y (essai de traction uni-axiale), on observe une elongation de solide de ΔL , dans la direction de la sollicitation (figure I.4.3).

L_0 : La longueur initial.

L : La longueur final.

ΔL : Le changement de longueur.

$\frac{\Delta L}{L_0}$: La déformation longitudinal.

h_0 : La largeur initial.

h : La largeur final.

Δh : Le changement sur la largeur.

$\frac{\Delta h}{h_0}$: La déformation latérale.

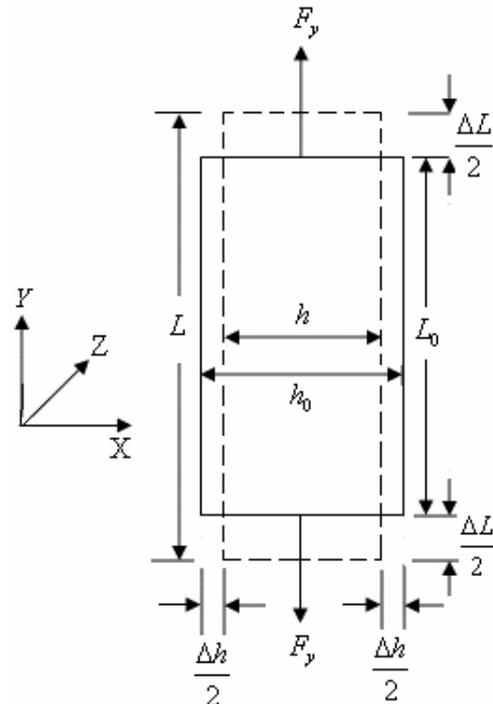


Figure I.4.2: définition du module d'Young et rapport de Poisson.

La contrainte de traction suivant l'axe y est donné par la relation :

$$\sigma = \sigma_y = \frac{F_y}{S_0} \tag{1.31}$$

La déformation résultante selon la direction de cette contrainte de traction est :

$$\varepsilon_y = \varepsilon_{22} = \frac{\Delta L}{L_0} \tag{1.32}$$

Le module de Young est le facteur de proportionnalité entre la contrainte σ_y et la déformation ε_y :

$$E = \frac{\sigma_y}{\varepsilon_y} = \frac{\sigma}{\Delta L/L_0} = \frac{\sigma_{22}}{\varepsilon_{22}} \tag{1.33}$$

L'élongation longitudinale selon l'axe Y est accompagnée par une contraction transversale selon l'axe X , cette contraction est définie par:

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{11} = \frac{\Delta h}{h_0} \quad (1.34)$$

Le coefficient de Poisson est sans dimension, et est donné en valeur absolue, et varie entre 0 et 0.5.

Expérimentalement le module de Young et le rapport de Poisson peuvent être obtenus à partir de la mesure des vitesses de propagation des ondes longitudinales et transversales :

$$\begin{cases} E = \rho v_t^2 [4v_t^2 - 3v_L^2] / (v_t^2 - v_L^2) \\ \nu = [1 - 2(v_t/v_L)^2] / [2 - 2(v_t/v_L)^2] \end{cases} \quad (1.35)$$

v_t et v_L sont respectivement les vitesses d'ondes transversales et longitudinales.

I.4.2.4.2 Module de cisaillement et module de compression

Deux propriétés fondamentales surgissent quand le solide est soumis à deux états différents de contraintes. Le module de compression, le cas d'une déformation volumique résulte de l'application d'une compression hydrostatique : contrainte isotrope, dans ce cas la les déformations sont perpendiculaires a la direction du contrainte appliquée. Le module de cisaillement, dans le cas où on applique une contrainte de cisaillement, où les déformations perpendiculaires aux directions de la contrainte appliquée sont toutes nulles (cisaillement pure).

I.4.2.4.2.1 Module de cisaillement G

Le module de cisaillement est le facteur de proportionnalité entre la contrainte de cisaillement τ et la déformation de cisaillement.

Lorsqu'un solide est soumis à une contrainte de cisaillement pure sous l'effet d'une contraction τ_{xy} , on observe une modification des angles droits de direction XY , de

$$\left(\frac{\pi}{2} \rightarrow \frac{\pi}{2} - \gamma_{xy} \right), \text{ (figure I.4.3) :}$$

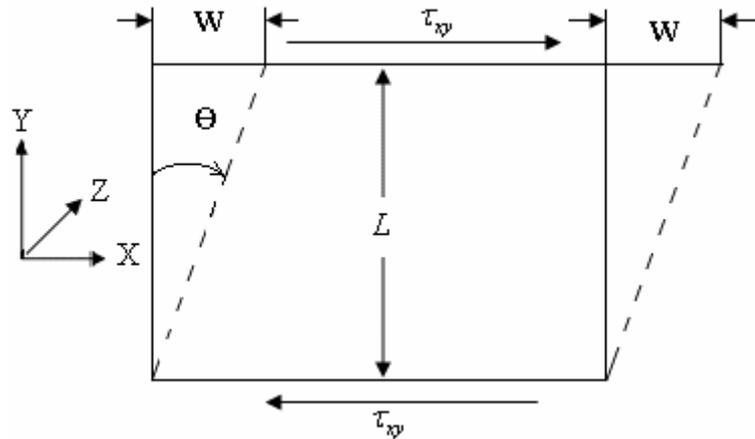


Figure I.4.3: définition de module de cisaillement G .

La déformation de cisaillement est égale :

$$\gamma_{xy} = \frac{w}{L} = \tan \theta = \theta \quad (1.36)$$

D'où :

$$G = \frac{\tau_{xy}}{\gamma_{xy}} \quad (1.37)$$

I.4.2.4.2 Module de compression B

Le module de compression, noté généralement B (ou K), est défini dans le cas de contrainte appliquée isotrope (compression hydrostatique) figure I.3.1.c. Il relie la pression hydrostatique appliqué ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = -P$) à la déformation volumique ($\epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33}$) subie par le solide. Donc il mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrostatique externe. Plus ce module est élevé plus le solide est rigide [6].

$$-p_0 = Be \rightarrow B = \frac{-P_0}{e} \quad (1.38)$$

Ou : $e = \epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33} = \frac{\Delta V}{V_0}$: la déformation volumique.

Le module de compression B est donné par la relation :

$$B = -V \frac{dP}{dV} \quad (1.39)$$

V est le volume et P la pression.

A zero absolu l'entropie est constante ($S = U + PV$), donc $dU = -PdV$ est la variation de l'énergie accompagnant un changement de volume dV .

Donc :

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{d^2U}{dV^2} \Rightarrow B = V \frac{d^2U}{dV^2} \quad (1.40)$$

U : l'énergie par maille unite au volume V , P la pression nécessaire pour maintenir la maille unite au volume V .

I.4.3 Stabilité mécanique et relations de Cauchy

I.4.3.1 Relations de Cauchy

En absence des contraintes internes, dans une maille statique où tous les atomes occupent des positions centro-symétriques et toutes les interactions interatomiques sont centrales et par paires, les relations de Cauchy sont définies par les équations :

$$\begin{cases} C_{23} - C_{44} = 2p; & C_{31} - C_{55} = 2p; & C_{12} - C_{66} = 2p; \\ C_{14} - C_{56} = 0; & C_{25} - C_{64} = 0; & C_{36} - C_{45} = 0. \end{cases} \quad (1.41)$$

Ces relations peuvent réduire le nombre des constantes élastiques à 15. [5]

Pour un système cubique on dit qu'il obéit aux relations de Cauchy si : $C_{44} = C_{12}$

I.4.3.2 Stabilité mécanique

Quand une ou plusieurs constantes élastiques (ou leurs combinaisons spéciales) tendent vers zéro, on dit qu'il y a instabilité mécanique.

La condition de la stabilité mécanique est la positivité de déterminant de la matrice des constantes élastiques. Les constantes élastiques de la diagonale C_{ii} sont positives pour tous les cristaux stables.

Les critères de stabilité mécanique ont été suggérés pour la première fois par Born et *al.* [5] et sont souvent appelés conditions de Born.

Pour un système cubique à pression donnée, les critères de stabilité mécanique de Born sont donnés par les relations suivantes :

$$\begin{cases} M_1 = (C_{11} + 2C_{12})/3 + P/3 > 0; \\ M_2 = C_{44} - P > 0; \\ M_3 = (C_{11} - C_{12}) - P > 0; \end{cases} \quad (1.42)$$

I.5 Relation entre l'élasticité linéaire et l'énergie de liaison interatomiques

Deux facteurs ont un effet particulièrement important sur les propriétés élastiques:

- 1) les forces qui retiennent les atomes les uns aux autres (les liaisons interatomiques). Elles agissent comme des petits ressorts qui lient un atome à ses voisins.
- 2) la façon dont les atomes sont empilés (l'empilement atomique). Ce dernier détermine le nombre de petits ressorts par unité de surface et l'angle selon lequel on les étirés (figure I.5.1 et figure I.5.2). [7]

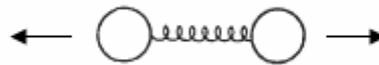


Figure I.5.1: liaison interatomiques. [7]

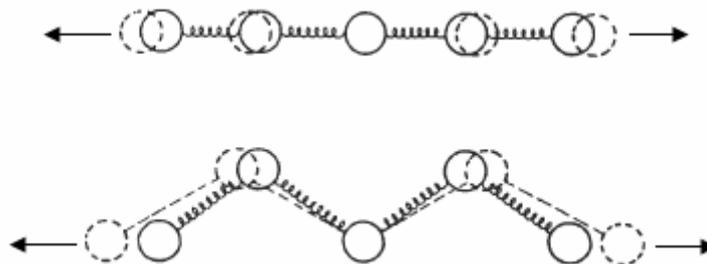


Figure I.5.2: empilement d'atome et angle-liaison. [7]

Dans les matériaux cristallins, les caractéristiques d'élasticité dépendent essentiellement de l'énergie de cohésion interatomique et de sa sensibilité vis-à-vis d'une (petite) variation des distances interatomiques. L'application d'efforts mécaniques modifie les distances interatomiques à partir des distances d'équilibre au repos, mais leur suppression conduit au retour à la position initiale, (figure I. 5. 3) :

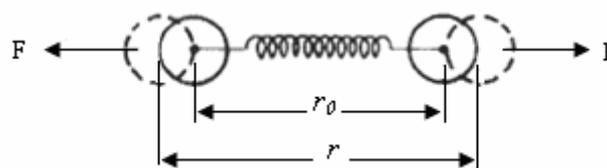


Figure I.5.3: déformation d'un liaison interatomiques sous contrainte appliquée. [7]

Les forces de liaisons et leurs variations avec la distance interatomique varient considérablement selon la nature de la liaison chimique concernée.

Il y a cinq types de liaisons interatomiques : liaisons covalentes, liaisons ioniques, liaisons métalliques, liaisons hydrogène et liaisons de Van der Waals.

Les liaisons covalentes, ioniques, et métalliques sont des liaisons fortes, rigides, et assez résistantes. Elles rendent les modules d'élasticité élevés. Les liaisons hydrogène et les liaisons de Van der Waals sont des liaisons faibles.

La liaison se comporte comme un ressort autour de sa position d'équilibre. Ainsi, plus la liaison entre atomes est forte, plus la distance interatomique est faible et plus la raideur K de la liaison est grande. La raideur d'une liaison se calcule par:

$$K = \frac{dF}{dr} = \frac{d^2U}{dr^2} \quad (1.43)$$

Où : F , U et r , sont respectivement la force interatomique, l'énergie de liaison et la distance interatomique.

CHAPITRE II:

*Généralités sur la famille des
halogénures de potassium (KF, KCl et
KBr)*

II.1 Les cristaux ioniques

Les cristaux ioniques sont des composés constitués d'un élément métallique et un élément non métallique. Ils possèdent des distributions de charges électroniques qui sont hautement concentrées au voisinage des coeurs des ions [8].

La configuration électronique de tous les ions d'un cristal ionique simple correspond à des couches électroniques complètes comme pour les atomes de gaz rares [6].

Il existent deux structures cristallines courantes de type ionique, celle de chlorure de sodium (NaCl) et celle de chlorure de césium (CsCl). Parmi Les cristaux ioniques les plus simples et les plus étudiés on trouve les halogénures alcalins.

II.2 Les halogénures alcalins

Les halogénures alcalins sont des cristaux formés par deux types d'ions de charge opposées, un ion positif (le cation) est l'un des métaux alcalins (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , ou Cs^+) et un ion négatif (l'anion) est l'un des halogènes (F^- , Cl^- , Br^- , ou I^-). Ils sont construits à partir de deux atomes différents : un atome monovalent (ne possédant qu'un électron de valence faiblement lié), comme le sodium ou le potassium, et un atome auquel il manque un électron pour que sa couche de valence soit complète, comme le chlore ou le brome. Placés les uns en présence des autres, les atomes alcalins monovalents cèdent facilement leur unique électron de valence, qui est capté par les atomes halogènes pour compléter leur couche de valence. Ces cristaux cristallisent tous, sous conditions normales, dans la structure du chlorure de sodium (figure II.2.1), excepté CsCl, CsBr, et CsI, qui sont plus stables dans la structure du chlorure de césium (figure II.2.2). Sous l'effet d'une contrainte externe telle que la pression hydrostatique tous les composés de la famille halogénures alcalins, subissent des transitions de phase structurale, de B1 (NaCl) vers la phase B2 (CsCl).

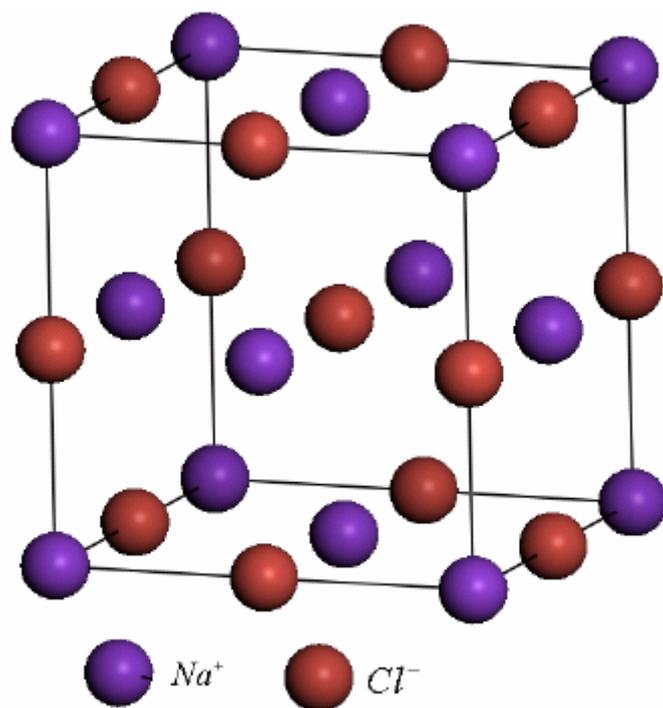


Figure II.2.1: structure de chlorure de sodium NaCl .

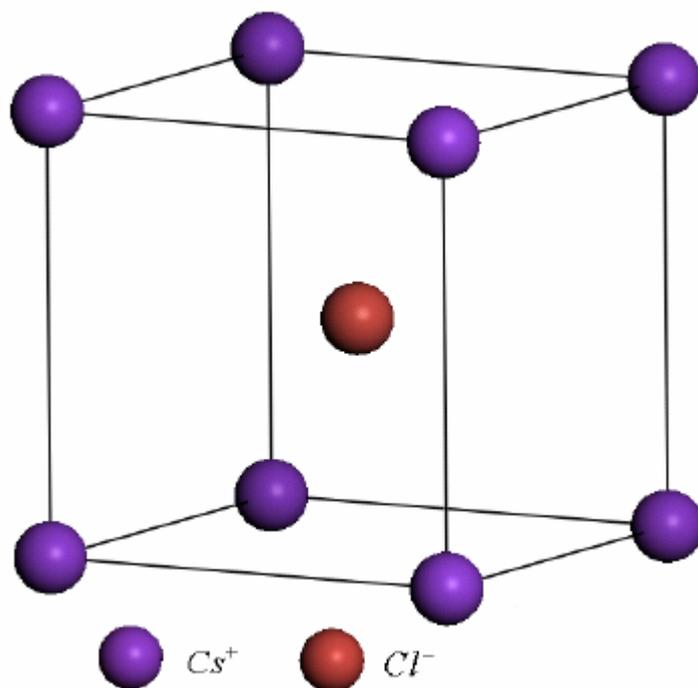


Figure II.2.2: structure de chlorure de césium CsCl .

II.3 Quelques propriétés de base des halogénures alcalins

Les halogénures alcalins sont des isolants à grand gap, typiquement une dizaine d'eV (tableau II.3.1), ce qui les rend transparents à la lumière visible, et ont une température de fusion élevée (1131 °K, 1050 °K et 1000 °K respectivement pour KF, KCl et KBr). Elles sont très sensibles à l'humidité (affectés très rapidement par l'air).

Tableau II.3.1: valeurs de gap de bande calculées et mesurées (entre parenthèse) en eV [9]

	Li	Na	K	Rb	Cs
F	11.5 (12.6)	10.3 (11.7)	5.0 (10.9)	6.8	5.5
Cl	7.5 (9.4)	6.7 (7.3)	5.1 (7.2)	5.7 (7.3)	5.1 (7.6)
Br	7.2	6.6 (7.1)	5.3 (6.6)	5.7 (6.3)	5.2 (6.6)
I	5.6	5.1 (5.4)	4.2 (5.5)	4.6 (5.8)	4.2 (5.6)

Le tableau ci-dessus montre quelques propriétés de base des halogénures de potassium ;

Tableau II.3.2: quelque propriétés de base des halogénure de potassium KF, KCl, et KBr [10].

propriété	KBr	KCl	KF
La masse moléculaire	119.01	74.55	58
La densité, g/cm ³ a 300°K	2.753	1.98	2.48
perte de réflexion pour deux surfaces à 10 μm, %	8.4	6.8	/
Constantes diélectrique à 1MHz a 302 K	4.9	4.64	/
Indice de réfraction	1.53 à 10μ	1.45 à 11.7 μ	/
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	4.816 à 319°K	6.7 à 315°K	/
Expansion thermique (K ⁻¹ à 300 K)	43 × 10 ⁻⁶	36.6 × 10 ⁻⁶	/
Gamme de transmission (μ)	0.23 à 25		/
Solubilité (g/100g H ₂ O)	53.48 à 293°K	34.7 à 293°K	/
Coefficient d'absorption (cm ⁻¹)	1.6 × 10 ⁻⁴ à 3.8 μ		/
Plans de clivage	(100)	(100)	(100)
Temperature de fusion (K)	1000	1050	1131
Temperature de Debye	174	235	/

II.4 Le fluorure de potassium KF

Le fluorure de potassium est une poudre cristalline, blanche, elle est corrosif et est nocif par inhalation, ingestion et par le contact de peau. Il est très destructif des membranes muqueuses. Les utilisations primaires du fluorure de potassium sont dans l'industrie métallurgique, y compris des flux de soudure et dans l'étamage (il est employé comme préservatif). Il est aussi employé couramment comme agent de fluoration dans la synthèse organique pour remplacer d'autres atomes halogénures (chlore, brome, iode) avec du fluor. Ceci inclut la fabrication d'un certain nombre de pesticides et d'insecticides, c'est aussi un catalyseur utile dans la fabrication des polyuréthanes.

II.5 Le Chlorure de potassium

Le chlorure de potassium, KCl, est le composé de potassium le plus important. Communément appelé chlorure de potasse ou muriate de potasse. KCl est un constituant commun des sels minéraux de potassium à partir desquels on l'obtient par volatilisation (évaporation). Le chlore, sous forme de chlorures, est le plus abondant (0,2% de l'écorce terrestre) des halogènes. L'évaporation de l'eau de mer fournit par litre 28,5 g de chlorure de sodium. 4,8 g de chlorure de magnésium et 0,8 g de chlorure de potassium. C'est un engrais de potassium important et presque la totalité de la production d'engrais est faite sous forme de chlorure de potassium utilisé directement ou surtout en mélange dans les engrais composés ou complexes.

Le chlorure de potassium est utilisé largement dans le domaine d'optique pour les fenêtres infrarouges, les lentilles et les prismes quand la transmission dans la gamme 0.3 μ m-20 μ m est désirée. Il est utilisé en métallurgie pour les bains de sel fondus pour le traitement thermique des aciers. Un bain composé de trois parts de chlorure de potassium et de deux parts de chlorure de baryum est employé pour des exercices de durcir d'acier au carbone et d'autres outils.

Le chlorure de potassium est employé aussi dans l'industrie d'émail de porcelaine comme agent d'établissement dans des manteaux de couverture titaniques. Cependant, le KCl ne facilite pas la résistance de déchirure de même que nitrite. L'avantage principal en employant le chlorure de potassium est l'absence du jaunissement ou de l'écémage une fois utilisé dans l'émail bleu-blanc. Le chlorure de potassium peut exercer un effet nuisible sur le lustre et peut causer une légère diminution des propriétés de résistance acides de l'émail.

La majorité du chlorure de potassium produit est employée dans l'agriculture pour la production de l'engrais. Comme une matière de base chimique il est employé pour la fabrication de l'hydroxyde de potassium et du métal de potassium. Il est également employé dans la médecine, applications scientifiques, l'industrie agro-alimentaire (dans la nourriture comme sel du table) et dans l'exécution juridique par l'injection mortelle. il est parfois employé dans l'eau comme fluide d'accomplissement dans des opérations de pétrole et de gaz. Le KCl est aussi utile en tant que source de rayonnements bêta pour le calibrage de l'équipement de surveillance de rayonnement parce que le potassium normal contient 0.0118% de l'isotope K^{40} . Un kilogramme de KCl rapporte 16350 becquerels de rayonnement se composant du 89.28% gamma et 10.72% bêtas avec 1.46083 Mev.

En chimie et en physique il est très utilisé généralement comme norme, par exemple comme solution étalon de calibrage en mesurant la conductivité électrique des solutions (ioniques), puisque les solutions soigneusement préparées d'un KCl ont les propriétés mesurables bien reproductibles et bien qu'on peut répéter.

II.6 Le Bromure de potassium

Le bromure de potassium est un sel ionique, poudre cristalline blanche, soluble dans l'eau et très sensible à l'humidité (les surfaces très polies sont attaquées rapidement par humidité dans l'atmosphère quand l'humidité relative est plus haute que 35%). il est transparent de l'ultraviolet proche aux longueurs d'onde infrarouge de longueur d'onde (0.25 - 25 μm). Il doit être maintenu dans un environnement sec dû à la solubilité élevée et à la nature hygroscopique. L'indice de réfraction est environ 1.55 à 1 μm . le KBr n'a aucune raie d'absorption optique significative dans sa région élevée de transmission.

Le bromure de potassium est l'un des matériaux les plus utiles dans l'optique pour les fenêtres spectroscopiques, et tout usage et applications où la sensibilité à l'humidité est sans importance. Il est utilisé extensivement dans la photographie et comme une source habituelle du brome dans la synthèse organique, puisqu'il est moins hygroscopique que bromure de sodium. Dans le laboratoire d'optique il est utilisé généralement dans la spectroscopie infrarouge (matériel de transmission de laser IR et spécifiquement comme miroir semi-réfléchissant ou substrat d'interféromètre, employé couramment comme fenêtre et composante réfracter à cause de son large gamme spectrale de transmission, et utilisé largement comme prismes infrarouges). L'échantillon à examiner est écrasé avec un grand excès de KBr, et

alors le mélange est écrasé pour former un comprimé qui est inséré dans le spectrophotomètre. L'irradiation du bromure de potassium produit des centres de couleur.

Le bromure de potassium a été employé en médecine et en vétérinaires dé 1800. L'usage de KBr comme un calmant et anti-convulsant dans le traitement d'épilepsie a été commencé en 1857. Les propriétés d'anticonvulsant du KBr ont été notées pour la première fois par monsieur Charles Locock lors d'une réunion de la société médicale et Chirurgical royale en 1857. Elle peut être considérée comme le premier médicament efficace pour l'épilepsie. Il n'y aurait pas une meilleure drogue pour l'épilepsie jusqu'au phénobarbital en 1912. Actuellement Le bromure de potassium est employé comme médicament d'anti-saisie pour des chiens et des chats.

CHAPITRE III :

*Les travaux précédents sur les
halogénures Alcalins*

III. Travaux précédents sur les halogénures alcalins

L'étude des halogénures alcalins et spécialement les halogénures de potassium est devenue, depuis plusieurs années, sujet de plusieurs travaux expérimentaux et théoriques. Un aperçu de la littérature indique qu'une grande quantité de travaux ont été effectués sur l'étude du comportement de ces composés sous pression. Leurs propriétés structurales, élastiques et électroniques ont été étudiées largement par différentes méthodes de calcul et différentes techniques expérimentales.

III.1 Propriétés structurales et changement de phase

III.1.1 Etudes expérimentales

Depuis la découverte de la transition de phase B1-B2 dans les cristaux des halogénures alcalins par J. S. Slater [11] et le travail novateur de P. W. Bridgman [12], beaucoup d'expériences sous pression ont été effectuées pour étudier les transitions de phases dans ces cristaux ioniques. Parmi ces travaux, on peut citer : S. N. Vaidya et al [13], Y. Sato-Sorensen [14], D. L. Heinz et R. Jeanloz [15], P. W. Bridgman [16].

- Sous compression statique, P.W. Bridgman [16] a tracé les courbes de compression et a constaté une transition de phase du KCl et du KBr produite respectivement à 1.97 GPa et 1.8 GPa.
- W. A. Bassett et *al.* [17] ont déterminé le changement de volume dans le KCl associé au changement de phase B1-B2 à température ambiante de 11% utilisant une cellule à enclumes de diamant (DAC).
- Dans les études faites sous choc compression, D. B. Hayes [18] a mesuré avec des jauges d'effort (stress) de quartz la transition de phase dans le KCl. Elle s'est produite autour de 2 GPa.
- A. N. Dremin et *al* [19] ont observé la transition de phase pour le KCl à 1.89 GPa, en utilisant une méthode de jauge électromagnétique.
- T. Mashimo et *al.* [20] ont constaté que les transitions de phase le long d'axes de directions [100], [110] et [111] se sont produites respectivement à 2.5 GPa, à 2.2 GPa et à 2.1 GPa, par miroir-incliné et les méthodes de VISAR.
- S. Sing et *al* [21] ont trouvé un changement de phase de B1-B2 pour le cas du KBr autour de 1.8 GPa.
- A. J. Darnell et W. A. McCollum [22] ont mesuré la pression de changement de phase des halogénures de potassium et des halogénures de rubidium, utilisant 'dilatometric method' de

$T=25$ °K à température de fusion, et ont observé une transition de phase à 1.955 GPa et 1.799 GPa, pour KCl et KBr respectivement.

- G. C. Kennedy et P. N. LaMori [23] ont rapporté des changements de phase pour le KCl, KBr et KI, 1.828 GPa, 1.788 GPa et 1.748 GPa respectivement.
- P.W. Bridgman [24] a étudié la compression de plus de 40 cubiques binaires (NaCl, NaBr, NaI, KCl, KBr, KI, RbCl, RbBr, RbI, CsCl, CsBr, CsI,...etc) jusqu'à une pression de 50000 Kg/cm².

III.1.2 Etudes théoriques

Plusieurs travaux théoriques (calculs *ab initio* et *MD simulation*) ont été publiés sur l'étude du comportement structurales des halogénures alcalins sous pression :

- K. Doll et H. Stoll [25, 26] ont calculé le paramètre de maille a , l'énergie de cohésion E , l'énergie du maille E_{lat} et le module de compression B , des halogénures alcalins (LiF, NaF, KF, LiCl, NaCl, KCl, RbF, RbCl, LiBr, NaBr, KBr, RbBr, LiI, NaI, KI, et RbI) en utilisant deux types de calcul ; Hartree-Fock calculation (avec le programme CRYSTAL 95 package), et corrélation calculations (CCSD ; coupled cluster approach with single and double substitutions, et avec l'inclusion de triples dans la structure de théorie de la perturbation (CCSD (T)) dans le package MOLPRO. Les résultats trouvés ont été comparés avec ceux trouvés par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi qu'avec ceux trouvés expérimentalement.
- M. Florez et *al* [27] ont employé la méthode aiPI (*ab initio perturbed ion*) pour évaluer la pression de transition de phase à 0K et à 300K des 20 cristaux halogénures alcalins AX (A = Li, Na, K, Rb, Cs ; X = F, Cl, Br, I). Les transitions de phase trouvées à 0K pour KF, KCl et KBr sont respectivement 5.6 GPa, 2 GPa et 1.6 GPa. A 300 °K elles sont de 5.8 GPa, 2.2 GPa et 1.6 GPa.
- Appliquant la méthode *aiPI* (*ab initio perturbed ion method*) à température nulle, J. M. Recio et *al.* [28] ont calculé les propriétés cohésives (la distance entre les premiers plus proche voisin R_0 , énergie du réseau E_{lat} , module de compression B et leur dérivé B'), ainsi que l'équation d'état, la pression de transition de phase P_{tr} , le volume et le module de compression et leurs variations relatives aux point de transition (P_{tr}) des chlorures alcalins dans les deux phase B1 et B2.
- W. N. Mei et *al.* [9] ont calculé les propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles des halogénures alcalins à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité

(DFT) avec l'approximation de la densité locale (LDA) ainsi qu'à l'aide de la méthode SCAD (self consistent atomic déformation). Ils ont trouvé les valeurs suivantes pour KF, KCl, et KBr ; $a = 5.21, 6.08, 6.37 \text{ \AA}$, $B = 40.7, 20.6, 18.3 \text{ GPa}$ et $P_{tr} = 10.6, 3.8, 3.1 \text{ GPa}$ respectivement.

- S. Sing et al. [21] ont étudié la transition de phase B1-B2 dans le bromure de potassium, KBr en utilisant le *TBPM* (*three-body potential model*) avec deux modèles de paramètres. Ils ont trouvé $P_{tr} = 1.852 \text{ GPa}$ (modèle I) et $P_{tr} = 1.75 \text{ GPa}$ (modèle II).
- C. E. Sims et al. [29], ont étudié la thermodynamique et le mécanisme du changement de phase B1-B2 dans les halogénures alcalins (LiCl, NaF, NaCl, RbBr, KCl) et les oxydes alcalino-terreux (MgO, CaO, et SrO) en utilisant des potentiels des deux corps et la théorie périodique de Hartree-Fock de premiers principes, incluant a posteriori des corrections de corrélation et des calculs fonctionnels de densité self-consistant. Les valeurs de P_{tr} pour le KCl sont : 4 GPa (*statique*), 3.9 GPa (*quasi-harmonique ; T=300 °K*), 4.45 GPa (*HF ; Hartree Fock*), et 2.0 GPa (*ab initio HF+ a posteriori correlation correction*).
- A. M. Pendas et al. [30] ont effectué un calcul *ab initio aiPI*, pour déterminer la pression de transition de phase et les propriétés structurales du KCl en ce point de transition. ils ont trouvé un bon accord avec les résultats expérimentaux $P_{tr} = 2 \text{ GPa}$.
- M. Prencipe et al. [31] ont évalué le paramètre de maille, l'énergie de maille et le module de compression du KF et KCl à 0 °K , et à 0 GPa , utilisant *CRYSTAL*, '*ab initio linear combination of atomic orbitals (LCAO) program*'.
- A. M. Pendas et al. [32] utilisant la méthode *aiPI* pour étudier la transition de phase B1-B2 dans les halogénures alcalins, a évalué le paramètre de maille, l'énergie de cohésion et le module de compression de tous les éléments de ce groupe dans les phases B1 et B2.
- N. V. K. Prabhakar et al. [33] ont prédit la pression de changement de phase pour le KCl, 2.2 GPa , en utilisant le modèle *TBP* (*three-body potential*). Ils ont trouvé un bon accord avec la valeur expérimentale trouvée par Bridgman 2 GPa et celle trouvée par Vaidya et al. 1.9 GPa .
- S. Zhang et N. Chen [34] ont étudié les propriétés structurales du KCl sous haute pression, et ont rapporté $P_{tr} = 2.58 \text{ GPa}$.
- S. Froyen et M. Cohen [35] ont étudié les propriétés structurales du KCl et NaCl, en utilisant la méthode (*pseudo-potential total energy*) avec l'approximation de la densité locale. Ils déterminent une pression de transition de phase de 1.1 GPa pour le KCl avec un changement relatif du volume en ce point de -13% .
- Y. S. Kim et R. G. Gordon [36] ont évalué les propriétés structurales de KF, KCl, et KBr. Ils ont trouvé un bon accord avec l'expérimental.

- A. J. Cohen et R. G. Gordon [37] ont utilisé le traitement de l'électron-gaz modifié y compris correction à la cinétique, échange, et contributions d'énergie de corrélation, pour étudier les propriétés structurales et le changement de phase dans les halogénures alcalins.
- T. Kinoshita et *al.* [38] ont étudié les mécanisme et l'effet des défauts sur la transition de phase B1-B2 du KCl sous haute pression par la simulation de dynamique moléculaire. Ils ont proposé un autre mécanisme pour expliquer ce type de transition de phase et ont trouvé une valeur de P_{tr} égale à 3.5 GPa.
- M. Parrinello et *al.* [39] ont effectué une simulation de dynamique moléculaire à pression constante pour étudier la transition de phase B1-B2 en KCl. Ils ont indiqué qu'une transition de phase s'est produite par le déplacement des particules qui était différent du mécanisme de Buerger.
- I. Ruff et *al.* [40] ont effectué des simulations de dynamique moléculaires isotherme–isobarique de quelques halogénures alcalins, et ont rapporté des observations qui confirment le mécanisme de Watanabe–Tokonami–Morimoto (WTM).

III.2 Travaux effectués sur les propriétés élastiques des halogénures de potassium

Les majorité des travaux effectués sur les propriétés élastiques des halogénures de potassium sont tous faits à pression nulle.

En fonction de la pression, nous n'avons trouvé que deux travaux publiés sur l'étude de la variation des constantes élastiques de KCl. Le premier expérimental entre 0 et 1 GPa par David Lazarus utilisant la technique d'impulsion [41]. Le deuxième, théorique, présenté par T. H. Kwon [42].

III.2.1 Etudes expérimentales

Les études expérimentales sur les propriétés élastiques, généralement, ont été effectuées à température ambiante (300 °K), ou à $T = 4.2$ °K. Quelques résultats ont été extrapolés à 0°K. Parmi lesquels, nous citons :

- S. Haussuhl [43], a mesuré les constantes élastiques pour LiF, NaF, KF, LiCl, NaCl et KCl, et a trouvé ; $C_{11}=79.7$ GPa, $C_{12}=13.4$ GPa, $C_{44}=13.3$ GPa, pour KF et $C_{11}=50.9$ GPa, $C_{12}=5.8$ GPa, $C_{44}=6.7$ GPa, pour KCl.
- C. S. Smith et L. S. Cain [44] ont mesuré les constantes élastiques de lithium, sodium, potassium et rubidium halides et ont trouvé les valeurs suivantes : $C_{11}=65.5$ GPa,

$C_{12}=14.6$ GPa, $C_{44}=12.5$ GPa dans le cas du KF; $C_{11}=39.8$ GPa, $C_{12}=6.1$ GPa, $C_{44}=6.3$ GPa dans le cas du KCl et $C_{11}=33.5$ GPa, $C_{12}=4.5$ GPa, $C_{44}=5$ GPa dans le cas du KBr.

➤ J. T. Lewis et *al.* [45] ont mesuré les constantes élastiques de LiCl, NaF, NaCl, NaBr, KF, RbCl, RbBr, et RbI en employant la technique ultrasonique d'impulsion-écho (ultrasonic pulse-echo technique). Les valeurs trouvées pour le KF sont $C_{11}=75.7$ GPa, $C_{12}=13.5$ GPa et $C_{44}=13.36$ GPa.

➤ S. Hart [46] a appliqué trois techniques (static, resonance, et ultrasonic), pour déterminer les constantes élastiques de LiF, NaF, NaCl et KCl, à température ambiante.

➤ M. H. Nourwood et C. V. Briscoe [47] ont mesuré les constantes élastiques du KCl et KI à 300 °K et 4 °K, utilisant la technique d'impulsion ultrasonique. Il ont trouvé : $C_{11}= 48.3$ GPa, $C_{12}= 5.4$ GPa et $C_{44}= 6.63$ GPa, à 4 °K pour KCl et $C_{11}= 33.8$ GPa, $C_{12}= 2.2$ GPa et $C_{44}= 3.68$ GPa pour KI après l'extrapolation à 0 °K.

➤ Utilisant la méthode de l'écho de la pulsation ultrasonique (ultrasonic pulse echo), S. Eros et J. R. Reitz [48] ont mesuré les constantes élastiques de KCl et NaI à température ambiante. Ils ont trouvé les résultats suivantes pour KCl ; $C_{11}=40.35$ GPa, $C_{12}=6.51$ GPa et $C_{44}=6.33$ GPa.

➤ J. K. Galt [49] a étudié les propriétés mécaniques du NaCl, KCl, et KBr, à température ambiante à l'aide de la méthode de pulsation. Il a trouvé $C_{11}=4.87$ GPa, 34.6 GPa et 39.8 GPa, $C_{12}=12.4$ GPa, 5.8 GPa et 6.2 GPa, et $C_{44}=12.6$ GPa, 5.05 GPa, et 6.25 GPa respectivement pour NaCl, KBr, et KCl.

➤ H. B. Huntington [50] a appliqué la technique de pulsation pour mesurer l'atténuation de la vitesse acoustique dans différent halogénure alcalins et sels. Il a trouvé pour le KBr ; $C_{11}=34.5$ GPa, $C_{12}=5.4$ GPa, et $C_{44}=5.08$ GPa. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Bridgman : $C_{11}=33.3$ GPa, $C_{12}=5.8$ GPa et $C_{44}=6.21$ GPa.

➤ L'étude des propriétés élastiques et de l'anisotropie de KCl en fonction de la pression hydrostatique a été aussi effectuée expérimentalement entre 0 GPa et 1 GPa par D. Lazarus [41] en utilisant la technique d'impulsion.

III.2.2 Etudes théoriques

➤ H. R. Yazar, S. Agan et K. Colakoglu [51] ont utilisé le Woodcock potentiel pour étudier les propriétés élastique des halogénures de lithium, de potassium, de rubidium et de sodium à température et pression nulles. Les valeurs des constantes élastiques trouvées sont : $C_{11}=58.1$ GPa, $C_{12}=C_{44}=16.3$ GPa dans le cas de KF; $C_{11}=37.5$ GPa, $C_{12}=C_{44}=8.4$ GPa dans le cas de KCl et $C_{11}=33.1$ GPa, $C_{12}=C_{44}=7$ GPa dans le cas de KBr.

- M. J. L. Sangster et R. M. Atwood [52] ont calculé les constantes élastiques de toute la famille des halogénures alcalins à l'aide du potentiel de Born-Mayer. Il ont trouvé : $C_{11}=84.76$ GPa, $C_{12}=C_{44}=12.83$ GPa pour le KF, $C_{11}=54.53$ GPa, $C_{12}=C_{44}=8.12$ GPa pour le KCl et $C_{11}=47.54$ GPa, $C_{12}=C_{44}=6.92$ GPa pour le KBr.
- M. Prencipe et al. [31], par des calculs ab initio (*Hartree-Fock linear combination of atomic orbital LCAO*) ont trouvé : $C_{11}=66.1$ GPa, $C_{12}=11.9$ GPa, $C_{44}=15.6$ GPa pour KF, et $C_{11}=36.3$ GPa, $C_{12}=5.4$ GPa, $C_{44}=7.6$ GPa pour KCl.
- A. J. Cohen et R. G. Gordon [37] ont calculé les constantes élastiques des halogénures alcalins en employant un traitement modifié d'électron-gaz comprenant des corrections aux contributions cinétiques d'échange et de corrélation d'énergie avec deux types de facteurs de corrections. Les valeurs trouvées sont ; $C_{11}=69.5-70.8$ GPa, $C_{12}=C_{44}=14.9-16.1$ GPa, $B=33.1-34.3$ GPa et $G=27.3-27.4$ GPa, pour KF, $C_{11}=39.7-44.4$ GPa, $C_{12}=C_{44}=8.1-8.5$ GPa, $B=18.6-20.5$ GPa et $G=15.8-18$ GPa, pour KCl, et $C_{11}=34.3-41.6$ GPa, $C_{12}=C_{44}=6.8-7$ GPa, $B=16-18.6$ GPa et $G=13.8-17.3$ GPa pour KBr.
- R. S. Krishnan et S. K. Roy [53] ont calculé les constants élastiques à 0 °K pour LiCl, NaF, NaCl, NaBr, KF, KCl, RbCl, RbBr et RbI. Pour KF, $C_{11}=61$ GPa, $C_{12}=C_{44}=16$ GPa, et pour KCl : $C_{11}=39$ GPa, $C_{12}=C_{44}=8$ GPa.
- A. M. Karo [54] a calculé les constants élastiques pour LiCl, NaF, NaCl, NaBr, KF, RbCl, RbBr et RbI. Il a trouvé pour KF : $C_{11}=64$ GPa, $C_{12}=C_{44}=16.4$ GPa.
- K. V. Namjoshi, S. S. Mitra, et J. F. Vetelino [55] ont utilisé un model théorique simple (le modèle tient compte à courte portée les interactions des premières et des deuxièmes plus proches voisines pour calculer les propriétés élastiques du LiF, NaCl, KCl, et du RbI. Ils ont trouvé pour le KCl : $C_{11}=40.5$ GPa, $C_{12}=7$ GPa, $C_{44}=6.3$ GPa.
- J. R. Drabble et R. E. B. Strathen [56] ont mesuré les constants élastiques à température ambiante pour KCl, NaCl, et LiF. Ils ont trouvé pour le KCl : $C_{11}=40.9$ GPa, $C_{12}=7.04$ GPa et $C_{44}=6.27$ GPa.

CHAPITRE IV :

Résultats et discussions

IV Résultats et discussions

IV.1 Paramètres de calculs

Nos calculs ont été effectués en utilisant le code *CASTEP* (Cambridge Serial Total Energy Package) (Segall et al. 2002) [57], basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) et le pseudo-potential à onde plane (*PP-PW*) [70]. L'approximation à gradient généralisé (*GGA*) a été employée avec les fonctionnelles d'échange et de corrélation de Perdew-Wang (1991) (*PW-91*) [71]. Nous avons choisi d'utiliser le pseudo potentiel à norme-conserving.

Deux points techniques sont fixés pour chaque matériau : la taille de la base d'ondes planes par le choix de l'énergie du cutoff et la qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin par le choix du nombre de points *K*. Les tests que nous avons effectués nous ont conduit à choisir une énergie du cutoff de 340 eV pour les trois composés et un nombre de points *K* de 6 x 6 x 6, 5 x 5 x 5 et 3 x 3 x 3 pour KF, KCl et KBr respectivement.

IV.1.1 Formes cristallines des halogénures de potassium

Sous conditions normales (pression et température), les halogénures de potassium ont la structure de chlorure de sodium (NaCl). La structure du chlorure de sodium NaCl est cubique. Le réseau de Bravais est cubique à faces centrées. Le motif est constitué d'un ion Na^+ aux sommets de la maille et un ion Cl^- placé au centre. Donc les atomes dans cette structure occupent les positions :

$$\begin{aligned} \text{Na}^+ : & (0.0.0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \\ \text{Cl}^- : & \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, 0, 0\right), \left(0, \frac{1}{2}, 0\right), \left(0, 0, \frac{1}{2}\right) \end{aligned}$$

Le groupe d'espace de la structure NaCl est *Fm-3m* (numéro : 225).

A haute pression, les halogénures de potassium se cristallisent dans la structure CsCl. Le réseau de Bravais est cubique simple. Le motif est constitué d'un ion Cs^+ et un ion Cl^- . L'ion Cs^+ est placé aux sommets de la maille et l'ion Cl^- au centre de cette maille. Donc les atomes dans cette structure occupent les positions :

$$\begin{aligned} \text{Cs}^+ : & (0.0.0) \\ \text{Cl}^- : & \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \end{aligned}$$

Le groupe d'espace est *Pm-3m* (numéro : 221).

Les deux types de structure NaCl et CsCl sont des structure à empilement compact de type AB.

IV.II Fluorure de potassium KF

IV.II.1 Propriétés structurales du KF

IV.II.1.1 Changement de phase

Pour déterminer la pression de transition de phase, nous avons étudié l'évolution de l'enthalpie libre G en fonction de la pression. Dans ce cas, G se réduit à l'enthalpie H (puisque nous sommes dans le cas statique : $T = 0 \text{ }^\circ\text{K}$).

L'enthalpie libre est définie par la relation :

$$G = U + PV - TS \quad (4.1)$$

$$\text{À } T = 0 \text{ }^\circ\text{K} : \quad G = U + PV = H \quad (4.2)$$

Où U : l'énergie interne, P : la pression appliquée, T : la température, S : l'entropie, et V est le volume à pression donnée.

Thermodynamiquement la pression de transition de phase, P_{tr} est obtenue par la relation suivante :

$$\Delta G = G_1 - G_2 = 0 \rightarrow G_1 = G_2 \quad (4.3)$$

L'indice 1 ou 2 indique la phase cristalline. Or pour le cas statique, notre cas :

$$\Delta H = 0 \rightarrow H_{B1} = H_{B2} \quad (4.4)$$

Où H_{B1} et H_{B2} représentent l'enthalpie de la phase $B1$ et $B2$ respectivement et sont définies par les relations :

$$H_{B1}(P) = U_{B1}(P) + PV_{B1}(P) \quad (4.5)$$

$$H_{B2}(P) = U_{B2}(P) + PV_{B2}(P) \quad (4.6)$$

Où U_{B1} , V_{B1} , et U_{B2} , V_{B2} sont l'énergie interne et le volume du système en phase $B1$ et phase $B2$ respectivement.

Nous avons tracé l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique pour le fluorure de potassium en phase $B1$ et en phase $B2$ sur une gamme de pression de 0 GPa à 16 GPa. La pression de transition de phase est donnée par l'intersection des deux courbes $H_{B1}(P)$ et $H_{B2}(P)$, comme le montre la figure IV.II.1.

La valeur de la pression de changement de phase trouvée pour le fluorure de potassium est égale à 7.702 GPa. Cette valeur est en bon accord avec les valeurs trouvées par voie de calcul par L. L. Boyer, 7.5 GPa [58] et A. J. Cohen et al. 8.5 GPa [37].

A pression de changement de phase P_{tr} , le changement de volume relatif associé est très faible, il est de 12%.

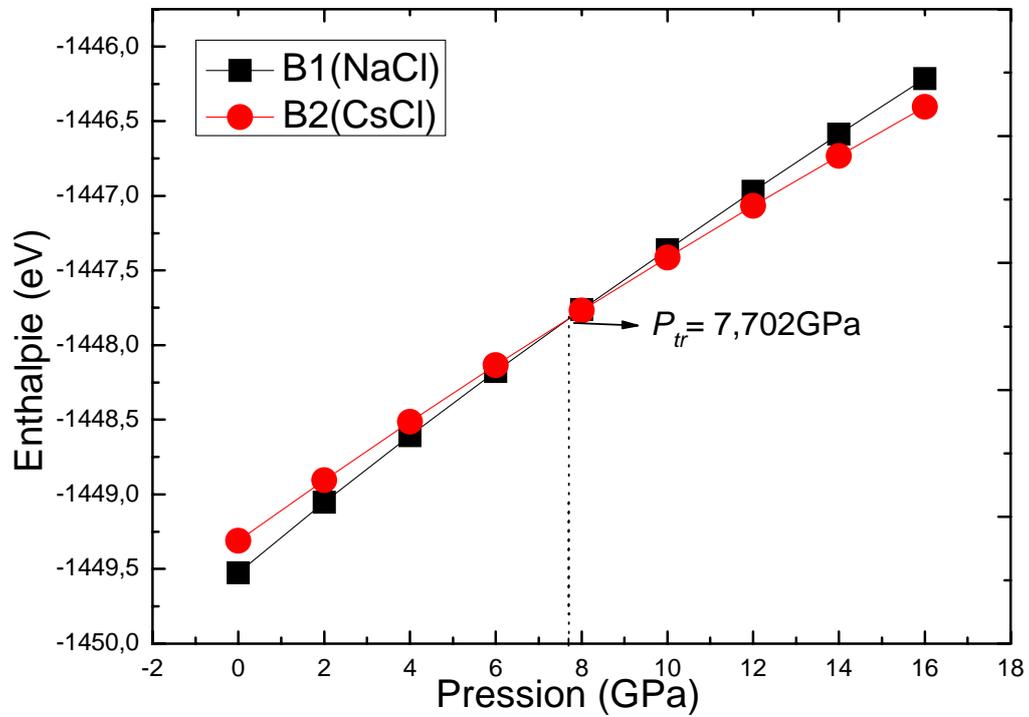


Figure IV.II.1: l'enthalpie en fonction de la pression ; détermination de P_{tr} pour le KF

IV.II.1.2 Équation d'état

La figure IV.II.2 montre la variation du volume V/V_0 en fonction de la pression pour le KF, en phase B1 et B2 tout au long de la gamme de la pression considérée. V_0 représente le volume dans la phase B1 à 0 GPa.

Le volume relatif V/V_0 diminue avec l'augmentation de la pression dans les deux phases cristallines B1 et B2. Cette décroissance est plus importante dans la phase B1 que dans la phase B2, ce qui implique que le matériau dans la phase B1 est plus compressible que dans la phase B2. Le volume du matériau diminue de 15.62% en phase B1 et de 6.7% en phase B2.

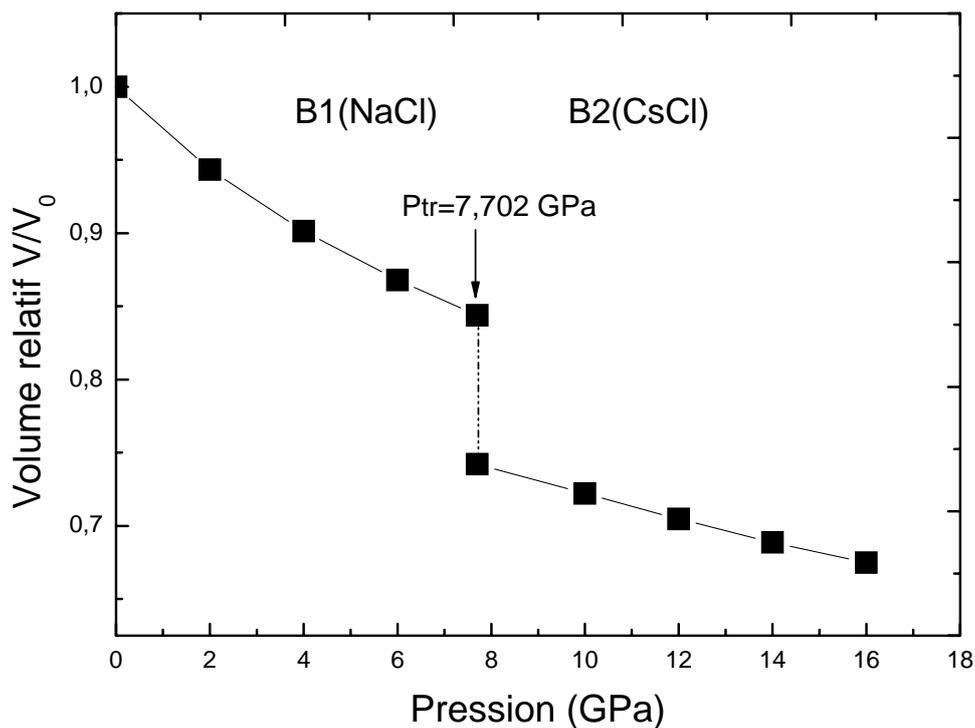


Figure IV.II.2: Représentation de la variation du volume en fonction de la pression hydrostatique pour le KF

IV.II.2 Propriétés élastiques du KF

Nous avons étudié les propriétés élastiques du fluorure de potassium en phase B1 (NaCl) à pression nulle, ainsi leurs variation en fonction de la pression hydrostatique dans les deux phases, B1 (NaCl) e B2 (CsCl), sur un intervalle de pression de 0 GPa à 16 GPa.

IV.II.2.1 Calcul des constantes élastiques à 0 GPa

Nous avons commencé par le calcul des constantes élastiques, C_{11} , C_{12} , C_{44} , le module de compression B , et le module de cisaillement G^I , du fluorure de potassium à 0 GPa. Les résultats de ce calcul sont présentés dans le tableau IV.II.1.

D'après ces résultats, nous pouvons déduire que la direction [100] est la plus dense parce que la valeur de la constante C_{11} , qui représente la résistance à un changement de la longueur est plus grande par rapport aux valeurs des constantes C_{44} , C_{12} et G qui représentent la résistance au changement de forme et par rapport à B , qui donne la résistance au changement de volume.

Notons que les valeurs des différentes constantes élastiques calculées sont en bon accord avec celles trouvées par l'expérience, comme le montre le tableau IV.II.1. Elles sont aussi en harmonie avec les valeurs calculées par A. J.Gorden et R.G. Gorden [37], H. R. Yazar et al [51], et R. Krishnan et S. K. Roy [53].

La différence entre nos valeurs et celles trouvées expérimentalement par C. S. Smith et L. S. Cain [44] est de 7.4 %, 2.88% et -13.84% pour C_{11} , C_{12} et C_{44} respectivement. Elle est de 19.5%, -5%, -6.2%, 13.16% et 25.17% pour C_{11} , C_{12} , C_{44} , B , et G respectivement par rapport aux valeurs expérimentales mesurées à 4.2 °K par J. T. Lewis et al [45]. Cette différence est de 23.8% pour C_{11} , -5.8% pour C_{12} et -7% pour C_{44} en comparaison avec les valeurs de S. Haussuhl extrapolées à 0 °K [43].

¹ Le module de compression et le module de cisaillement sont calculés à partir des relations :

$$B = (C_{11} + 3C_{12})/2 \text{ et } G = (C_{11} - C_{12})/2.$$

Tableau IV.II.1: Constantes élastiques de KF à 0 GPa en comparaison avec d'autres travaux.

	Nos calculs	Autres calculs	Mesures expérimentales
C_{11} (GPa)	60.72	58.1 ^a , 66.1 ^c , 69.5-70.8 ^e , 61 ^g , 64 ^h ,	65.6 ^b , 79.7 ^{d**} , 75.7 ^{*f} , 65.8 ⁱ
C_{12} (GPa)	14.18	16.3 ^a , 11.9 ^c , 14.9-16.1 ^e , 16 ^g , 16.4 ^h ,	14.6 ^b , 13.4 ^{d**} , 13.5 ^{*f} , 14.9 ⁱ
C_{44} (GPa)	14.23	16.3 ^a , 15.6 ^c , 14.9-16.1 ^e , 16 ^g , 16.4 ^h ,	12.5 ^b , 13.3 ^{d**} , 13.4 ^{*f} , 12.8 ⁱ
B (GPa)	29.696	33.1-34.3 ^e ,	34.2 ^{*f} , 31.87 ⁱ
G (GPa)	23.27	27.3-27.4 ^e	31.1 ^{*f} , 25.45 ⁱ

* : mesuré à 4.2 °K. ** : extrapolé à 0 °K.

^aRef [51], ^bRef [44], ^cRef [31], ^dRef [43], ^eRef [37], ^fRef [45], ^gRef [53], ^hRef [54], ⁱRef [59].

IV.II.2.2 Variation des propriétés élastiques en fonction de la pression

Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés élastiques du KF. Nous montrons sur la figure IV.II.3, les variations des constantes élastiques C_{11} , C_{12} , et C_{44} , le module de compression B et de cisaillement G en fonction de la pression dans la phase B1 et la phase B2, sur une gamme de pression de 0 GPa à 16 GPa.

Toutes les constantes élastiques, dans les deux phases, ont une dépendance fortement linéaire de la pression. En phase B1 il est facile d'observer que les constantes élastiques C_{11} (qu'est la mesure de la résistance à la déformation produit par une contrainte appliquée sur le plan (100) suivant la direction [100] ou la résistance à la contrainte appliquée perpendiculairement à la face de cube), le module de compression B (la résistance au changement de volume), le C_{12} et le module de cisaillement G (la résistance au changement de forme), augmentent avec la pression. Par contre C_{44} (La résistance à la déformation à une contrainte de cisaillement appliqué sur le plan (100) suivant les directions $\langle 010 \rangle$) reste pratiquement invariant. Les constantes C_{11} , C_{12} , B , et G augmentent respectivement de 104.3%, 67%, 92.43% et 115.67%, entre 0 et 6 GPa. C_{44} diminue de 16.08%.

En phase B2, toutes les constantes C_{11} , C_{12} , C_{44} , B et G augmentent en fonction de la pression. Elles changent respectivement de 21.37%, 53.4%, 49.56%, 36.63% et 9.45%, sur un intervalle de pression de 10 GPa à 16 GPa.

Nous avons calculé les dérivées par rapport à la pression des constantes élastiques. Les valeurs que nous avons trouvées sont en parfait accord avec celles calculées par Kailash et al [60] comme le montre le tableau IV.II.2.

En phase B1, dC_{11}/dP , dB/dP , dG/dP et dC_{12}/dP , sont tous positifs. Ce qui signifie que les constantes correspondantes augmentent avec la pression. Tandis que dC_{44}/dP est négatif, C_{44} diminue quand la pression augmente. La dérivée de C_{11} est plus grande que les dérivées de C_{12} , B et G , indiquant que C_{11} est plus sensible à l'augmentation de la pression. Le module de compression B et de cisaillement G en phase B1 ont une variation similaire ($G'= 4.49$ et $B'= 4.582$). En phase B2, les dérivées de toutes les constantes sont positives impliquant l'augmentation de ces constantes en fonction de la pression.

En comparant les valeurs des dérivées des constantes élastiques calculées dans les deux phases, nous aurons $C'_{11}(B1)>C'_{11}(B2)$, $C'_{12}(B1)<C'_{12}(B2)$, $C'_{44}(B1)<C'_{44}(B2)$, $B'(B1)\approx B'(B2)$ et $G'(B1)>G'(B2)$. Donc Le changement de la structure de B1 (NaCl) vers B2 (CsCl) influe sur C_{11} , C_{12} , C_{44} et G , tandis que le module de compression varie presque de la même manière dans les deux phases.

Tableau IV.II.2: les dérivées de pression des constantes élastiques du KF en phase B1 et B2.

		dC_{11}/dP	dC_{12}/dP	dC_{44}/dP	dB/dP	dG/dP
Nos calculs	Phase B1	10.568	1.588	-0.377	4.582	4.49
	Phase B2	5.507	3.692	2.267	4.297	0.908
Autres calculs	Phase B1	10.59 ^c	1.63 ^c	-0.05 ^c	4.81 ^c , 4.36 ^a	4.34 ^c
	Phase B2	-	-	-	-	-
expérimental	Phase B1	-	-	-0.43 ^b	5.26 ^b	5.25 ^b
	Phase B2	-	-	-	-	-

^aRef [62], ^bRef [61], ^cRef [60]

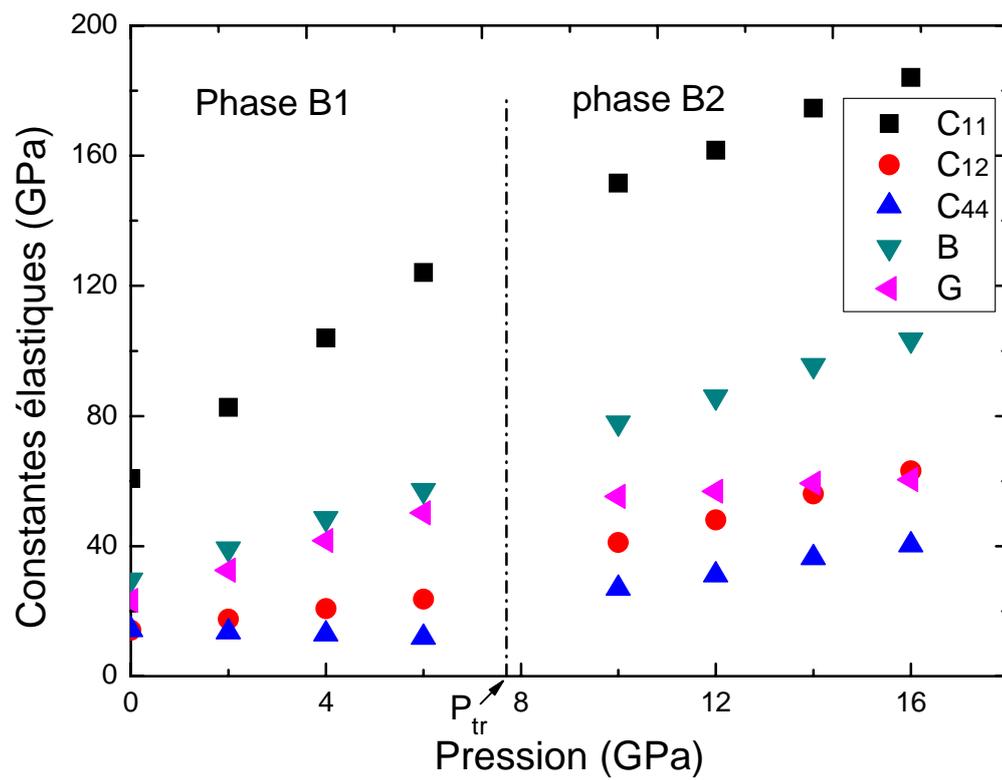


Figure IV.II.3: variation des constantes élastiques en fonction de la pression pour KF.

IV.II.2.3 Effet de la pression sur l'anisotropie pour le KF

Nous avons étudié l'effet de la pression hydrostatique sur l'anisotropie (ou le facteur d'anisotropie) du fluorure de potassium en phase B1 et en phase B2. Ce facteur appelé aussi rapport de Zener Z , qu'est le rapport de deux modules de cisaillements C_{44} et G défini par la relation (1.27).

En phase B1, le module de cisaillement C_{44} diminue légèrement et le module de cisaillement G augmente (la dérivée de pression de C_{44} est très petite par rapport à la dérivée de pression de G : -0.377 pour C_{44} et 4.49 pour G), impliquant la diminution du rapport C_{44} sur G quand la pression augmente (figure IV.II.5). Donc l'anisotropie augmente lorsque la pression augmente.

En phase B2, le module de cisaillement C_{44} augmente avec la pression plus rapidement que le module de cisaillement G (les dérivés de pression pour C_{44} et G sont 2.267 et 0.908 respectivement). Donc le rapport des deux modules C_{44} et G augmente avec la pression (figure IV.II.5), ce qui implique la diminution de l'anisotropie avec la pression.

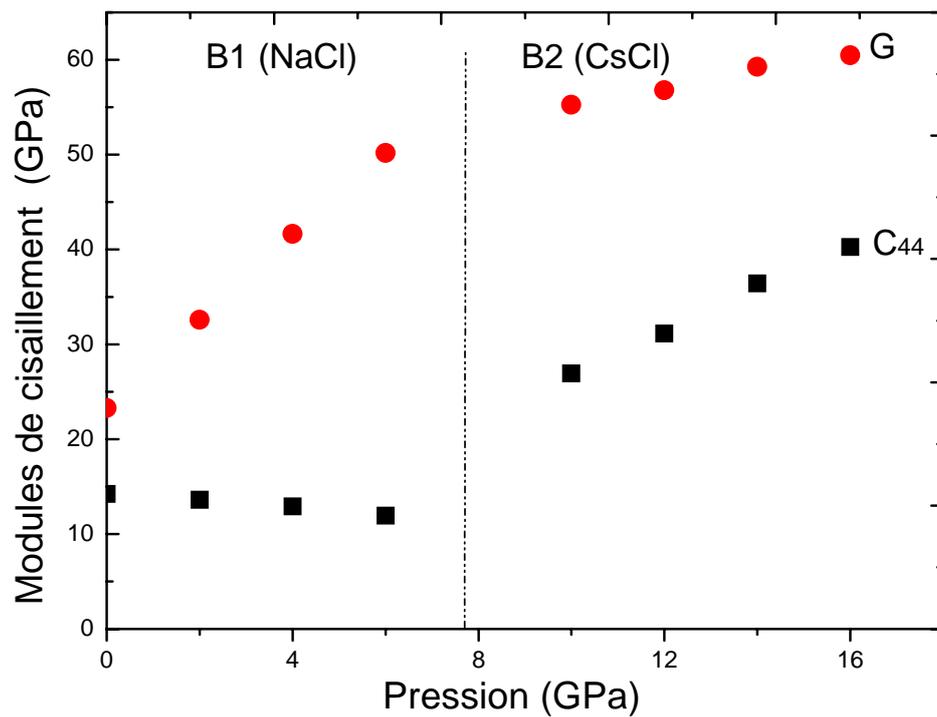


Figure IV.II.4: comparaison entre la variation des deux modules de cisaillement C_{44} et G en fonction de la pression pour le KF en phase B1 et en phase B2.

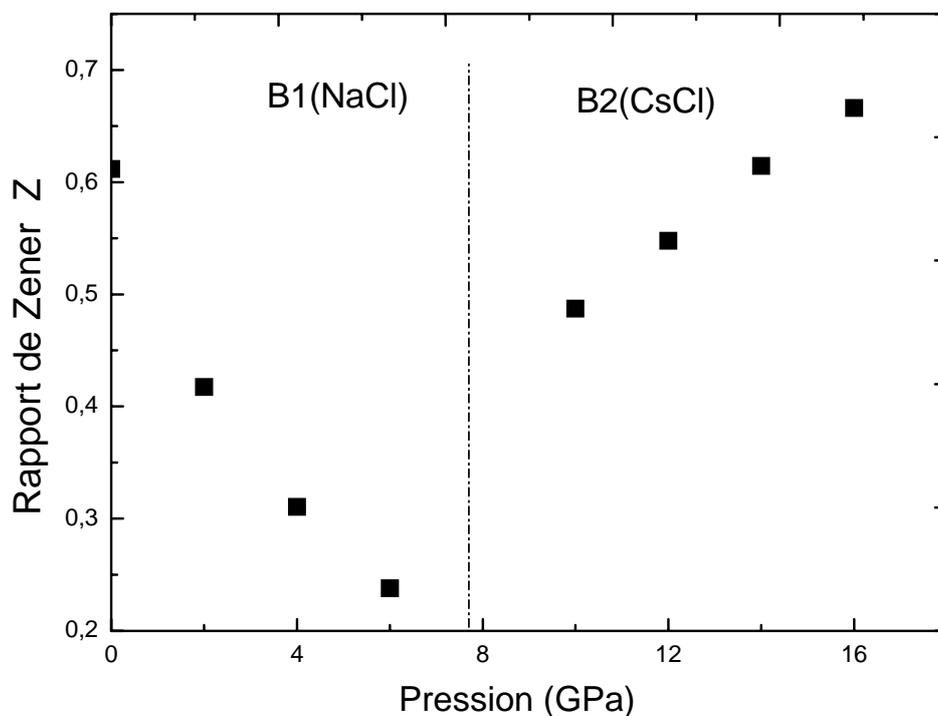


Figure IV.II.5: Variation de l'anisotropie en fonction de la pression pour KF.

IV.III Chlorure de potassium KCl

IV.III.1 Propriétés structurales de chlorure de potassium

IV.III.1.1 Changement de phase

Nous avons calculé la pression de transition de phase du chlorure de potassium à partir des courbes donnant la variation de l'enthalpie en fonction de la pression de 0 GPa à 10 GPa, dans les deux phases B1 (NaCl) et B2 (CsCl). Elle est de 3.46 GPa.

Dans la région où la pression est inférieure à 3.46 GPa, KCl dans sa structure de chlorure de sodium est stable. A partir de cette valeur de pression, c'est la structure de chlorure de césium qui devient stable. La valeur de la pression de changement de phase trouvée est très proche de celles trouvées par A. J. Cohen et R. G. Gordon (3.4 GPa) [37], M. Born et K. Huang (3.6 GPa) [63], W. N. Mei *et al* (3.8 GPa) [9], C. E. Sims *et al* (4.0-4.45 GPa) [29], et T. Kinoshita *et al* (3.5 GPa) [38].

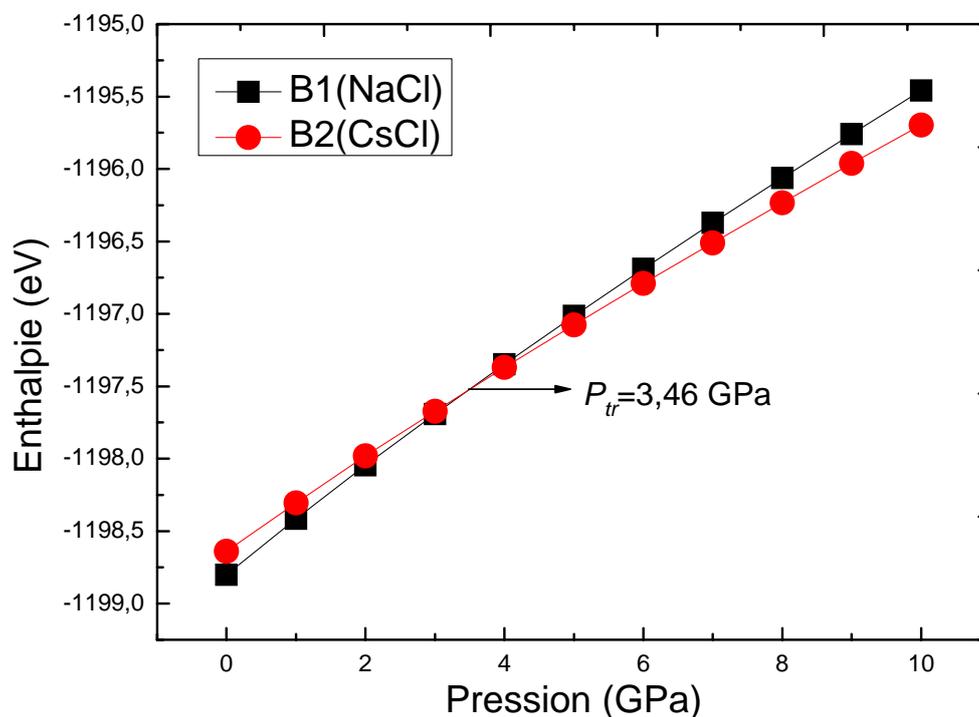


Figure IV.III.1: l'évolution de l'enthalpie en fonction de la pression, détermination de P_{tr} pour le KCl

IV.III.1.2 Équation d'état

L'équation d'état du chlorure de potassium dans les deux structure NaCl et CsCl est montrée figure VI.III.2. En phase B1, le volume relatif V/V_0 a changé de 13.6% et en phase B2 de 10%. C'est donc dans la phase B1 que ce matériau est plus compressible que dans la phase B2 car la phase B2 est plus dense que la phase B1.

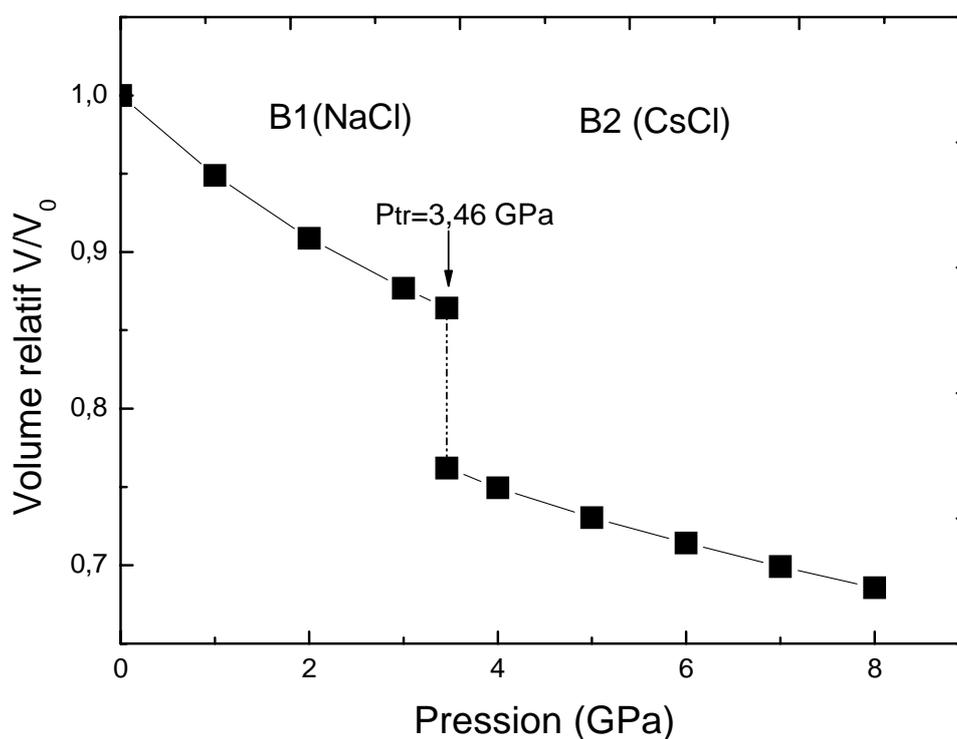


Figure IV.III.2: Représentation de la variation du volume relatif en fonction de la pression hydrostatique pour le KCl.

IV.III.2 Propriétés élastiques du chlorure de potassium KCl

IV.III.2.1 Calcul des constants élastiques à 0GPa

Nos calculs des constantes élastiques dans le cas du KCl à pression nulle est donné dans le tableau (IV.III.1) avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques pour comparaison.

Nos valeurs de C_{11} montrent un bon accord avec les valeurs théoriques trouvées par M. Principe et al [31] et H. R. Yazar [51]. La différence est de -2.8% et 0.04% respectivement.

Pour C_{12} et C_{44} nous avons constaté une erreur de -10.9% et 7.4% avec les valeurs trouvées par K. V. Namjoshi et al [55]. Côté expériences, les valeurs de C_{11} les plus proches de nos calculs sont celles trouvées par F. D. Enck [64] (une erreur de -8.3%), celles de C. S. Smith et L. S. Cain [44] et celles de J. K. Galt [49] (une erreur de -9.1%). Pour C_{12} , nos résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales trouvées par M. H. Norwood et C. V. Briscoe [47], S. Eros et J. R. Reitz [48], J. K. Galt [49], et C. S. Smith et L. S. Cain [44], nous avons trouvé des différences relatives de -4.6%, -3.1%, 1.8%, 3.35% respectivement. Pour C_{44} la plus grande erreur relative calculée est avec les valeurs mesurées par J. K. Galt [49] et M. A. Durand [65] (erreur de 8.14%).

Tableau IV.III.1: propriétés élastiques de KCl en phase B1 à 0GPa.

	Nos calculs	Calculs théoriques	Mesures expérimentales
C_{11} (GPa)	36.482	40.5 ^b , 39 ^c , 39.7-44.4 ^j , 36.3 ^k , 37.5 ^m , 54.53 ^q	41.93-40.9-40.67 ^a , 48.3 ^{d*} , 40.32 ^d , 40.35 ^e , 40.76 ^f , 40.95 ^{lg} , 40.0 ^{lh} , 39.8 ⁱ , 50.9 ^{l*} , 39.8 ⁿ , 36.69 ^o , 39.5 ^p
C_{12} (GPa)	6.312	7,0 ^b , 8 ^c , 8.1-8.5 ^j , 5.4 ^k , 8.4 ^m , 8.12 ^q	10.86-7.06-7.04 ^a , 5.4 ^{d*} , 6.6 ^d , 6.51 ^e , 7.05 ^f , 7.05 ^{lg} , 6.0 ^{lh} , 6.2 ⁱ , 5.8 ^{l*} , 6.1 ⁿ , 1,93 ^o , 4.87 ^p
C_{44} (GPa)	6.804	6.3 ^b , 8 ^c , 8.1-8.5 ^j , 7.6 ^k , 8.4 ^m , 8.12 ^q	6.36-6.31-6.29 ^a , 6.63 ^{d*} , 6.29 ^d , 6.33 ^e , 6.32 ^f , 6.3 ^{lg} , 6.25 ^{lh} , 6.25 ⁱ , 6.7 ^{l*} , 6.3 ⁿ , 6.41 ^o , 6.31 ^p
B (GPa)	16.369	18.6-20.5 ^j , 15.7 ^k	20.2 ^{d*} , 20.8 ^{l*} , 13.52 ^o , 17.79 ^e
G (GPa)	15.085	15.8-18 ^j	22.5 ^{d*} , 17.38 ^o

* : extrapoler de 300 °K à 0 °K. ^l : a 0 °K

^aRef [46], ^bRef [55], ^cRef [53], ^dRef [47], ^eRef [48], ^fRef [56], ^gRef [41], ^hRef [65], ⁱRef [49], ^jRef [37],
^kRef [31], ^lRef [43], ^mRef [51], ⁿRef [44], ^oRef [59], ^pRef [64], ^qRef [52], ^rRef [66].

IV.III.2.2 Variation des propriétés élastiques en fonction de la pression

Nous avons étudié l'effet de la pression sur les propriétés élastique de KCl en phase B1 (NaCl) et en phase B2 (CsCl), sur une gamme de pression entre 0 et 10 GPa. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (IV.III.3).

Les constantes élastiques de KCl sont des fonctions linéaires de la pression.

En phase B1, C_{11} , C_{12} , B , et G augmentent avec la pression et le module de cisaillement C_{44} diminue. C_{11} , C_{12} , B et G augmentent par 93.1%, 59.6%, 84.5% et 100%, respectivement entre 0 et 3 GPa et C_{44} diminue de 16.6%.

En phase B2, toutes les constantes augmentent avec la pression. Elles changent de 27.2%, 74.3%, 66.6%, 43.7% et 9.9%, pour C_{11} , C_{12} , C_{44} , B , et G , entre 4 GPa et 8 GPa respectivement.

Nous avons calculé les dérivées de pression des constantes élastiques du chlorure de potassium (en phase B1 et en phase B2). Elles sont résumées dans le tableau IV. III.2.

En phase B1, C'_{11} , C'_{12} , B' et G' sont tous positifs à l'exception de C'_{44} , ce qui confirme l'augmentation de C_{11} , C_{12} , B et G et la diminution de C_{44} en fonction de la pression.

D'autre part, on remarque que la dérivée de C_{11} est le plus grande par rapport à celles de C_{12} , B , et G , ce qu'implique que C_{11} augmente plus rapidement avec la pression que ces dernières constantes.

En phase B2, toutes les dérivées de pression des constantes élastiques du KCl, sont positives, donc toutes ces constantes augmentent avec la pression.

Lorsqu'on compare le comportement élastique sous pression de KCl dans les deux phases on peut tirer les remarques suivantes ;

- C_{11} et G augmentent en fonction de la pression dans la structure B1 plus que dans la structure B2 (C'_{11} (B1) = 11.336 et C'_{11} (B2) = 4.968 ; G' (B1) = 5.035 et G' (B2) = 0.698). Par contre C_{12} augmente dans la phase B2 plus que dans la phase B1 (C'_{12} (B1) = 1.266 et C'_{12} (B2) = 3.602).
- C_{44} en phase B1 diminue en fonction de la pression ($C'_{44} = -0.366$) et augmente rapidement avec la pression en phase B2 ($C'_{44} = 2.342$).
- Le module de compression B varie presque de la même manière dans les deux phases (B' (B1) = 4.622 et B' (B2) = 4.07).

Nos calculs des dérivées de pression pour le cas du KCl en phase B1 sont en bon accord avec le calcul de Kailash et al (2007) [60]. Pour C_{44} , B et G on a trouvé un très bon accord avec les valeurs expérimentales de R. W. Roberts et C. S. Smith [61].

Tableau IV.III.2: les dérivées de pression des constantes élastiques pour KCl en phase B1 et B2.

		dC_{11}/dP	dC_{12}/dP	dC_{44}/dP	dB/dP	dG/dP
Nos calculs	Phase B1	11.336	1.266	-0.366	4.622	5.035
	Phase B2	4.968	3.602	2.342	4.07	0.698
Autres Calculs	Phase B1	11.81 ^g , 12.77 ^a	1.52 ^g , 1.61 ^a	-0.21 ^g , -0.39 ^a	5.1 ^g , 4.29 ^d , 4.29 ^e	5.03 ^g
	Phase B2	-	-	-	4.11 ^d	-
expér	Phase B1	-	-	-0.56 ^b , -0.39 ^c , -0.39 ^f	6.72 ^b , 6.83 ^c , 5.34 ^f	5.72 ^b , 5.61 ^c , 5.61 ^f
	Phase B2	-	-	-	-	-

^aRef [55], ^bRef [56], ^cRef [67], ^dRef [28], ^eRef [62], ^fRef [61], ^gRef [60].

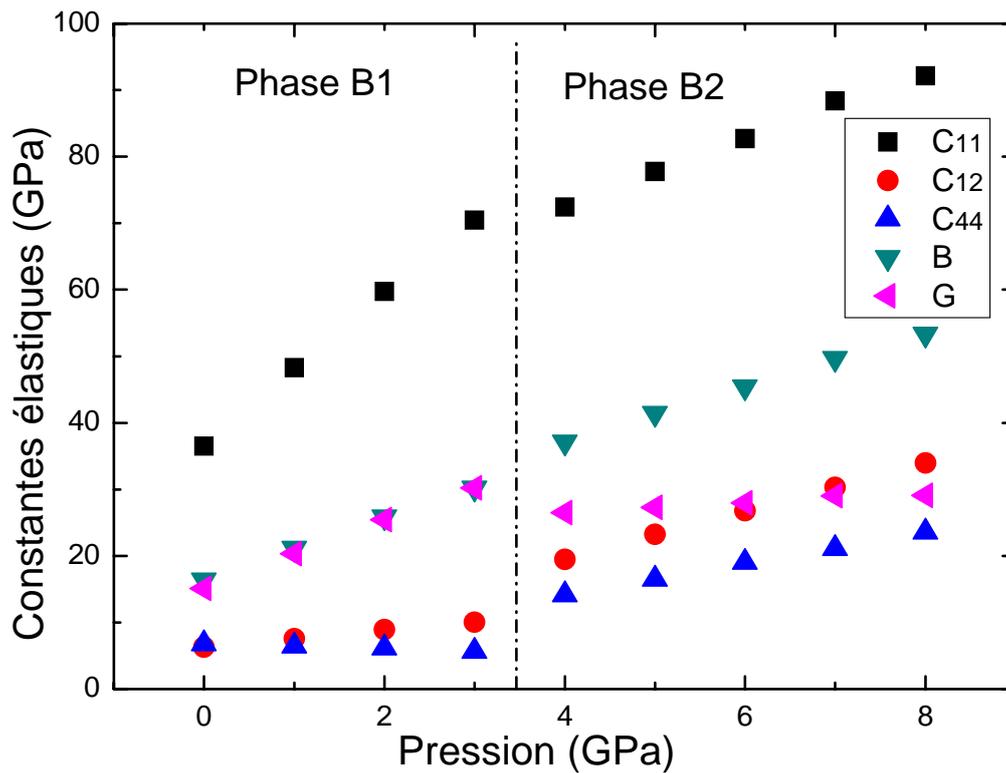


Figure IV.III.3: variation des constantes élastiques du KCl en fonction de la pression.

IV.III.2.3 Effet de la pression sur l'anisotropie élastique dans le cas du KCl

La variation de l'anisotropie élastique en fonction de la pression pour le chlorure de potassium (en phase B1 et en phase B2) est schématisé sur la figure IV.III.5.

En phase B1, C_{44} diminue et G augmente (figure IV.III.4), ainsi le rapport C_{44}/G diminue (figure IV.III.5), donc l'anisotropie augmente lorsque la pression augmente. En phase B2, C_{44} augmente plus rapidement que G comme le montre la figure IV.III.4, le rapport des deux augmente, donc l'anisotropie diminue.

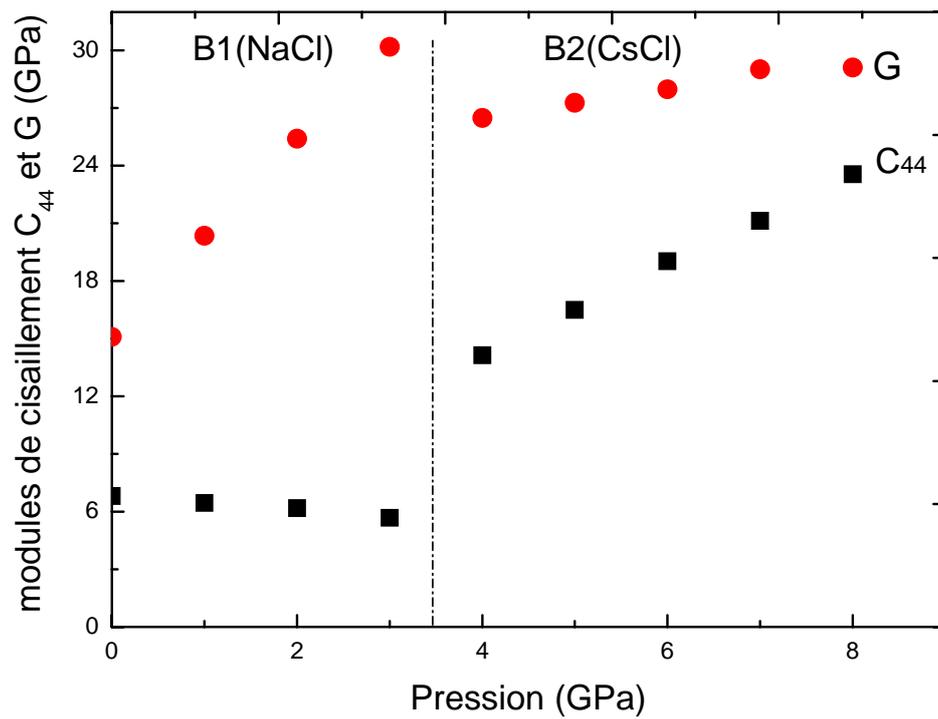


Figure IV.III.4: comparaison entre la variation des deux modules de cisaillement C_{44} et G en fonction de la pression pour le KF en phase B1 et en phase B2.

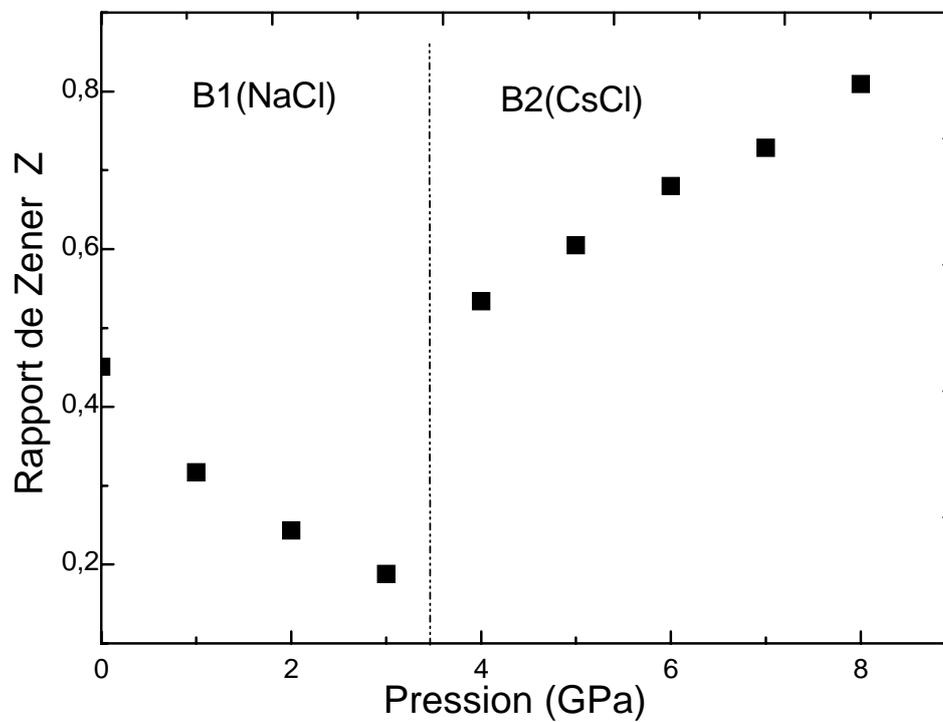


Figure IV.III.5: Variation de l'anisotropie en fonction de la pression pour KCl.

IV.IV Bromure de potassium KBr

IV.IV.1 Propriétés structurales du Bromure de potassium

IV.IV.1.1 Changement de phase

Comme pour le KF et le KCl, la pression de transition de phase pour le KBr a été déterminée à partir du calcul de l'enthalpie en fonction de la pression, figure IV.IV.1.

Notre calcul montre que la pression de changement de phase B1-B2 pour le KBr, est égale à 2.96 GPa. Ce résultat est en bon accord avec les valeurs théoriques trouvées par A. J. Cohen et R. G. Gordon (2.3 GPa) [37], W. N. Mei et al (3.1 GPa) [9] et M. Born et K. Huang (2.9 GPa) [63].

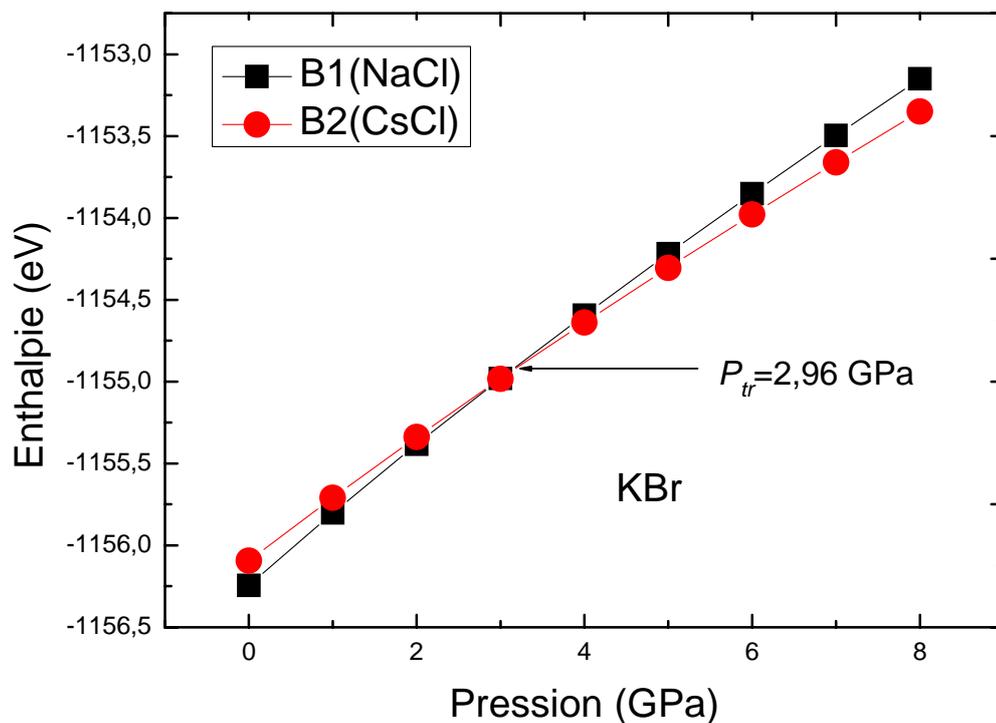


Figure IV.IV.1 : l'évolution de l'enthalpie en fonction de la pression, Détermination de P_{tr} pour KBr

IV.IV.1.2 Équation d'état

Sur la figure IV.IV.2, nous avons tracé l'équation d'état (variation de volume relative en fonction de la pression) du bromure de potassium. La courbe montre un comportement habituel, une diminution de V/V_0 en phase B1 et en phase B2 quand la pression augmente.

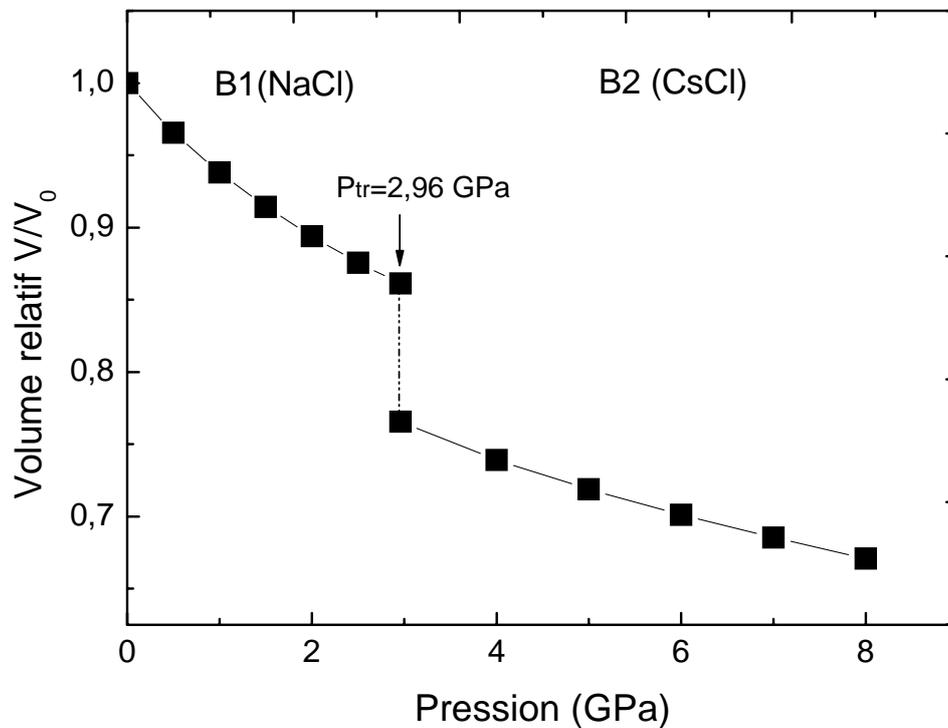


Figure IV.IV.2: Représentation de la variation du volume relatif en fonction de pression hydrostatique pour le KBr.

IV.IV.2 Propriétés élastiques

IV.IV.2.1 Calcul des constantes élastiques à 0GPa

Le tableau (IV.IV.1), récapitule nos calculs des constantes élastiques, C_{11} , C_{12} , C_{44} , B , G , de KBr en phase B1 à pression nulle (0 GPa) avec d'autres mesures expérimentales et calculs théoriques.

Les valeurs trouvées des constantes élastiques, des modules d'élasticité sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Par exemple, pour les constantes C_{11} , C_{12} , et C_{44} nous avons trouvé une erreur relative égale à : 10.45%, -9.78%, et 8.8%, respectivement en comparaison avec les valeurs expérimentales de C. S. Smith et L. S. Cain [44]. D'autre part, nos calculs sont en bon accord avec le calcul de S. Singh et al [21], (des différences relatives de -0.36%, -21%, -29% et -5.3% ont été calculées respectivement pour C_{11} , C_{12} , C_{44} et B).

Tableau IV.IV.1: propriétés élastiques de KBr en phase B1 à 0GPa.

	Notre calcul	Calculs théoriques	Mesures expérimentales
C_{11} (GPa)	29.99	33.1 ^a , 34.3-41.6 ^c , 30.1-42.0 ^f ,	33.5 ^b , 34.6 ^d -43.0 ^{d*} , 34.5 ^e , 34.68 ^g , 34.5 ^h
C_{12} (GPa)	4.94	7.0 ^a , 6.8-7.0 ^c , 5.99-7.01 ^f ,	4.5 ^b , 5.8 ^d -5.5 ^{d*} , 5.4 ^e , 5.8 ^g , 5.4 ^h
C_{44} (GPa)	5.44	7.0 ^a , 6.8-7.0 ^c , 7.02-9.63 ^f ,	5.0 ^b , 5.05 ^d -5.7 ^{d*} , 5.08 ^e , 5.07 ^g , 5.08 ^h
B (GPa)	13.29	16.0-18.6 ^c , 14-15.2 ^f ,	18.0 ^{d*} , 15.10 ^h
G (GPa)	12.53	13.8-17.3 ^c ,	18.8 ^{d*} , 14.55 ^h

*: extrapolé à 0 °K.

^aRef [51], ^bRef [44], ^cRef [37], ^dRef [49], ^eRef [50], ^fRef [21], ^gRef [68], ^hRef [61], ⁱRef [66].

IV.IV.2.2 Variation des propriétés élastiques du KBr en fonction de la pression

La variation des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44}), du module de compression B et de cisaillement G , de KBr dans les deux phases B1 et B2 avec la pression entre 0 GPa et 10 GPa, est schématisé sur la figure (IV.IV.3).

Les constantes élastiques de bromure de potassium en phase B1 et en phase B2 varient linéairement en fonction de la pression. La constante C_{11} en phase B1 est très sensible à la pression. Elle augmente rapidement avec la pression, sa dérivée de pression est de 11.507.

Le module de cisaillement C_{44} diminue légèrement et le module de cisaillement G augmente lorsque la pression croît et G augmente beaucoup plus que le module de compression B .

En phase B2, on remarque facilement que la sensibilité à la pression des constantes C_{11} et G diminuent par rapport à la phase B1 car les dérivées de pression de ces deux constantes sont respectivement 11.507 et 5.208 en phase B1, et 5.98 et 1.154 en phase B2.

On remarque aussi une légère diminution sur la vitesse de la variation du module de compression B en fonction de la pression dans la phase B2 par rapport à la phase B1 (une différence relative de 5.57%).

IV.IV.2.2.1 Les dérivées de pression des constantes élastiques

Les dérivées de pression des constantes élastiques de bromure de potassium en phase B1 et B2 sont présentées dans le tableau IV.IV.2. On a trouvé un bon accord avec les valeurs expérimentales trouvées par R. W. Roberts et C. S. Smith [61]. La différence pour dC_{44}/dP , dB/dP , et dG/dP , est de 9.09%, 14.07%, et 8.31%, respectivement. Nos valeurs sont aussi en bon accord avec le calcul de Kailash et al [60].

En phase B2, une diminution de dC_{11}/dP , dB/dP , et dG/dP , et une augmentation de dC_{12}/dP et dC_{44}/dP ont été observées.

Tableau IV.IV.2: les dérivées de pression des constantes élastique pour le KBr.

		dC_{11}/dP	dC_{12}/dP	dC_{44}/dP	dB/dP	dG/dP
Nos calculs	Phase B1	11.507	1.183	-0.30	4.704	5.208
	Phase B2	5.98	3.673	2.532	4.442	1.154
Autres Calcule	Phase B1	12.01 ^e	1.51 ^e	-0.23 ^e	4.66 ^a , 5.16 ^e 5.04-6.12 ^b 4.29-4.55 ^c	5.14 ^e
	Phase B2	-	-	-	-	-
expériences	Phase B1	-	-	-0.33 ^d	5.47 ^d	5.68 ^d
	Phase B2	-	-	-	-	-

^aRef [62], ^bRef [21], ^cRef [69], ^dRef [61], ^eRef [60]

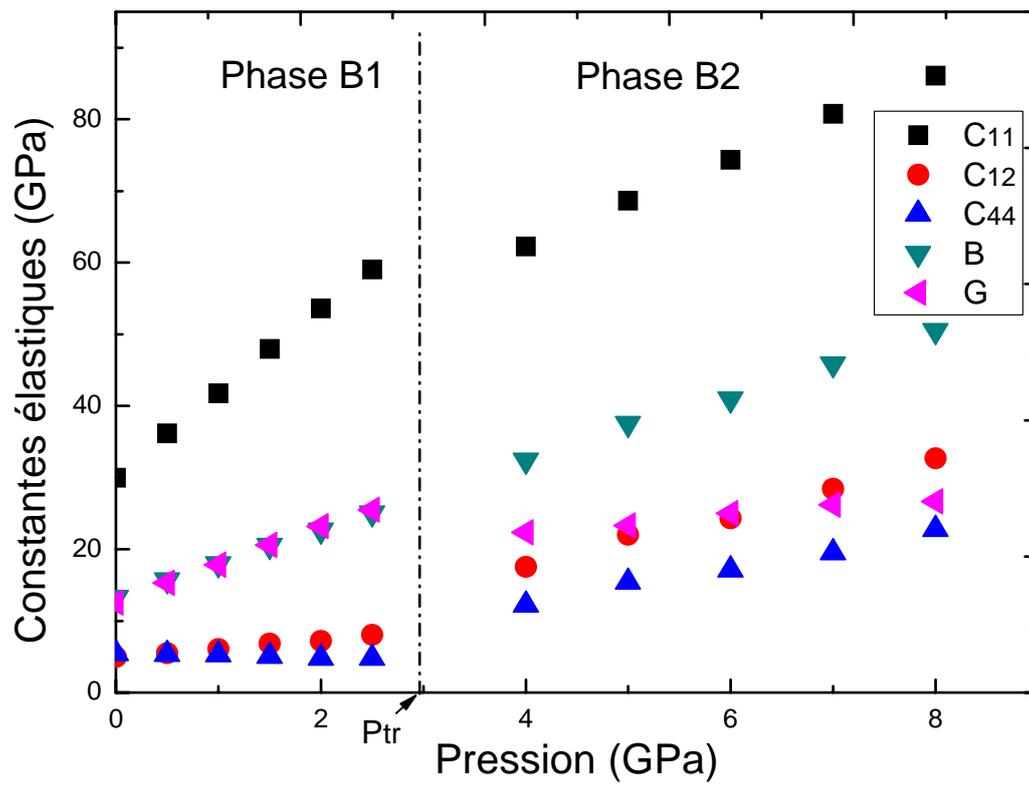


Figure IV.IV.3: variation des constantes élastiques du KBr en fonction de la pression.

IV.IV.2.3 Variation de l'anisotropie élastique du KBr en fonction de la pression

La figure IV.IV.5 montre la variation de l'anisotropie élastique en fonction de la pression. En phase B1, C_{44} diminue très peu en fonction de la pression par contre G augmente rapidement (figure IV.IV.4), ce qui implique que le rapport Zener (le rapport des deux modules de cisaillement C_{44} et G), diminue lorsque la pression augmente (figure IV.IV.5), par conséquent il y a augmentation de l'anisotropie élastique.

En phase B2, le module de cisaillement C_{44} augmente plus rapidement que le module de cisaillement G (figure IV.IV.4), donc le rapport de Zener augmente avec la pression (figure IV.IV.5), ce qui implique la diminution de l'anisotropie.

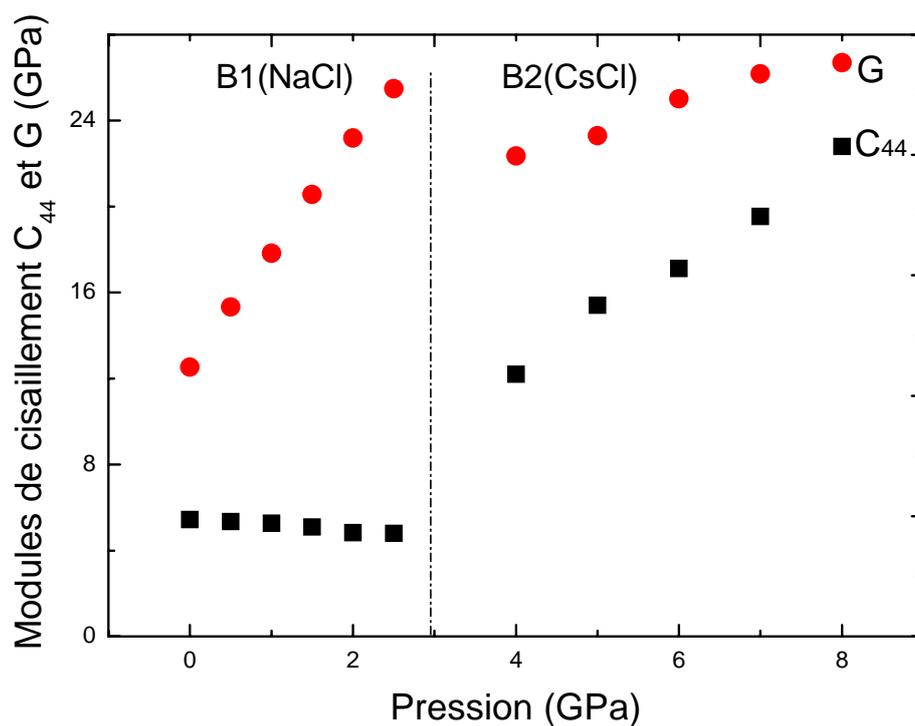


Figure IV.IV.4: comparaison entre la variation des deux modules de cisaillement C_{44} et G en fonction de la pression pour le KBr en phase B1 et en phase B2

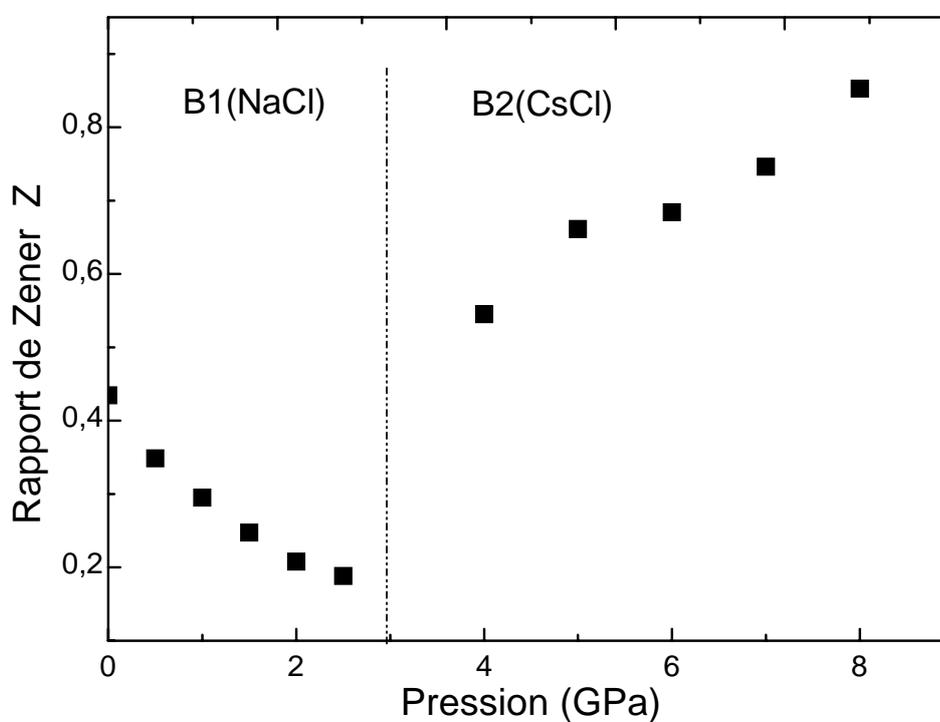


Figure IV.IV.5: variation de l'anisotropie du KBr en fonction de la pression.

IV.V Variation des propriétés élastiques en fonction de l'élément

Les propriétés élastiques dépendent essentiellement de deux facteurs : le type de la liaison interatomique (la rigidité de liaison), et l'empilement atomique (la structure ou l'arrangement des atomes).

Chaque type de liaisons interatomiques est caractérisé par leur propre énergie dite de liaison. La rigidité d'une liaison interatomique est définie par cette énergie. Les halogénures alcalins sont formés par des liaisons ioniques qui sont des liaisons fortes et ont des modules d'élasticité élevés. L'énergie de liaison ionique est la somme de l'énergie d'attraction coulombienne, de l'énergie de répulsion et de l'énergie de formation des ions par rapport aux atomes neutres. Elle diminue quand la distance inter-ionique augmente.

Sur les figures IV.V.1 et IV.V.2, nous avons comparé les propriétés élastiques de groupe halogénure de potassium à 0 GPa (en phase B1), et 10 GPa (en phase B2). Les valeurs des constantes élastiques de fluorure de potassium sont plus élevées que celles du chlorure de potassium et ces dernières sont plus élevées que celles du bromure de potassium. C'est parce que la distance inter-ionique augmente lorsque en passant de F à Cl puis à Br (dans l'ordre croissant du rayon ionique de l'anion : $R_{Br} > R_{Cl} > R_F$).

Si la distance inter-ionique r augmente, augmentation du rayon de l'anion de F à Br, l'énergie de liaison (l'énergie de maille) diminue, ce qui implique la diminution des constantes élastiques. Au contraire, lorsque la distance inter-ionique diminue, l'énergie de liaison augmente donc les constantes élastiques augmentent.

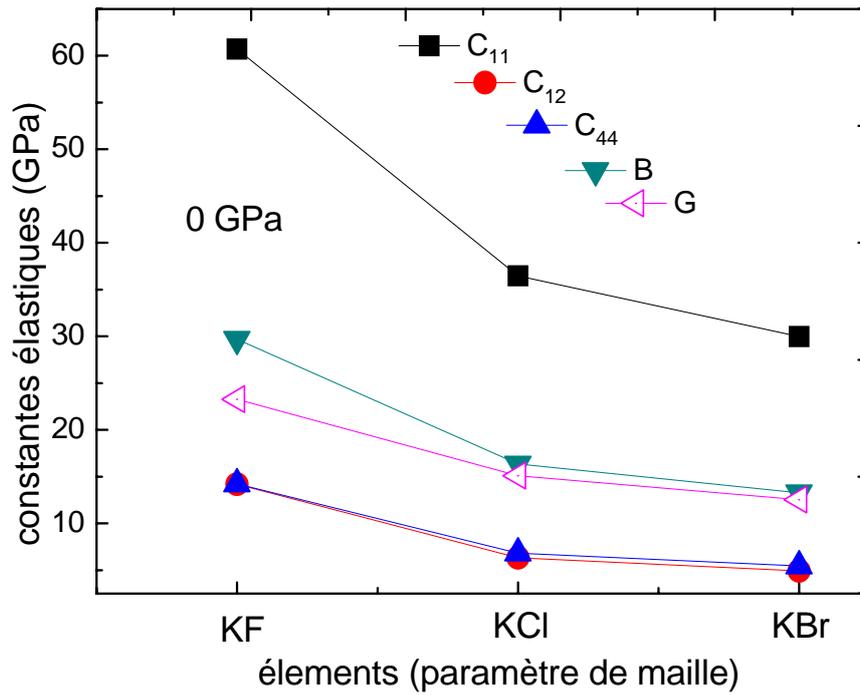


Figure IV.V.1: comparaison entre les propriétés élastiques de KF, KCl, et KBr en phase B1 à 0 GPa

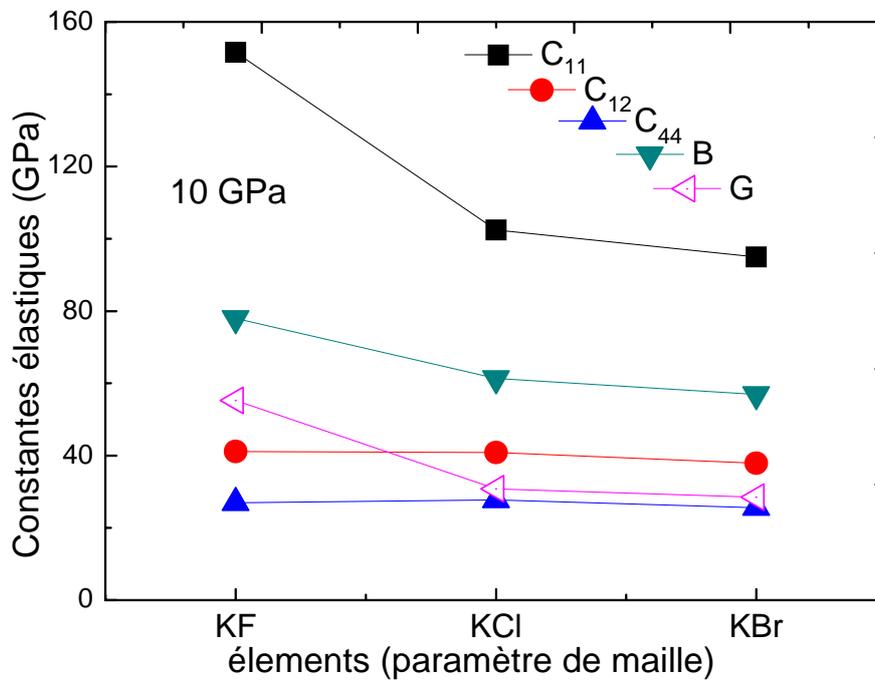


Figure IV.V.2: comparaison entre les propriétés élastiques de KF, KCl, et KBr en phase B2 à 10 GPa.

IV.VI Variation des propriétés élastique avec la variation de la structure

Le deuxième facteur qui influe sur les propriétés élastiques est l'empilement atomique, la façon dans laquelle les atomes sont empilés. Il donne la compacité de système.

Les cristaux ioniques ont deux empilements compacts de type AB, la structure de chlorure de sodium (NaCl) et la structure de chlorure de césium (CsCl). Les deux formes cristallines présentent une compacité maximale, bien que la structure CsCl est plus dense. D'où la grande résistance à la déformation des cristaux ioniques.

Pour les halogénures de potassium KF, KCl, et KBr, en structure de chlorure de sodium (NaCl), nous avons trouvé que $Z < 1$. L'anisotropie augmente pour ce groupe lorsqu'on passe de F à Cl à Br, reflétant l'augmentation de la polarisabilité des anions.

En phase B1 (B2) l'anisotropie augmente (diminue) quand la pression augmente.

IV.VII Stabilité mécanique et relations de Cauchy des halogénures de potassium

Les conditions de Born de la stabilité mécanique à 0 GPa sont satisfaites dans la phase structurale NaCl:

$$(C_{11} + 2C_{12}) > 0, \quad (C_{11} - C_{12}) > 0, \quad C_{44} > 0.$$

Nos calculs montrent que les halogénures de potassium KF, KCl et KBr, en phase B1, n'obéissent pas à la relation de Cauchy ($C_{12} = C_{44}$), à pression nulle.

IV.VIII Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement structural et élastique des halogénures de potassium KF, KCl, et KBr, sous pression hydrostatique.

Nous avons trouvé un bon accord entre nos résultats et d'autres calculs théoriques et/ou mesures expérimentales.

Nous avons trouvé les valeurs de la pression de transition de phase : 7.701 GPa, 3.46 GPa et 2.96 GPa respectivement pour le fluorure de potassium, chlorure de potassium et bromure de potassium.

Le volume relatif diminue lorsque la pression augmente pour les trois composés KF, KCl, et KBr dans les deux phases cristallines.

La phase B1 est plus compressible que la phase B2, ce qui implique que la structure CsCl est plus dense que la structure NaCl. Le fluorure de potassium est moins compressible que le chlorure et le bromure de potassium, et la résistance à la compression augmente si la distance interatomique diminue.

Nos études des propriétés élastiques des halogénures de potassium sous pression montrent que toutes les constantes élastiques varient linéairement avec la pression dans les deux phases cristallines.

A pression nulle, les valeurs des constantes élastiques calculées pour le fluorure de potassium sont supérieures à celles du chlorure de potassium et bromure de potassium.

Nous avons trouvé que la résistance au changement de longueur C_{11} et de volume B est plus élevée que la résistance au changement de forme C_{12} , C_{44} et G .

En phase B1, C_{11} est plus sensible au changement de pression par rapport à C_{12} et C_{44} . C_{44} change légèrement (quasi-constante) avec la pression en phase B1. En phase B2 la vitesse de la variation de C_{11} diminue par rapport à la phase B1.

C_{12} et C_{44} varient rapidement avec la pression en phase B2 que la phase B1. Le module de cisaillement G varie faiblement avec la pression. Nous avons aussi trouvé que le module de compression varie avec la pression de la même façon dans les deux phases.

Nos calculs montrent que les constantes élastiques augmentent si la distance inter-ionique diminue et l'application des grandes valeurs de pression devrait mener à une augmentation des constantes élastiques.

Pour la famille des halogénures de potassium, en phase B1 nous avons trouvé que le rapport de Zener (facteur d'anisotropie) est inférieur à 1. L'anisotropie augmente de KF à KBr (lorsqu'on descend le tableau périodique, reflétant l'augmentation de la polarisabilité de

l'anion si on se déplace de la fluorine vers le chlore, augmentation du rayon ionique). La variation du rapport de Zener en fonction de la pression montre qu'en phase B1, l'anisotropie augmente avec la pression, par contre en phase B2 elle diminue.

A pression nulle, potassium fluoride, potassium chloride et potassium bromide n'obéissent pas à la relation de Cauchy.

CONCLUSION

Conclusion

L'objectif que nous avons fixé dans ce travail est l'étude du comportement structurale, le changement de phase et le comportement élastique de trois matériaux appartenant à la famille des halogénures de potassium (KX ; X = F, Cl et Br) sous pression hydrostatique.

Pour cela nous avons utilisé la 'density fonctionnal theory' (DFT) incluse dans le code CASTEP.

Nous avons montré que les trois matériaux subissent des transitions de phase à partir d'une structure de chlorure de sodium (phase B1) vers une structure de chlorure de césium (phase B2). Ces transitions apparaissent autour de 7.7 GPa, 3.46 GPa et 2.96 GPa respectivement pour KF, KCl et KBr.

En étudiant le changement du volume V/V_0 , nous avons déduit que les différents matériaux sont plus denses (plus compacts) dans la phase B2 que dans la phase B1. La phase B2 moins compressible que la phase B1.

Nous avons calculé les constantes élastiques : C_{11} , C_{12} , C_{44} , le module de compression B et le module de cisaillement G de ces trois composés dans les deux phases.

En phase B1, C_{11} varie plus rapidement avec la pression par rapport aux autres constantes. Le module de compression B et le module de cisaillement G changent de la même manière en fonction de la pression et C_{44} diminue légèrement.

En phase B2, C_{11} reste toujours plus sensible au changement de pression mais cette sensibilité est moins forte que dans la phase B1.

Contrairement à la phase B1, en phase B2, C_{44} augmente avec la pression et la vitesse d'augmentation de C_{44} est plus grande que celle de G .

L'effet de la pression sur l'anisotropie des trois composés a été vérifié dans les deux structures. Nous avons trouvé qu'en phase B1 l'anisotropie augmente avec la pression par contre en phase B2 elle diminue.

Nous avons comparé nos résultats avec d'autres travaux effectués sur les mêmes matériaux. Un très bon accord, en général, a été trouvé entre nos valeurs et celles des mesures expérimentales ainsi que celles des travaux théoriques.

Pour mieux comprendre le comportement de ce type de matériaux, nous pensons étudier dans le futur d'autres propriétés telles que les propriétés électroniques, optiques,... sous condition extrême (pression et température).

Bibliographie

- [1] S. Froyen et M. L. Cohen, *J. Phys. C : Solid State Phys.* 19, 2623 (1986).
- [2] M. A. Blanco et al, *Phys. Rev. B.* 62, 12028 (2000).
- [3] A. M. Pendas et al, *Phys. Rev. B* 49, 3066 (1994).
- [4] E. Schreiber, O. L. Anderson et N. Soga, *Elastic constants and their measurement* (MC Graw-Hill 1973).
- [5] A. R. Oganov, J. P. Brodholt et G. D. Price, *EMU Notes in mineralogy*, Vol. 4 (2002), chapitre 5. 83-170.
- [6] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7th édition (Dunod, Paris 1998).
- [7] M. F. Ashby et D. R. H. Jones, *matériaux propriétés et applications* (Dunod, Paris 1998).
- [8] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, *Physique des solides* (EDP Science, 2002).
- [9] W. N. Mei et al, *Phys. Rev. B* 61, 11425 (2000).
- [10] <http://www.webelements.com/webelements/compounds/>
- [11] J. C. Slater, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* 61, 144 (1926).
- [12] P. W. Bridgman, *Z. Kristallogr.* 67, 363 (1928); *Phys. Rev.* 48, 893 (1935).
- [13] S. N. Vaidya et G. C. Kennedy, *J. Phys. Chem. Solids* 32, 951 (1971).
- [14] Y. Sato-Sorensen, *J. Geophys. Res.* 88 3543 (1983).
- [15] D. L. Heinz et R. Jeanloz, *Phys. Rev. B* 30, 6045 (1984).
- [16] P. W. Bridgman, *Pro. Am. Acad. Arts Sci.* 72, 645 (1937); 76, 1 (1945).
- [17] W. A. Bassett, T. Takahashi et J. K. Campbell, *Trans. Am. Cryst. Assoc.* 5, 93 (1969)
- [18] D. B. Hayes, *J. Appl. Phys.* 45, 1208 (1974)
- [19] A. N. Dremin, S. V. Pershin et V. F. Pogorelov, *Combust. Explos. Shock Waves.* 1, 1 (1965)
- [20] T. Mashimo et al, *J. Phys. : Condens. Matter.* 14, 10783 (2002).
- [21] S. Singh et al, *Phys. Stat. Sol. (a)* 180, 459 (2000).
- [22] A. J. Darnell et W. A. McCollum, *J. Phy. Chem. Solid; Pregamon Press.* Vol.31, 805-815 (1970).
- [23] G. C. Kennedy et P. N. LaMori, *J, Geophy. Res.* 67, 851 (1962).
- [24] P.W. Bridgman, *Phys. Rev.* 57, 237 (1940).
- [25] K. Doll et H. Stoll, *phys. rev. B* 56, 10121 (1997).
- [26] K. Doll ET H. Stoll, *ArXiv: cond-mat/9801031 V1* 6 Jan 1998.

- [27] M. Florez et al, Phys.Rev.B66, 144112 (2002).
- [28] J. M. Recio et al, Phys. Rev. B 48, 5891 (1993).
- [29] C. E. Sims et al, Phys. Rev. B 57, 11164 (1998).
- [30] A. M. Pendas et al, Phys. Rev. B 49, 3066 (1994).
- [31] M. Prencipe et al, Phys. Rev. B 51, 3391 (1995).
- [32] A. M. Pendas et al, Phys. Rev. B 56, 3010 (1997).
- [33] N. V. K. Prabhakar et al, J. Phys.: Conds. Matter 2, 3445 (1990).
- [34] S. Zhang et N. Chen, Acta. Materialia. 51, 6151 (2003), Materials Science and Engineering B99, 588 (2003).
- [35] S. Froyen et M. L. Cohen, J. Phys. C : Solid State Phys. 19, 2623 (1986).
- [36] Y. S. Kim et R.G. Gordon, Phys. Rev. B 9, 3548 (1974).
- [37] A. J. Cohen et R. G. Gordon, Phys. Rev. B 12, 3228 (1975).
- [38] T. Kinoshita. T. Mashimo et K. Kawamura, J. Phys. : Condens. Matter 17, 1027 (2005).
- [39] M. Parrinello et A. Pahman, J. Phys. C: Solid State Phys. 6, 511 (1981).
- [40] I. Ruff et al, J. Chem. Phys. 91, 3148 (1989).
- [41] D. Lazarus, Phys. Rev. 76, 545 (1949).
- [42] Tai-Hyng Kwon, Physica B.205, 327 (1995).
- [43] S. Haussuhl, Z.Phys.159, 223 (1960).
- [44] C. S. Smith et L. S. Cain, J. Phys. Chem. Solids. 36, 205 (1975).
- [45] J. T. Lewis, A. Lehoczky, et C. V. Briscoe, Phys. Rev. 161, 877 (1967).
- [46] S. Hart, Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D), Ser. 2, Vol. 1, 1277 (1968).
- [47] M. H. Norwood et C. V. Briscoe, Phys. Rev. 112, 45 (1958).
- [48] S. Eros et J. R. Reitz, J. Appl. Phys. 29, 683 (1958).
- [49] J. K. Galt, Phys. Rev. 73, 1460 (1948).
- [50] H. B. Huntington, Phys. Rev. 72, 321 (1947).
- [51] H. R. Yazar, S. Agan et K. Colakoglu, Turk. J. Phys. 25, 345 (2001).
- [52] M.J. Sangster et R. M. Atwood, J. Phys. C 11, 1541 (1978).
- [53] R. S. Krishnan et S. K. Roy, Proc. Soc. 210, 481 (1952).
- [54] A. M. Karo, J. Chem. Phys. 31, 1489 (1959); 33, 7 (1960).
- [55]K. V. Namjoshi, S. S. Mitra, et J. F. Vetelino, Phys. Rev. B 3, 4398 (1971).
- [56] J. R. Drabble et R. E. B. Strathen, Proc. Phys. Soc. 92, 1090 (1967).
- [57] M.D. Segall et al, J. Phys. Condens. Matter 14, 2717-2744 (2002).
- [58] L. L. Boyer, Phys. Rev. B 23, 3673 (1981).

- [59] David J. Green, An introduction to the mechanical properties of ceramics (Cambridge university press, 1998).
- [60] Kailash, K. M. Raju, S. K. Shrivastava, et K. S. Kushwaha, Physica B.390, 270 (2007).
- [61] R. W. Roberts et C. S. Smith 1970a, J. Phys. Chem. Solids. 31, 619-634.
- [62] A. M. Pendas, Phys. Rev. B 62, 13970 (2000).
- [63] M. Born et K. Huang, Dynamic Theory of Crystal Lattices (Oxford U. P., London, 1954). P.162.
- [64] F. D. Enck, Phys. Rev. 119, 1873 (1960).
- [65] M. A. Durand, Phys. Rev. 50, 449 (1936).
- [66] R. W. Carpick et al, Tribology Letters 5, 91 (1998).
- [67] R. A. Bartels et D. E. Schuele, J. Phys. Chem. Solids. 26, 537-49 (1965).
- [68] O. D. Slagle et H. A. Mokinstry, J. Appl. Phys. 38, 446 (1967).
- [69] V. P. Gupta et S. K. Sipani, Phys. Stat. Sol. (b) 161, 131(1990).
- [70] B. Holm et R. Ahuja, J. Chem. Phys. 111 2071 (1999)
- [71] J. P. Perdew et al, Phys. Rev. B **46** 6671 (1992).

ملخص

هالوجينات البوتاسيوم لها أهمية فيزيائية كبيرة. تجد تطبيقاتها في opto-électronique و تمثل نموذج تطبيقي للمركبات الأيونية الأخرى. التغيير في البنية لهذه المركبات من بنية NaCl (Fm-3m, phase B1) الى بنية CsCl (Pm-3m, phase B2) هي من بين التغيرات في البنية الأكثر بساطة و الأكثر نموذجية. يظهر عند الضغط العالي في عدد كبير من الهالوجينات الألكالية (halogénures alcalins). الهدف من هذا العمل هو ايجاد ضغط التغيير في البنية لهالوجينات البوتاسيوم (KF ، KCl و KBr)، تغيير الحجم بدلالة الضغط ودراسة أثر الضغط على خصائصها البنيوية و المرورية. معاملات المرورية و معامل الانضغاط حسبوا باستعمال برنامج CASTEP الي يعتمد على نظرية (density fonctionnal theory).

Abstract

The potassium halides are of great physical interest. They find applications in the manufacture of opto-electronic devices and serve as a typical model for other ionic compounds.

The phase transformation of these materials from the NaCl-type (B1 phase, Fm-3m) to the denser CsCl-type structure (Pm-3m, B2 phase) is a typical reconstructive process. It occurs at high pressure for a number of alkali halides.

The purpose of the work is to determine the transition pressure of the potassium halide crystals (KF, KCl and KBr), the volume variation as function of pressure and to examine the pressure dependence of their structural and elastic properties. The elastic stiffness coefficients and Bulk modulus have been calculated using CASTEP code based on density fonctionnal theory.

Résumé

Les halogénures de potassium sont d'un intérêt physique considérable. Ils trouvent leurs applications en opto-électronique et représentent un modèle typique pour les autres composées ioniques.

La transformation de phase de ces matériaux de la structure NaCl (Fm-3m, phase B1) vers la structure CsCl (Pm-3m, phase B2) est l'une des transitions de phase les plus simples et les plus typiques. Elle apparaît à haute pression pour un bon nombre de halogénures alcalins.

Le but de ce travail est de déterminer la pression de transition des halogénures de potassium (KF, KCl et KBr), le changement de volume en fonction de la pression et d'examiner l'effet de la pression sur leurs propriétés structurales et élastiques. Les constantes élastiques ainsi que le module de compression ont été calculés en utilisant le code CASTEP basé sur la « density fonctionnal theory ».