

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique Et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة سطيف 1

Université de Sétif 1

THESE

Présenté à la faculté des sciences

Département de Physique

Pour l'obtention du diplôme de

Doctorat en Sciences

Option : Physique du solide

Par :

M^{me} BIOUS Nadhira

THÈME :

Etude des propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques des halogénures à base de cuivre

Soutenue le : 03/02/2018

Devant le jury composé de :

| | | | | |
|------------|-------------|-------|----------------------|-----------|
| BOUHEMADOU | Abdelmadjid | Prof. | Université Sétif1 | Président |
| KASSALI | Kamel | Prof. | Université Sétif1 | Encadreur |
| BOUARISSA | Nadir | Prof. | Université de M'sila | Examineur |
| SAIB | Salima | Prof. | Université de M'sila | Examineur |
| MAOUCHE | Djamel | Prof. | Université Sétif1 | Examineur |
| RUTERANA | Pierre | Prof. | Université de Caen | Examineur |

إهداء

إلى أُمي الغالية وإلى ذاكرة أبي العزيز
إلى إخوتي الأحبة وإلى أخواتي الحبيبات
إلى زوجي العزيز وكل عائلته المحترمة
إلى أبنائي الأعزاء

الحمد لله رب العالمين

Remerciements

Le modeste travail présenté dans cette thèse a été réalisé au **Laboratoire d'optoélectronique & composants, Université de Setif1**; je tiens avant tout à adresser toute mon gratitude à M^r le professeur **Kassali Kamel**, en tant que Directeur de cette thèse, s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce modeste travail, ainsi que pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il a bien voulu me consacrer.

Je suis tout particulièrement sensible à l'honneur que me fait M^r le Professeur **Abdelmadjid Bouhemadou**, chercheur associé au Laboratoire d'élaboration de nouveaux matériaux et leurs caractérisations, Université de Sétif1, en acceptant d'être Président de jury dans ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à M^r **Nadir Bouarissa**, Professeur à l'Université de M'sila, à M^r le Pr **Xiao-Wei Sun**, Directeur de recherche à " School of Mathematics and Physics, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, PR, China", et à M^r le Pr **Khellil Bouamama**, chercheur associé au Laboratoire d'Optoélectronique & Composants, Université de Sétif1, pour le temps qu'ils m'ont consacré aux discussions de l'essentiels des résultats obtenus de ce travail malgré leurs multiples occupations.

Je remercie les Professeurs M^r **Nadir Bouarissa** et M^{me} **Salima Saib**, de l' Université de M'sila, le Professeur M^r **Djamel Maouche**, de l'Université de Sétif1, et M^r le Professeur **Pierre Ruterana** de l'Université de **Caen**, de m'avoir fait l'honneur de participer au jury de cette thèse.

J'adresse également mes remerciements à mes très chères collègues: Noudjoud, Mounira, Nadjet, Hada, etc...

Résumé

Dans ce modeste travail, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques de quelques semiconducteurs à base de cuivre CuX (X=Cl, Br, et I) dans les phases cubiques zincblende et rock-salt. Ces matériaux possèdent un grand gap d'énergie, et ils sont particulièrement intéressants pour leurs applications technologiques.

Pour réaliser ce travail, nous avons utilisé un calcul ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) combinées avec la méthode de pseudopotentiel. Les pseudopotentiels utilisés ici sont ce proposé par Trouiller Martins pour le CuCl et le CuBr dans la phase zincblende, et ce proposé par Vanderbilt pour le CuCl et le CuBr dans la phase rock-salt, et le CuI dans les phases zincblende et rock-salt. Les équations de Kohn-Sham sont résolues d'une manière auto-cohérente, en utilisant une base d'ondes planes implantées dans les deux codes ABINIT et CASTEP.

Pour le traitement d'échange et de corrélation (exchange-correlation), nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) dont la forme proposée par Teter et Pade pour le CuCl, et celle proposée par Perdew et Wang pour le CuBr dans la phase zincblende. L'approximation du gradient généralisé paramétrée par Perdew, Berke et Erenzehof (PBEsol) est utilisée pour le CuCl et le CuBr dans la phase rock-salt et le CuI dans les phases zincblende et rock-salt. Les intégrations dans le réseau réciproque ont été faites en utilisant la méthode de génération des points k de Monkhorst et Pack.

Les propriétés structurales, les matrices des constantes élastiques, le module de rigidité et sa dérivée première, le module de cisaillement, le facteur d'anisotropie sont calculés à une pression nulle et également sous l'effet de la pression hydrostatique. La dépendance du volume de la maille en fonction de la pression, les pressions de la transition de la phase zincblende à la phase NaCl sont ainsi obtenues. Nous avons déterminés les vitesses de propagation des ondes élastiques. Ces dernières sont ensuite utilisées pour la prédiction de la température de Debye.

La majorité des résultats déterminés dans ce travail à une pression nulle sont en général en accord avec les données expérimentales et les autres valeurs théoriques.

Plusieurs propriétés thermodynamiques de ces composés sont aussi étudiées et analysées. La plupart des résultats obtenus sont des résultats originaux et servent de prédiction. En outre, de nombreux progrès restent à faire dans l'étude d'autres propriétés, dont les futures applications technologiques pourront confirmer l'avenir de ces matériaux.

Liste des tableaux

| <i>Tableau</i> | <i>Titre</i> | <i>Page</i> |
|----------------|---|-------------|
| II. 1 | <i>Tenseurs de raideur en fonction de la symétrie du cristal [2].</i> | 37 |
| II. 2 | <i>Vitesses des ondes élastiques dans un solide cristallin cubique, (^L Onde longitudinale, ^T Onde transversale) [9].</i> | 41 |
| III. 1 | <i>Constante de réseau (a_0), volume de la maille (V_0), densité cristalline (g), énergie totale (E_0), module de rigidité (B_0) et sa dérivée (B'_0) du (B3)CuCl et du (B3)CuBr en comparaison avec les autres valeurs expérimentales [10, 11, 13, 14, 15, 27], et théoriques [2-4, 28, 29].</i> | 58 |
| III. 2 | <i>Constante de réseau (a_0), module de rigidité (B_0) et sa dérivée (B'_0) du (B1) CuCl et du (B1)CuBr en comparaison avec les autres valeurs expérimentales [10], et théoriques [2, 30-32].</i> | 60 |
| III. 3 | <i>Constante de réseau (a_0), volume de la maille (V_0), énergie totale (E_0), module de rigidité (B_0) et sa dérivée (B'_0) du (B1) CuI, et du (B3) CuI en comparaison avec les valeurs expérimentales [10] et théoriques [2, 8, 9, 33]. ^a Obtenus via un fit de données E-V en utilisant l'équation (III-1), ^b Obtenus via le fit de données P-V en utilisant l'équation (III-7) [39].</i> | 61 |
| III. 4 | <i>Constantes élastiques et module de cisaillement (tous en GPa) du (B3)CuX (X=Cl, Br) en comparaison avec les autres valeurs expérimentales [12, 13] et théorique [2, 28].</i> | 63 |
| III. 5 | <i>Constantes élastiques et module de cisaillement (tous en GPa) du (B1)CuX (X=Cl, Br) en comparaison avec les autres valeurs théorique [2].</i> | 64 |
| III. 6 | <i>Constantes élastiques et module de cisaillement (tous en GPa) du (B1) CuI et (B3) CuI en comparaison avec les autres valeurs expérimentales [12, 13] et théoriques [2, 8, 9, 28, 33].</i> | 65 |
| III. 7 | <i>Vitesses des ondes élastiques pour certaines orientations spécifiques du (B3)CuCl et (B3)CuBr en comparaison avec les valeurs de la Réf. [3]. ^a Onde longitudinale, ^b Onde transversale.</i> | 67 |
| III. 8 | <i>Vitesses des ondes élastiques pour certaines orientations spécifiques du (B1)CuCl, (B1)CuBr, (B3)CuI et (B1)CuI. ^aOnde longitudinale, ^bOnde transversale</i> | 67 |
| III. 9 | <i>Vitesses des ondes élastiques v_L, v_T, v_m, et température de Debye (ϑ_D) du (B3)CuCl et (B3)CuBr en comparaison avec les autres valeurs de la littérature [3, 4, 11, 44]. ^a Equation (II-20), ^b Equation (III-10).</i> | 69 |

| | | |
|----------------|---|-----------|
| III. 10 | <i>Vitesses des ondes élastiques v_L, v_T, v_m, température de Debye (ϑ_D) et température de fusion T_m du CuCl et le CuBr dans leur phase (B1) du CuI dans ses structures zincblende et rock-salt en comparaison avec les autres valeurs expérimentales [11, 47].^a Equation (II-20), ^b Equation (III-10).</i> | 70 |
| III. 11 | <i>Vitesses de propagation des ondes élastiques pour certaines orientations cristallographiques spécifiques du (B3) CuI. ^L Onde longitudinale, ^T Onde transverse.</i> | 83 |
| III. 12 | <i>Vitesses de propagation des ondes élastiques pour certaines orientations cristallographiques spécifiques du (B1) CuI. ^L Onde longitudinale, ^T Onde transverse.</i> | 83 |

Liste des Figures

| <i>Figure</i> | <i>Titre</i> | <i>Page</i> |
|----------------|--|-------------|
| I. 1 | <i>Représentation simplifiée de la conception de l'atome</i> | 5 |
| I. 2 | <i>Cycle self-consistance dans le calcul de la fonctionnelle de la densité [10, 11, 18].</i> | 17 |
| I. 3 | <i>Principales implémentations de la DFT concernant la nature de la base et le traitement de l'énergie cinétique et celle d'échange-corrélation [18].</i> | 27 |
| II. 1 | <i>Composantes normales et tangentielles d'un tenseur de contraintes [4-6].</i> | 32 |
| II. 2 | <i>Principales directions de propagation [100], [110] et [111] dans un solide cubique</i> | 42 |
| II. 3 | <i>Structure cristalline a)- de la phase Zinblende, b)- de la phase Rock-Salt</i> | 45 |
| II. 4 | <i>Structure cristalline des composés binaires dans la phase CsCl (B2)</i> | 46 |
| II. 5 | <i>Coefficients de dilatation thermique et températures de fusion de certains éléments du tableau périodique</i> | 47 |
| II. 6 | <i>Chaleur spécifique dans l'approximation de Debye en fonction de T/ϑ [6].</i> | 48 |
| III. 1 | <i>Evolution de l'énergie totale en fonction du volume des composés (B3) CuCl, (B3) CuBr et CuI dans ses phases zinblende et rock-salt.</i> | 56 |
| III. 2 | <i>Variation de la pression en fonction du volume relatif du (B1) CuCl et (B1) CuBr.</i> | 59 |
| III. 3 | <i>Variation des enthalpies des deux phases zinblende (B3) et rock-salt (B1) du CuCl en fonction de la pression appliquée.</i> | 72 |
| III. 4 | <i>Variation des énergies totales en fonction du volume des composés CuCl et CuBr dans leur phases B1 et B3.</i> | 73 |
| III. 5 | <i>Evolution des volumes relatifs des deux phases (B1 et B3) du CuCl et CuBr en fonction de la pression appliquée.</i> | 74 |
| III. 6 | <i>Enthalpie relative ΔH des deux phases (B1 et B3) du CuI en fonction de la pression.</i> | 75 |
| III. 7 | <i>Evolution des énergies totales des deux phases (B1 et B3) du CuI en fonction du volume.</i> | 75 |
| III. 8 | <i>Evolution des volumes relatifs des deux phases (B1 et B3) du CuI en fonction de la pression appliquée.</i> | 76 |
| III. 9 | <i>Evolution des constantes élastiques C_{ij} et du module de rigidité B du CuCl et CuBr dans leur phase B1 en fonction de la pression hydrostatique.</i> | 77 |
| III. 10 | <i>Evolution des constantes élastiques C_{ij} et du module de rigidité B du CuI dans sa phases B1 et B3 en fonction de la pression hydrostatique.</i> | 79 |
| III. 11 | <i>Variation du module de cisaillement C_s et du facteur d'anisotropie A du (B1) CuI en fonction de la pression hydrostatique.</i> | 80 |
| III. 12 | <i>Evolution des critères de stabilité de BORN en fonction de la pression du CuI.</i> | 82 |
| III. 13 | <i>Variations des vitesses de l'onde élastique longitudinale v_L, transversale v_T et</i> | 85 |

| | | |
|----------------|--|------------|
| | <i>moyenne v_m en fonction de la pression d'un agrégat polycristallin du composé CuI.</i> | |
| III. 14 | <i>Variations des vitesses des ondes élastiques longitudinale v_L, transversale v_T et moyenne v_m en fonction de la pression d'un agrégat polycristallin du composé CuI.</i> | 86 |
| III. 15 | <i>Variation du volume en fonction de la pression à différentes températures pour les matériaux (B3) CuCl et (B3) CuBr respectivement.</i> | 90 |
| III. 16 | <i>Variation du volume de la maille en fonction de la température à différentes Pressions, et en fonction de la pression à différentes températures pour (B1)CuI.</i> | 91 |
| III. 17 | <i>Variation du module de compressibilité en fonction de la pression à différentes températures pour (B3)CuCl et (B3)CuBr respectivement.</i> | 92 |
| III. 18 | <i>Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions, et en fonction de la pression à différentes températures pour (B1) CuI.</i> | 93 |
| III. 19 | <i>Variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température à différentes pressions pour (B3) CuCl et (B3) CuBr respectivement.</i> | 95 |
| III. 20 | <i>Variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température à différentes pressions pour (B1)CuI.</i> | 96 |
| III. 21 | <i>Variation la capacité calorifique à pression constante C_p en fonction de la température à différentes pressions pour (B1)CuI.</i> | 96 |
| III. 22 | <i>Variation du coefficient α en fonction de la température pour CuCl et CuBr.</i> | 98 |
| III. 23 | <i>Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température et de la pression pour (B1)CuI.</i> | 99 |
| III. 24 | <i>Variation de la température de Debye en fonction de la pression à différentes températures pour les composés CuCl et CuBr.</i> | 100 |
| III. 25 | <i>Variation de la température de Debye en fonction de la température et de la pression pour l'iodure cuivreux dans sa phase NaCl.</i> | 101 |
| III. 26 | <i>Variation de l'entropie S en fonction de la température à différentes pressions pour les composés CuCl et CuBr.</i> | 102 |
| III. 27 | <i>Variation de l'entropie S en fonction de la température et de la pression pour le composé CuI dans sa phase NaCl.</i> | 103 |
| III. 28 | <i>Variation du paramètre de Grüneisen en fonction de la pression à différentes températures pour les composés CuCl et CuBr.</i> | 105 |
| III. 29 | <i>Variation du paramètre de Grüneisen en fonction de la température et de la pression pour composé (B1) CuI.</i> | 106 |

Sommaire

| | |
|--|----|
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre I : Méthodes de calcul du premier principe | |
| I-1. Introduction | 5 |
| I-2. Approximations basées sur la fonction d'onde | 5 |
| I-2-1. Equation de Schrödinger | 5 |
| I-2-2. Approximation de Born-Oppenheimer..... | 8 |
| I-2-3. Approximations de Hartree, Hartree-Fock, et Hartree-Fock-Slater | 9 |
| I-2-3-1. Approximations de Hartree | 9 |
| I-2-3-2. Approximations de Hartree-Fock (AHF) | 9 |
| I-2-3-3. Approximations de Hartree-Fock-Slater | 9 |
| I-3. Théorie de la fonctionnelle de la densité | 10 |
| I-3-1. Introduction | 10 |
| I-3-2. Formulation de Hohenberg-Kohn | 11 |
| I-3-3. Formulation de Kohn-Sham | 11 |
| I-3-4. Fonctionnelle d'échange et corrélation | 13 |
| a)-Approximation de la densité locale | 14 |
| b)- Approximation de gradient généralisé | 15 |
| I-3-5. Auto-cohérence dans les calculs de la DFT | 16 |
| I-3-6. Théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité | 17 |
| I-4. Méthode du pseudopotentiel | 18 |
| I-4-1. Introduction | 18 |
| I-4-2. Approximation du cœur gelé "Frozen core approximation"..... | 19 |
| I-4-3. Formulation de Philips-Kleinman | 19 |
| I-4-4. Construction du pseudopotentiel | 21 |
| a)- Pseudopotentiel à norme conservée | 21 |
| b)- Pseudopotentiel ultra-mous (ultra-soft pseudopotential) | 23 |
| I-5. Périodicité de la structure cristalline..... | 23 |

| | |
|--|----|
| I-5-1. Théorème de Bloch..... | 23 |
| I-5-2. Echantillonnage de la première zone de Brillouin | 25 |
| I-5-3. Energie de coupure | 25 |
| I-6. Principales implémentations de la DFT..... | 26 |
| I-7. Références I | 28 |
| Chapitre II : Aperçu théorique sur les propriétés élastiques et thermiques des solides | |
| II-1. Introduction | 31 |
| II-2. Energie élastique | 31 |
| II-3. Tenseur de contraintes..... | 32 |
| II-4- Tenseur de déformations | 33 |
| II.5 - Matrice des constantes élastiques | 34 |
| II-6. Vitesses des ondes élastiques | 40 |
| II-7. Propriétés thermodynamiques | 42 |
| II-7-1. Notion des phonons | 42 |
| II-7-2. Température de Debye..... | 43 |
| II-7-3. Dilatation thermique | 46 |
| II-7-4. Loi de Dulong-Petit | 47 |
| II-8. Conclusion | 49 |
| II-9. Références II | 50 |
| Chapitre III : Résultats et discussions | |
| III-1. Introduction | 53 |
| III-2. Propriétés structurales et élastiques a $P = 0$ | 54 |
| III-2.1. Propriétés structurales | 54 |
| III-2.2. Constantes élastiques | 62 |
| III-2.3. Vitesses des ondes élastiques..... | 66 |
| a)- Vitesses des ondes élastiques selon certaines directions spécifiques | 66 |
| b)- Vitesses des ondes élastiques et température de Debye des agrégats polycristallins | 68 |
| III-3. Pression de la transition de phase | 70 |
| III-4. Effet de la pression sur les propriétés élastiques | 76 |
| III-4-1. Propriétés élastiques | 76 |

| | |
|---|-----|
| a)- Constantes élastiques et module de rigidité | 76 |
| b)- Anisotropie élastique | 80 |
| c)- Critères de stabilité | 81 |
| III-4-2. Vitesses de propagation des ondes élastiques..... | 83 |
| a)- Vitesses des ondes élastiques selon certaines directions spécifiques..... | 83 |
| b)- Vitesses des ondes élastiques des agrégats polycristallins..... | 84 |
| III-5. Propriétés thermodynamiques | 87 |
| a)- Volume de la maille | 89 |
| b)- Module de compressibilité | 91 |
| c)- Capacité calorifique | 94 |
| d)- Coefficient de dilatation thermique | 97 |
| e)- Température de Debye | 99 |
| f)- Entropie | 102 |
| g)- Paramètre de Grüneisen | 104 |
| III-6. Conclusion | 107 |
| III-7. Références III | 109 |
| Conclusion générale | 112 |

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux semiconducteurs sont présentés dans multiples domaines, et ils prennent une place de plus en plus importante dans les systèmes que nous trouvons autour de nous ou que nous utilisons chaque jour. L'étude de différentes propriétés physiques des semiconducteurs joue un rôle très important dans les développements technologiques dans plusieurs domaines d'applications. Parmi les applications des matériaux semiconducteurs, on les trouve en particulier dans la fabrication des composants électroniques (diodes, transistors,etc) et optoélectroniques (diodes lasers, modulateurs, détecteurs,etc) [1], les circuits intégrés [2], les cellules solaires [3],etc.

Les méthodes de prédiction des propriétés physiques des ces matériaux sont nombreuses. Parmi elles on trouve les méthodes dites Ab-initio. Ces dernières permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux en connaissant seulement leurs différentes constitutions de ces matériaux. Donc, ces méthodes nécessitent seulement de savoir la composition chimique d'un matériau pour pouvoir le simulé à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique (équation de Schrödinger) [4].

Parmi les méthodes ab-initio les plus utilisées actuellement pour la prédiction des propriétés physiques des semiconducteurs, on trouve la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT), qui sont des méthodes appropriées à la modélisation des solides cristallins [4, 5].

Ce travail, à pour but de contribuer à l'étude des propriétés structurales, élastiques, et thermodynamiques des matériaux à base de cuivre (ils sont habituellement appelés halogénures de cuivre CuX ($X=Cl, Br$ et I)) dans les phases zinblende (B3) et rock-salt (B1), en utilisant une combinaison entre deux approximations: l'approximation des ondes planes et celle de pseudopotentiel (PP-PW).

Cette thèse est composée de trois chapitres. Dans le premier chapitre, nous présentons brièvement les différentes méthodes de calcul des propriétés physiques des matériaux, notamment la théorie de la fonctionnelle de la densité [5] et la théorie de pseudopotentiel [6, 7]. Au deuxième chapitre de ce manuscrit, nous discutons les principales propriétés élastiques et thermodynamiques des solides.

Le troisième chapitre dans lequel nous présentons les résultats de nos calculs: Ab-initio des propriétés structurales, élastiques, et thermodynamiques des composés binaires CuX (X=Cl, Br et I) dans les phases zincblende et rock-salt. Ces composés appartiennent à la famille des semiconducteurs I-VII. Ces matériaux sont des composés à grand gap, particulièrement intéressants pour leurs applications technologiques.

Nos résultats obtenus dans ce travail sont analysés, confrontés et comparés avec les valeurs expérimentales et théoriques d'autres chercheurs.

Finalement, notre modeste travail est achevé par une conclusion générale de cette étude.

REFERENCES

- [1] J. Singh, Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures, Cambridge University Press, United Kingdom (2003).
- [2] F. Yuan, CMOS Circuits for Passive Wireless Microsystems, Springer, New York (2011).
- [3] L. Fara, and M. Yamaguchi, Advanced solar cell, materials, technology, modeling and Simulation, Engineering Science Reference (an imprint of IGI Global), USA (2013).
- [4] N. Lebga, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif (2011).
- [5] E. Engel, R. M Dreizler, Density Functional Theory, Springer-Verlag, New York (2011).
- [6] E. Fermi, Ricerca sci 7, 13 (1936).
- [7] S. K. Srivastava, Pseudopotentials in physics and chemistry of solids, T. P. I. Printers, India (1977).
- [8] F. EL Haj Hassan, Thèse de Doctorat, Université de Metz, France (2000).

CHAPITRE I

METODES DE CALCUL DU PREMIER PRINCIPE

I-1. INTRODUCTION

Au début du 20^{ème} siècle, les physiciens ont découvert que les lois de la mécanique classique ne permettaient pas de décrire clairement le comportement de petites particules telles que les électrons, les noyaux ou les molécules. Toutes ces petites particules sont en effet régies par les lois de la mécanique quantique qui permet de calculer et de prédire les différentes propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires. Ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes et qui peuvent être évaluées à l'aide des calculs de la dynamique moléculaire, de la mécanique statique et la structure de bande électronique. Ces dernières méthodes utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique [1].

I-2. APPROXIMATIONS BASEES SUR LA FONCTION D'ONDE

I-2-1. EQUATION DE SCHRÖDINGER

La matière dans tous ses états est constituée d'un ensemble d'atomes, tous les atomes sont composés par une association de particules (noyaux et ions) et les électrons (Figure I. 1). L'atome hydrogène par exemple est constitué seulement de deux particules (un proton et un électron). L'atome est fait à 99 % de vide. On parle alors de structure lacunaire de l'atome. Les électrons sont tous identiques. La charge négative des électrons compense la charge positive du noyau. On dit alors que l'atome est électriquement neutre.

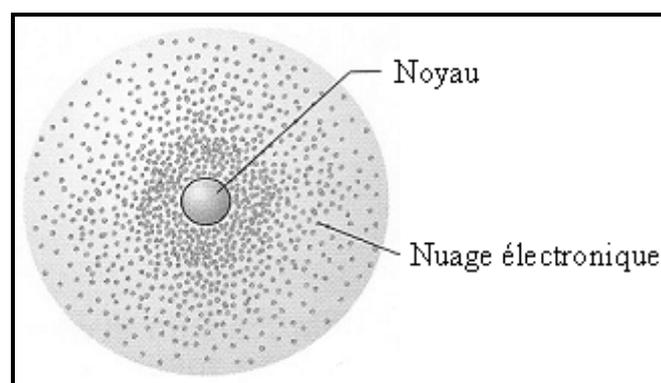


Figure I. 1: Représentation simplifiée de la conception de l'atome.

Le problème fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules qui sont à l'origine des propriétés de l'atome. Dans ce cas, la mécanique classique est incapable d'expliquer ces propriétés, donc il faut faire appel à une nouvelle description. La mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger dite dépendante du temps est capable de la faire. Cette équation peut être s'écrire [1, 2] comme suit :

$$\hat{H} \psi(\vec{R}, \vec{r}) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{I-1})$$

Où :

\hat{H} : est l'hamiltonien du système,

$\psi(\vec{R}, \vec{r})$: est la fonction d'onde du système,

\vec{R} et \vec{r} : sont les coordonnées des noyaux et des électrons respectivement,

t : est le temps, \hbar : est la constante de Planck réduite,

i : est le nombre imaginaire tel que : $i^2 = -1$,

et ∂ : est le symbole de la dérivée partielle.

Cette équation comporte un très grand nombre de degrés de liberté, et la résolution analytique l'équation de Schrödinger dépendante du temps exige des moyens actuellement inexistantes. Le nombre de degrés de liberté peut être réduit en s'intéressant, dans un premier temps, à l'état fondamental, à partir duquel de nombreuses informations sont déjà accessibles.

Donc, si la partie potentielle de l'hamiltonien ne dépend pas du temps, on peut ramener l'équation précédente à un problème aux valeurs propres, l'équation indépendante du temps, peut être s'écrite comme suit [2, 3] :

$$\hat{H} \psi(\vec{R}, \vec{r}) = E \psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{I-2})$$

Où :

E : est l'énergie totale du système.

Pour un système (atome, molécule ou cristal) ayant N noyaux et n électrons. L'Hamiltonien total peut être écrit comme suit:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left(-\frac{\hbar^2 \Delta_\alpha}{2M_\alpha} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (\text{I-3})$$

Où

m c'est la masse de l'électron,

M_α représente la masse du noyau,

Z_α et Z_β sont les charges des noyaux α et β respectivement.

Les cinq termes du membre de droite de l'équation (I-3) signifient respectivement : L'énergie cinétique totale des électrons, l'énergie cinétique totale de noyaux, l'énergie d'interaction des noyaux deux par deux, l'énergie d'interaction des électrons deux par deux, et l'énergie d'interaction noyaux-électrons respectivement.

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme suivante:

$$\left(\hat{T}_e + \hat{T}_z + \hat{U}_e + \hat{U}_z + \hat{U}_{ez} \right) \Psi \left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots \right) = E \Psi \left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots \right) \quad (\text{I-4})$$

Où

\hat{T}_e : est l'énergie cinétique des électrons,

\hat{T}_z : est l'énergie cinétique de noyaux,

\hat{U}_e : est l'énergie d'interaction des électrons deux par deux,

\hat{U}_z : est l'énergie d'interaction des noyaux deux par deux,

\hat{U}_{ez} : est l'énergie d'interaction noyaux-électrons,

Cette description comporte un grand nombre de degrés de liberté, donc il est impossible d'obtenir une solution exacte cette équation, car il s'agit d'un problème à N corps, et qui n'est résolu qu'en moyennant un certain nombre d'approximations.

I-2-2. APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER

L'approximation de Born-Oppenheimer [4], et dite aussi approximation adiabatique, est la première des approximations utilisées pour la résolution de l'équation de Schrödinger pour les systèmes complexes. Du fait que la masse d'électron est très faible que celle du noyau (un noyau possède une masse 1836 fois supérieure à celle d'un électron), Born et Oppenheimer ont supposé que le mouvement de l'électron est plus rapide que ce du noyau qu'est supposé fixe. L'hypothèse de considérer que le mouvement des électrons est découplé du mouvement des noyaux conduit à la séparation de l'Hamiltonien total à deux parties, la première est dite électronique reliée aux électrons et la deuxième partie dite nucléaire reliée aux noyaux.

Dans l'approximation Born- Oppenheimer, on recherche une solution de la fonction $\psi(\vec{R}, \vec{r})$ sous la forme [3]:

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi_Z(\vec{R}) \Psi_e(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{I-5})$$

Où

$\Psi_Z(\vec{R})$: est la fonction d'onde nucléaire,

$\Psi_e(\vec{R}, \vec{r})$: est la fonction d'onde électronique.

La séparation de l'Hamiltonien total dans l'approximation de Born-Oppenheimer, permet à l'équation de Schrödinger de se simplifier comme suit [3]:

$$(\hat{T}_e + \hat{U}_e + \hat{U}_z + \hat{U}_{ez}) \Psi_Z(\vec{R}) \Psi_e(\vec{R}, \vec{r}) = E \Psi_Z(\vec{R}) \Psi_e(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{I-6})$$

Cette approximation ramène aussi aux équations indépendantes ; et le problème électronique peut s'écrire comme suit :

$$(\hat{T}_e + \hat{U}_e + \hat{U}_{ez}) \Psi_e(\vec{R}, \vec{r}) = E_e \Psi_e(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{I-7})$$

$$\hat{H} \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I-8})$$

Avec, E_e c'est l'énergie des électrons qui se meuvent dans le champ créé par des noyaux supposés fixes.

Cette approximation ne suffit pas toute seule de résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron, c'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree [5].

I-2-3. APPROXIMATIONS DE HARTREE, HARTREE-FOCK, ET HARTREE-FOCK-SLATER

Nous ne rappellerons ici que très succinctement les trois principales approximations basées sur la fonction d'onde. Pour plus de détail, voir les références [1, 3].

I-2-3-1. Approximation de Hartree

En 1928, Hartree [5] a proposé une approximation qui considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux évolue dans le champ créé par les autres électrons et les noyaux. Donc cette approximation ramène le problème à N corps en interaction à celui d'un problème d'électrons indépendants.

I-2-3-2. Approximation de Hartree-Fock (AHF)

Afin de tenir compte du principe d'antisymétrie imposant à la fonction d'onde de changer de signe au cours de la permutation de deux électrons, Hartree [5] et Fock [6] ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater. Ce déterminant peut s'écrire comme suit [1] :

$$\varphi_e(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{N_e}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_{N_e}(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{I-9})$$

Où

$\vec{\sigma}_i$ représente le spin (moment magnétique).

I-2-3.3 Approximation de Hartree-Fock-Slater

En 1951, Slater [7] a proposé une approximation pour le terme d'échange en supposant qu'il

possède un caractère local contrairement à l'approximation de Hartree-Fock (AHF). Ce potentiel d'échange s'écrit sous la forme [1]:

$$v_x(\vec{r}) = -6\alpha \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I-10})$$

Où

α est un paramètre sans dimension, et $\rho(\vec{r})$ la densité de charge.

Dans ses calculs, Slater pose $\alpha=1$, ce qui correspond à un gaz homogène sans interaction. Cette méthode de Slater soulève deux points essentiels : premièrement la simplicité de ce potentiel par rapport à l'AHF (due au fait qu'il est local) ; deuxièmement, il donne une forme simple du terme d'échange-corrélation. Toutefois le choix de ce potentiel pratiquement intuitif conduit à des résultats pas toujours satisfaisants.

I-3. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

I-3-1. INTRODUCTION

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT en anglais) est devenue un fil des dernières décennies. Cet outil est actuellement utilisé pour la description et l'analyse de plusieurs propriétés physiques et mécaniques des solides cristallins, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons. L'extension au cas dépendant du temps (noté TD-DFT) a été formulée assez récemment et est l'une des rares théories bien fondées permettant l'étude de scénarios dynamiques (tels l'irradiation) dans les systèmes électroniques complexes. La théorie de la fonctionnelle de la densité montre qu'il est possible de décrire toute la complexité de problème à N corps par l'intermédiaire d'un système non-interagissant (appelé effectif) dont le hamiltonien peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité totale à un corps (à l'hypothèse de Kohn-Sham près). Seulement, la théorie ne nous donne pas la forme de cette fonctionnelle et en pratique nous devons avoir recours à d'autres approximations [8].

I-3-2. FORMULATION DE HOHENBERG-KOHN

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basée sur l'idée de remplacer la fonction d'onde $\psi(r)$ par la densité électronique $\rho(r)$. Donc, elle permet de déterminer, à l'aide de la seule connaissance $\rho(r)$ les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre d'électrons en interaction coulombienne avec les noyaux ponctuels. La DFT repose sur une théorie fondamentale qui se divise en deux parties principales [3].

Le premier théorème montre l'existence d'une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur $\hat{V}_{ext}(r)$ et la densité électronique $\rho(r)$ permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Le potentiel extérieur est en effet déterminé, à une constante près, par $\rho(r)$. Puisque $\rho(r)$ fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique $\rho(r)$ détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit [9-11]:

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{I-11})$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est fonctionnelle de la fonction d'onde [10]. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit [10]:

$$E[\rho(r)] = \hat{T}_e[\rho(r)] + \hat{U}_e[\rho(r)] + \hat{U}_{ez}[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r) V^{ext}(r) dr \quad (\text{I-12})$$

$$F_{HK}[\rho(r)] = \hat{T}_e[\rho(r)] + \hat{U}_e \quad (\text{I-13})$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn (F_{HK}). Cette nouvelle fonctionnelle contient l'énergie cinétique électronique $\hat{T}_e[\rho(r)]$ et l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons $\hat{U}_e[\rho(r)]$ [10].

Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn est énoncé de la façon suivante: l'énergie $E[\rho_{test}(r)]$ associée à toute densité d'essai (associée à un potentiel extérieur \hat{V}_{ext}) doit satisfaire les conditions aux limites nécessaires : $\rho_{test}(r) \geq 0$ et $\int \rho_{test}(r) dr = N$ doit être supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental, $E[\rho_{fond}]$.

$$\langle \Psi_{test} | H | \Psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E[\rho_{fond}] = \langle \Psi_{fond} | H | \Psi_{fond} \rangle \quad (I-14)$$

Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité, $E[\rho]$ et non d'une fonction d'onde, $E[\Psi]$. Donc, une correspondance est observée entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde, $E[\Psi]$ (la version traditionnelle) et dans sa version densité électronique, $E[\rho]$ (la nouvelle version) [12].

I-3-3. FORMULATION DE KOHN-SHAM

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale. L'énergie totale d'un système de N électrons en interaction est donc fonctionnelle de la densité électronique et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut être réalisée de manière itérative en se basant sur une loi variationnelle.

Au cours de ces différents traitements de l'énergie totale du système, une nouvelle fonctionnelle est introduite, dite universelle. Cette fonctionnelle regroupe deux termes : l'énergie cinétique (\hat{T}_e) et l'énergie potentielle (\hat{U}_e) eux-mêmes fonctionnelles de la densité électronique. Seulement leurs expressions analytique pour le système de N électrons interagissant est inconnues.

Kohn et Sham (KS) [13] ont écrit l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système en interaction dans un potentiel extérieur sous la forme d'une fonctionnelle dépendant seulement de la densité électronique comme suit [1]

$$E_{KS}[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + \underbrace{\frac{1}{2} \int \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r-r'|} dr dr'}_{E_H} + \underbrace{\int v_{ext}(r) \rho(r) dr}_{E_{ext}} + E_{xc}[\rho(r)] \quad (I-15)$$

Où les quatre termes du membre de droite de l'équation (I-15) signifient respectivement :

L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons non-interagissant (en fait $T_s[\rho]$ ne représente pas la fonctionnelle exacte de l'énergie cinétique, mais Kohn et Sham ont résolu le problème de façon à faire correspondre $T_s[\rho]$ à l'énergie cinétique exacte), E_H est l'énergie d'interaction avec le potentiel extérieur, E_{ext} est l'énergie de répulsion électrostatique électrons-électrons, et E_{xc} est le terme lié à l'échange (qui provient de la nécessité pour un système contenant des fermions d'avoir des fonctions d'ondes antisymétriques vis-à-vis de l'échange de n'importe quelle paire de fermions de même nature), la corrélation (i.e. le fait que statistiquement des électrons d'énergie quasi dégénérée puissent s'échanger et que dynamiquement les électrons peuvent « s'éviter » pour minimiser leur énergie) et l'auto-interaction (liée à la forme du terme répulsion électrons-électrons).

Dans la formulation de Kohn-Sham, tous les termes de l'énergie, et leur potentiel associé, peuvent être évalués, sauf celui d'échange-corrélation, qui est source de problèmes. Ce terme $E_{xc}[\rho(r)]$ n'est pas connu exactement même s'il apparaît comme un terme correctif [1].

Dans tous les cas, on doit recourir à diverses approximations qui seront exposées dans les paragraphes suivants.

I-3-4. FONCTIONNELLE D'ÉCHANGE-CORRÉLATION

Pour pouvoir faire le calcul, il nous faut maintenant aller à une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qu'est le seul terme dont nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou des orbitales. La recherche d'approximation précise pour l'échange

et corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les deux fonctionnels standards, l'approximation de la densité locale (de l'anglais Local Density Approximation, LDA), et l'approximation de gradient généralisé (GGA). Nous ne rappellerons ici que très succinctement ces deux principales approximations. Pour plus de détails, voir par exemple les références [8, 9].

a)- Approximation de la densité locale

L'approximation de la densité locale (LDA) est l'une des approximations les plus simples et les plus répandues actuellement pour l'estimation du terme d'échange et corrélation. L'approximation de la densité locale s'est révélée très utile dans le cadre des calculs de structure et d'excitation de faible amplitude (réponse linéaire) [8].

L'idée de l'approximation de la densité locale est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r . L'approximation de la densité locale doit donc reproduire au mieux les caractéristiques physiques de la moyenne sphérique du trou d'échange-corrélation plutôt que du trou lui-même. Cette approximation est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes et peut-être définie comme suit [12]

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (I-16)$$

Où

$\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron pour un système d'électron uniforme.

Plusieurs *paramétrisations* de fonctionnelles d'échange-corrélation sur le gaz d'électrons ont été développées par : Wigner [14], Vosko-Wilk-Nussair [15], Perdew-Zunger [16], et à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (VQMC) de Ceperley et Alder [17].

Les approximations du potentiel d'échange-corrélation sont cependant nettement meilleures si on fait usage des densités de spin, ce qui est la manière la plus aisée de tenir compte des règles de Hund qui mènent à de légères réorganisations des états électroniques dégénérés.

On obtient alors l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA, Local Spin Density Approximation) et la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit [1, 2] :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}[\rho \downarrow(\vec{r}), \rho \uparrow(\vec{r})] d^3 \vec{r} \quad (I-17)$$

$$\rho = \rho \uparrow + \rho \downarrow \quad (I-18)$$

Où

$\rho \uparrow$ et $\rho \downarrow$ désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin up (\uparrow) et down (\downarrow).

La plupart des paramétrisations de ces fonctionnelles LSDA ont été obtenues en calculant exactement l'énergie d'un gaz d'électrons infini pour différentes densités électroniques données. Les formes analytiques de $E_{XC}^{LSDA}[\rho(\vec{r})]$ ne font pas appel à des paramètres externes empiriques dans la procédure de paramétrisation [1].

Les valeurs ϵ_{XC} ont été paramétrées à partir des calculs Monte-Carlo quantique pour un gaz d'électrons homogène en interaction. L'application d'une telle approximation à un système non-uniforme se traduit par la considération que localement la densité électronique se comporte comme dans le cas uniforme. Une telle approximation n'est justifiée que dans le cas où la densité varie lentement. Cette condition n'est pas satisfaite en pratique, cependant la LDA est étonnamment efficace et donne de très bons résultats [2].

b)- Approximation de gradient généralisé

Des expansions du gradient à des ordres supérieurs n'apportent pas en générale d'améliorations significatives à l'approximation de la densité locale pour le terme d'échange. Bien au contraire, elles ont pour effet de l'affaiblir. C'est pour cela, qu'une autre voie est

possible, qui consiste à utiliser une fonction de la densité électronique et de son gradient pour l'énergie d'échange-corrélation. Cette modélisation est dénommée approximation de gradient généralisé (GGA). Dans cette approximation, la fonctionnelle d'échange-corrélation peut s'écrire comme suit:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (I-19)$$

Il faut noter que l'approximation de gradient généralisé ne donne pas toujours de meilleurs résultats que l'approximation de la densité locale, et dans certains cas, la mise en œuvre de la GGA a abouti à des mauvais résultats [2].

I-3-5. AUTO-COHERENCE DANS LES CALCULS DE LA DFT

La puissance du théorème de Hohenberg et Kohn réside dans l'énergie variationnelle et la vraie densité de l'état fondamental qui minimise cette énergie. La densité de charge est obtenue en utilisant l'équation (I-16) pour l'approximation de la densité locale, et l'équation (I-19) pour l'approximation de gradient généralisé respectivement. La densité de charge de la $(i+1)^{\text{ème}}$ itération peut se déterminer grâce à la connaissance de la densité de charge ρ_i de la $(i)^{\text{ème}}$ itération ; ces densités de charge sont reliées par l'expression suivante [10, 11, 18]:

$$\rho_{\text{entrée}}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{\text{entrée}}^i + \alpha\rho_{\text{sortie}}^i \quad (I-20)$$

Où

α est le paramètre de mixage qui assure la convergence des itérations quand il est suffisamment petit. Le rayon de convergence devient rapidement petit quand la dimension de la cellule unité augmente, particulièrement pour les systèmes métalliques. Plusieurs techniques de calcul ont été mises en évidence, parmi lesquelles celle de Broyden (1965) [19] qui s'effectue selon le diagramme schématisé sur la figure I. 2.

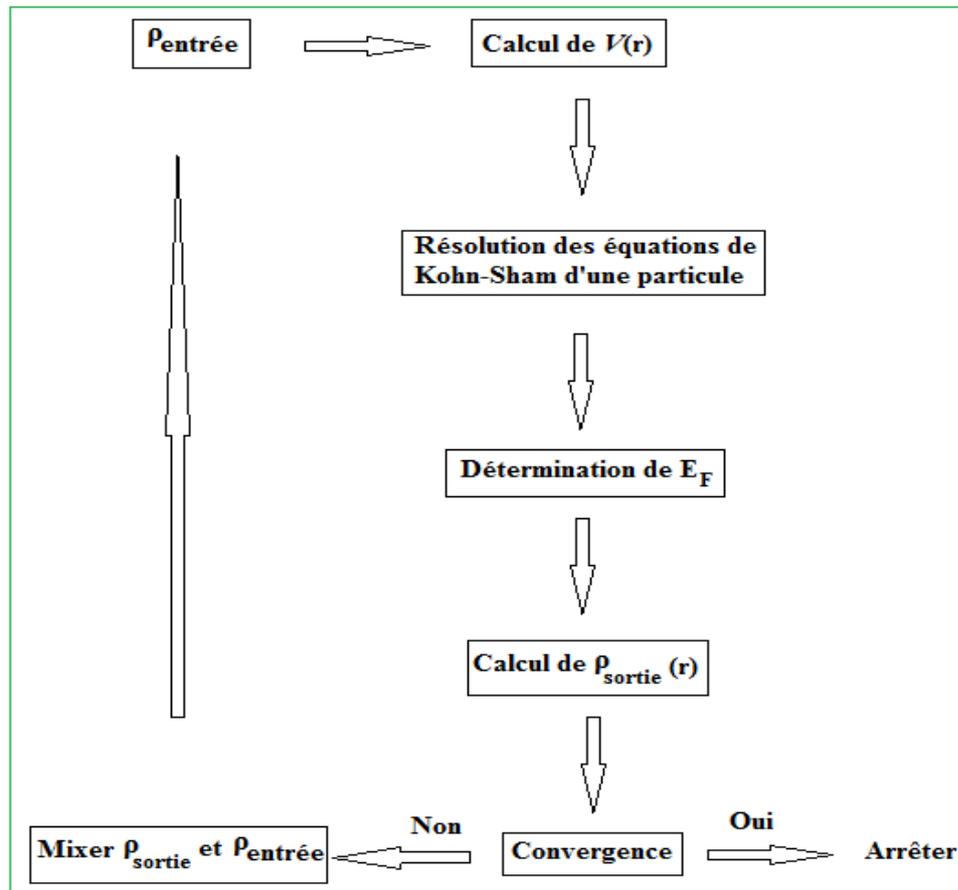


Figure I. 2 : Cycle self-consistance dans le calcul de la fonctionnelle de la densité [10, 11, 18].

Ce processus commence par une superposition des densités de charge atomiques pour construire la densité de charge cristalline initiale $\rho_{entrée}(r)$ utilisée dans le calcul du potentiel $V(r)$ pour la résolution des équations de Kohn et Sham d'une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi. Une nouvelle densité de sortie est créée et testée suivant certaines conditions de convergence. On s'arrête dès que cette densité satisfait aux conditions de convergence; sinon on mixe les densités de sortie et d'entrée suivant l'équation (I-20) et on répète le processus jusqu'à la convergence [18].

I-3-6. THEORIE DE PERTURBATION DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

La théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [21, 22] étudie principalement les propriétés vibrationnelles des cristaux. La théorie des vibrations du réseau joue un rôle très important dans l'étude de la physique du solide. Diverses propriétés physiques des solides dépendent du comportement dynamique. On cite à titre d'exemples :

les phénomènes qui relatent l'interaction électron-phonon comme la résistivité des semiconducteurs et la supraconductivité des matériaux. Dans le cas spécifique des propriétés dynamiques du réseau, les calculs Ab-initio sont basés principalement sur la théorie de la réponse linéaire du réseau vibrationnel, et qu'est rendu possible, au préalable, par la théorie de la fonctionnelle de la densité [18].

La DFPT est disponible actuellement sur le code ABINIT [20]. Cette méthode est utilisée pour déterminer les constantes élastiques, les coefficients piézoélectriques et les propriétés dynamiques des cristaux. Le principe de la DFPT consiste à calculer les dérivées première et seconde de l'énergie totale par rapport à la perturbation appliquée, de nombreux travaux théoriques avec des applications numériques sont publiés par Vanderbilt et Haman [21, 22] sur la DFPT et ses applications.

Ils existent trois types de perturbations : un déplacement x des atomes loin de leur position d'équilibre, une déformation homogène η , et un champ électrique homogène E . Les réponses correspondantes à ces trois perturbations sont respectivement : une force F , une contrainte σ , et une polarisation P [23]. Pour plus de détail sur la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité, ainsi que sur les différentes expressions nécessaires dans cette théorie voir par exemple les références [18, 23, 24].

I-4. METHODE DU PSEUDOPOTENTIEL

I-4-1. INTRODUCTION

Comme en chimie, en physique atomique et moléculaire, les propriétés physiques sont essentiellement dues aux électrons de valence : c'est à dire les électrons qui, dans le modèle planétaire de Bohr, occupent les couches externes des atomes.

Les électrons les plus profonds, ceux du cœur, ne contribuent pas pratiquement aux liaisons chimiques, mais cela ne signifie pas que ces électrons ne sont pas importants en physique atomique et moléculaire des solides ; ils déterminent les états et les énergies de ceux dites de

valence. En effet, ces électrons du cœur interviennent dans l'hamiltonien pour une description quantique de la structure électronique des atomes, des molécules et des solides [3, 18].

Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, certaines observables à plusieurs corps peuvent être représentés par des observables dans le problème à une seule particule, mais il reste l'énorme tâche de manipuler un nombre infini d'électrons sans interaction qui se meuvent dans le potentiel statique d'un nombre infini de noyaux ou d'ions. A ce stade, une fonction d'onde doit être calculée pour chaque électron parmi un nombre infini d'électrons dans le système. Ce problème peut être surmonté en appliquant le théorème de Bloch de la fonction d'onde électronique [25]. Ce qui va naturellement conduire à utiliser une base d'ondes planes et la technique des points spéciaux dans l'espace réciproque [3].

I-4-2. APPROXIMATION DU CŒUR GELE "FROZEN CORE APPROXIMATION"

La mise en œuvre des calculs deviennent de plus en plus coûteux (en temps) au fur et à mesure que la taille des atomes augmente. Comme la plupart des propriétés physiques des solides dépendent beaucoup plus des électrons de valence que de ceux du cœur, et que les électrons de cœur ne participent pas directement dans les liaisons chimiques, et ils sont peu affectés par les modifications de l'environnement atomique. Alors il est raisonnable d'approximer la configuration de ces électrons de cœur dans le solide à celle d'un atome isolé. Cette considération permet alors de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation du cœur gelé "Frozen core approximation" [26].

Avec l'utilisation de l'approximation du cœur gelé, l'étude sera limitée à la recherche du comportement des électrons de la couche extérieure (électrons de valence) dans un potentiel partiellement écranté par les électrons de cœur. Ainsi tous les systèmes peuvent être traités sur un même pied d'égalité, quelque soit le nombre d'électrons des espèces en présence [27].

I-4-3. FORMULATION DE PHILIPS-KLEINMAN

L'utilisation de pseudopotentiel nécessite la reformulation de l'énergie totale du système. Philips et Kleinman [28] furent les premiers à introduire le pseudopotentiel dans les calculs.

Cette formulation est un remaniement de l'approche des ondes planes orthogonales (OPW) proposée par Herring [29]. Dans cette méthode, la fonction d'onde de valence (à une particule) est orthogonale aux états du cœur [18].

Considérons l'équation de Kohn et Sham à résoudre:

$$(T + V)\varphi_v = \varepsilon_v \varphi_v, \quad (T + V)|\varphi_v\rangle = \varepsilon_v |\varphi_v\rangle \quad (\text{I-21})$$

Les fonctions d'ondes de valence φ_v (à une particule) d'énergies ε_v , selon la méthode de Philips et Kleinman, sont données par:

$$|\varphi_v\rangle = \left(1 - \sum_c |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|\right) |\varphi_v^{ps}\rangle = |\varphi_v^{ps}\rangle - \sum_c |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|\varphi_v^{ps}\rangle \quad (\text{I-22})$$

Où

$|\varphi_c\rangle$ et $\sum_c |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|$ sont respectivement les états du cœur et l'opérateur de projection sur ces

états. Le pseudo état $|\varphi_v^{ps}\rangle$ ne satisfait pas aux conditions d'orthogonalité et l'équation de

Kohn et Sham (I-21) peut s'écrire alors comme suit:

$$(T + V) \left[1 - \sum_c |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|\right] |\varphi_v^{ps}\rangle = \varepsilon_v \left[1 - \sum_c |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|\right] |\varphi_v^{ps}\rangle \quad (\text{I-23})$$

Si on tient compte du fait que $(T + V)|\varphi_c\rangle = \varepsilon_c |\varphi_c\rangle$, cette dernière équation peut donc s'écrire comme suit:

$$\left[T + V + \underbrace{\sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|}_{V^{ps}} \right] |\varphi_v^{ps}\rangle = \varepsilon_v |\varphi_v^{ps}\rangle \quad (\text{I-24})$$

Les états φ_v^{ps} obéissent à l'équation à une particule avec un potentiel modifié (pseudo potentiel V^{ps} [30]) et ayant les mêmes énergies propres ε_v que les états φ_v .

$$V^{ps} = V + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c| \quad (\text{I-25})$$

Le pseudo-Hamiltonien H^{ps} agissant sur les pseudofonctions d'ondes s'écrit [18]:

$$H^{ps} = T + V^{ps} = H + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c| \quad (\text{I-26})$$

Le terme répulsif $\sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|$ ($\varepsilon_v > \varepsilon_c$) traduit l'effet des états du cœur sur les états de valence. L'addition de ce terme au potentiel réel V qui est négatif conduit à un potentiel faible. En dehors de la région du cœur, V^{ps} devient égal à V (les fonctions d'ondes du cœur s'annulent). Finalement l'équation de Schrödinger à résoudre selon Philips et Kleinman est:

$$(T + V^{ps}) |\varphi_v^{ps}\rangle = \varepsilon_v |\varphi_v^{ps}\rangle \quad (\text{I-27})$$

I-4.4. CONSTRUCTION DU PSEUDOPOTENTIEL

Les pseudopotentiels sont séparés en deux catégories selon la base utilisée pour développer les pseudofonctions d'ondes. Les pseudopotentiels satisfont diverses propriétés [18, 23]:

- i. Le pseudopotentiel est additif (le potentiel total est la somme des pseudopotentiels de tous les atomes).
- ii. Le pseudopotentiel possède un maximum de transférabilité (utilisation dans des environnements chimiques différents). La réduction du rayon de coupure (rayon de la sphère qui délimite la région du cœur) des fonctions d'ondes augmente la transférabilité.
- iii. Le pseudopotentiel est plus efficace par réduction du nombre d'ondes planes nécessaires à la description des fonctions d'ondes.

Il existe différents pseudopotentiels, on cite la catégorie où la conservation de la norme est présente (la charge contenue dans la région du cœur converge vers la charge réelle dans cette région) et celle correspondante à la non conservation de la norme dans la région du cœur (*ultra-mous* ou *ultra-soft*).

a)- Pseudopotentiel à norme conservée

L'extraction du pseudopotentiel à norme conservée à partir des calculs atomiques est établie par Hamann *et al.* [31], Bachelet *et al.* [32] et Hamann [33]. Les différents calculs de ces

derniers chercheurs permettent de déterminer et de tabuler les pseudopotentiels de tous les éléments du tableau périodique [18]. Ce type de pseudopotentiel consiste en la résolution de l'équation de Schrödinger pour un atome isolé ayant une fonction d'onde dépendante des trois nombres quantiques (n, l, m) [18, 23]:

$$\varphi_{n,l,m}(r, \theta, \xi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \xi) \quad (\text{I-28})$$

Où

$R_{n,l}$ et $Y_{l,m}$ sont respectivement la partie radiale et les harmoniques sphériques de la fonction d'onde. La symétrie sphérique de l'atome impose de considérer uniquement la partie radiale de la fonction d'onde $R_{n,l}$.

Dans le concept des pseudopotentiels à norme conservée, les conditions suivantes sont satisfaites [1, 3, 18]:

1. Les valeurs propres des pseudofonctions d'ondes radiales et réelles sont égales.
2. Les fonctions d'ondes réelles et les pseudofonctions d'ondes sont égales au delà du rayon de coupure.
3. A l'intérieur du rayon de coupure r_c , la pseudofonction d'onde et la fonction d'onde de valence sont différentes mais leurs normes sont identiques.
4. La pseudo-fonction d'onde ne possède pas de nœuds.
5. Le pseudopotentiel varie d'une façon continue (les dérivées premières et secondes de la pseudofonction d'onde et de la fonction d'onde réelle sont égales pour $r_c =$ le rayon de coupure).
6. Les orbitales associées aux électrons du cœur et de valence ne se recouvrent pas.
7. La norme est conservée (la densité de charge dans la région du cœur est la même pour les pseudofonctions d'ondes et les fonctions d'ondes réelles pour chaque état de valence).

b)- Pseudopotentiel ultra-mous (ultra-soft pseudopotential)

Une autre classe de pseudopotentiels dits « *ultra-mous* » développés par Vanderbilt [34] ne respectent pas la conservation de la norme. Le pseudopotentiel introduit par Vanderbilt [34] remplace celui à norme conservée dans le cas des matériaux ayant des orbitales de valence localisées (métaux de transition ou des terres rares). Dans ce genre de pseudopotentiel, les pseudofonctions d'ondes sont arbitrairement lisses dans la région du cœur d'où la qualification ultra-soft. Le pseudopotentiel *ultra-mous* réduit considérablement le nombre d'ondes planes (une forte réduction de l'énergie de coupure) et utilise un rayon de coupure plus grand que celui des pseudopotentiels à norme conservée en augmentant la densité électronique autour des atomes, afin de récupérer la partie manquante [1, 18].

I-5. PERIODICITE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE**I-5-1. THEOREME DE BLOCK**

Un matériau réel contient un nombre extrêmement grand d'atomes et d'électrons, on se trouve donc dans un problème impossible à résoudre à cause du trop grand nombre de degré de liberté, mais pour une structure cristalline la périodicité entraîne des simplifications importantes [25]. En raison de la périodicité de la structure cristalline de plusieurs solides, le potentiel cristallin que voit un électron dans ces solides est périodique, $V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r})$.

Basé sur cette caractéristique de la périodicité du réseau cristallin, Bloch [25] pouvait en 1928, énonça un important théorème, qui permet d'établir les solutions de l'équation de Schrödinger pour un potentiel périodique. Ces solutions peuvent être mises sous la forme d'un produit d'une onde plane par une fonction $u_i(\vec{r})$ qui a la périodicité du réseau cristallin [3, 23].

$$\psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad (\text{I-29})$$

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{I-30})$$

Où

\vec{k} est un vecteur d'onde, i est l'indice de bande, \vec{R} est le vecteur du réseau direct.

Pour la fonction $u_i(\vec{r})$ on peut toujours écrire :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i\vec{G}} \exp(i\vec{G}\vec{r}) \quad (\text{I-31})$$

Où

$C_{i\vec{G}}$ sont des coefficients des ondes planes, et \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque qu'est défini par $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m$ (m est un entier).

En remplaçant $u_i(\vec{r})$ par son expression, la fonction d'onde peut être mise sous la forme d'une somme d'ondes planes [3, 23].

$$\psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i(\vec{G}+\vec{k})} \exp i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot \vec{r} \quad (\text{I-32})$$

Les états électroniques sont permis seulement à un ensemble limité de points k déterminé par les conditions aux limites, le nombre infini d'électrons dans le système est pris en compte par un nombre infini de points k . Seulement un nombre fini d'états électroniques sont occupés à chaque point k . Les états occupés à chaque point k contribuent dans le calcul de la densité $\rho(\vec{r})$, du potentiel électronique $V(\vec{r})$ et de l'énergie totale E . A cause du nombre infini de points k , un nombre infini de calculs est nécessaire pour obtenir $\rho(\vec{r})$, $V(\vec{r})$ et E .

Les fonctions d'ondes sont identiques à des points k identiques, donc, il est possible de représenter les fonctions d'onde électronique dans une région de l'espace k par une fonction d'onde en un seul point ; dans ce cas, le calcul du potentiel électronique, et par suite l'énergie du solide demande la détermination des états électroniques à un nombre fini de point k .

Plusieurs méthodes ont été proposées pour avoir des bonnes approximations du potentiel électronique et d'énergie totale, en calculant les états électroniques seulement à un petit nombre de points spéciaux k dans la zone de Brillouin. Suite à l'insuffisance de points k ,

l'erreur commise dans le calcul de l'énergie totale peut être réduite à l'aide de l'utilisation d'un ensemble dense de points k [3].

I-5-2. ECHANTILLONNAGE DE LA PREMIERE ZONE DE BRILLOUIN

Dans l'étude des solides, on est très souvent amené à calculer une moyenne d'une fonction périodique de \vec{k} (vecteur d'onde) sur la zone de Brillouin (ZB). De tels calculs sont souvent longs et compliqués puisqu'en principe ils demandent la connaissance des valeurs de la fonction en tout point de la ZB et à cause du nombre infini d'électrons, un nombre infini de points \mathbf{k} sont présents dans cette zone [3].

Les vecteurs d'ondes \vec{k} du réseau réciproque occupent un espace d'une façon discrète mais quasi-continue et sont déterminés en appliquant les conditions aux limites périodiques. Le nombre de vecteurs d'onde \vec{k} permis dans la première zone de Brillouin est identique au nombre de sites dans le solide cristallin. La résolution de l'équation de Schrödinger se fera pour chaque vecteur d'onde \vec{k} de la première zone de Brillouin. L'infinité des points k exige l'échantillonnage de la première zone de Brillouin de façon à calculer la structure électronique pour un nombre fini et minimal de points k où les états électroniques sont occupés et caractérisés par des bandes continues [18]. Parmi les méthodes d'échantillonnage proposées les plus utilisées pour le calcul du potentiel électronique dans la première zone de Brillouin, on cite celle de Monkhorst et Pack [35]. (Pour plus de détail sur la méthode d'échantillonnage proposée par Monkhorst et Pack [35], SVP, voir la référence [3]).

I-5-3. ENERGIE DE COUPURE

La représentation de la fonction d'onde nécessite l'utilisation d'un très grand nombre d'ondes planes. Les coefficients $C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ des ondes planes ayant une faible énergie cinétique $(\hbar^2/2m)|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2$ sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec une grande énergie cinétique. On se limitera aux ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine valeur appelée énergie de coupure ($E_{\text{cut-off}}$) [3, 18].

$$(\hbar^2 / 2m)|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{\text{cut-off}} \quad (\text{I-33})$$

$$E_{\text{cut-off}} = (\hbar^2 / 2m)|\mathbf{k} + \mathbf{G}_{\text{max}}|^2 \quad (\text{I-34})$$

La sélection des ondes planes consiste en une sphère de rayon G_{max} centrée à l'origine de l'espace réciproque en imposant la condition $|\mathbf{k} + \mathbf{G}| \leq G_{\text{max}}$. Le nombre d'ondes planes contenu dans cette sphère est donné par l'expression suivante [18]

$$N_{pw} \approx N_k \times \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{\text{cut-off}}^{3/2} \quad (\text{I-35})$$

Où

N_k et Ω sont respectivement le nombre de vecteurs \vec{k} échantillonné dans la première zone de Brillouin et le volume de la cellule de simulation. La limitation de la base d'ondes planes induit des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. Un choix convenable de $E_{\text{cut-off}}$ peut conduire à une bonne convergence de l'énergie totale, et il détermine le degré d'exactitude du calcul des différentes propriétés [18].

I-6. PRINCIPALES IMPLEMENTATIONS DE LA DFT

Dans la plus part des cas, les matériaux étudiés sont en général des solides ayant une périodicité cristalline régulière, d'où l'utilisation d'une base d'ondes planes et une technique de points spéciaux dans l'espace réciproque pour la fonction d'onde. Cette base couplée à un pseudopotentiel est appelée méthode de pseudopotentiel et ondes planes (PP-PW) [26].

L'utilisation d'une base d'ondes planes combinée à un pseudopotentiel, développée auparavant, représente une méthode sans doute très utile, cependant elle peut se révéler insuffisante quant à la description des informations contenues dans la région proche des noyaux (exemple dans le cas des excitations des états du cœur). Dans ces conditions, le recours à une autre base est inévitable. Or une telle base se veut d'être plus efficace et notamment doit être impérativement non biaisée. Parmi ces méthodes les plus utilisées actuellement, on cite celle des ondes planes augmentées et linéarisées [27].

La figure I. 3 illustre les différentes implémentations de la DFT de la densité concernant la nature de la base et le traitement de l'énergie cinétique et celle d'échange-corrélation.

La base des ondes planes satisfait le théorème de Bloch est associé à des conditions aux limites périodiques, très répandues, en particulier pour l'étude des propriétés physiques des cristaux. Nombreux codes (ABINIT, CASTEP, ...etc) de calcul utilisent une base de projection constituée par un ensemble des ondes planes (PW). D'autres codes (WIEN97, WIEN2K,...etc) utilisent des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).

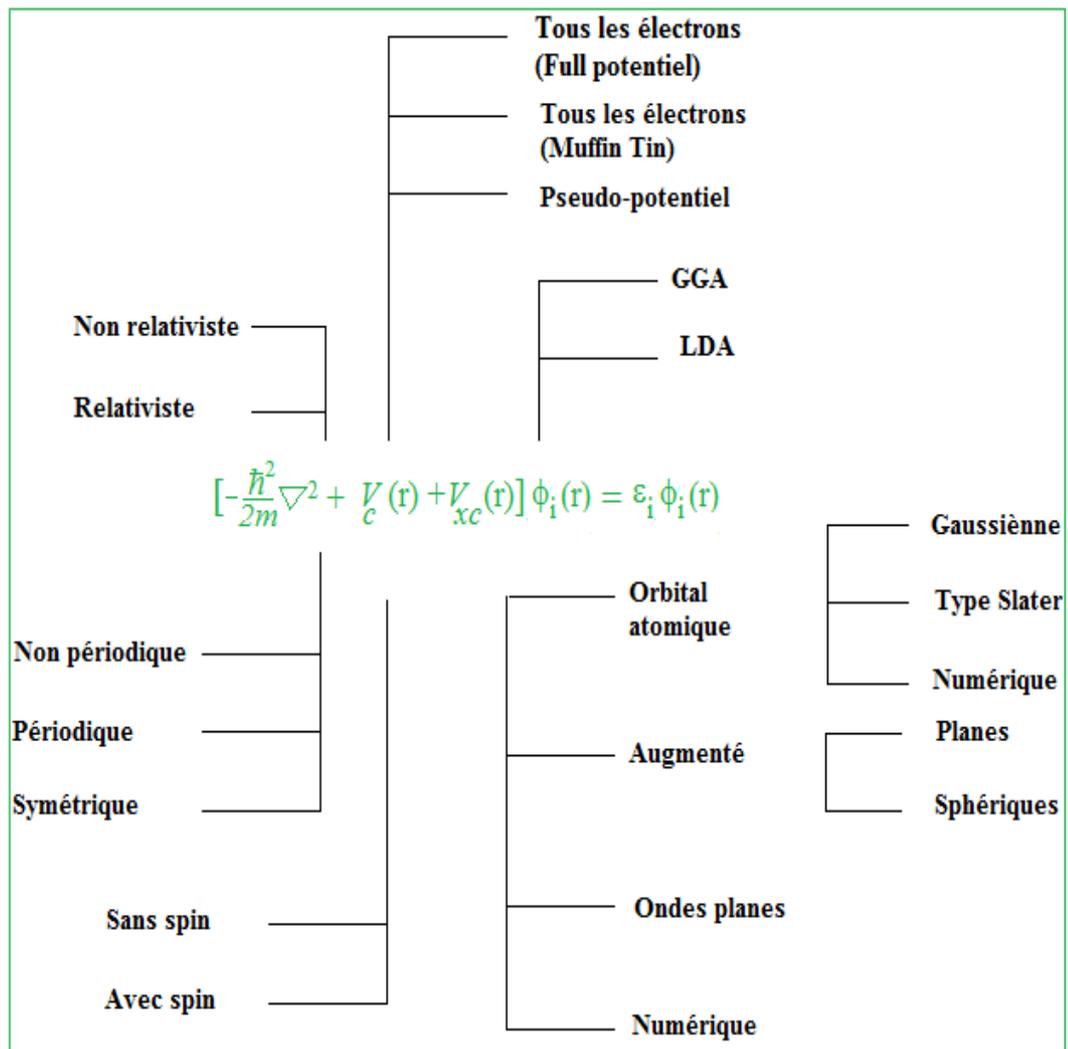


Figure I. 3 : Principales implémentations de la DFT concernant la nature de la base et le traitement de l'énergie cinétique et celle d'échange-corrélation [18].

I-5. REFERENCES I

- [1] P. S. Moussounda, Thèse de doctorat; Université Louis Pasteur de Strasbourg I (2006).
- [2] T. Ouahrani, Thèse de Doctorat, Université Abou Bakr Bel-Kaïd -Tlemcen (2011).
- [3] N. Lebga, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif (2011).
- [4] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [5] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [6] V. A. Fock, Z. phys. 15, 126 (1930).
- [7] J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [8] J. Messud, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France (2009).
- [9] E. Engel, R. M Dreizler, Density Functional Theory, Springer-Verlag, New York (2011).
- [10] S. Lamraoui, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba (2014).
- [11] A. Zaoui, Thèse de Doctorat, Université de Metz, France (1999).
- [12] Y. Chibane, Thèse de doctorat; Université des sciences et de la technologie d'Oran (2011).
- [13] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140, 1133 (1965).
- [14] E.P. Wigner, Trans. Faraday Soc. 34, 678 (1938).
- [15] S. H.Vosko, L. Wilk, M. Nussair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).
- [16] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [17] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [18] M. A. Ghebouli, Thèse de doctorat; Université Bordj Bou Arréridj (2015).
- [19] C. G. Broyden, Math. Comp. 19, 577 (1965).
- [20] The ABINIT code computer (URL <http://www.abinit.org>)
- [21] X. Wu, D. Vanderbilt, D. R. Hamann, Phys. Rev. B 72, 035105 (2005).
- [22] D. R. Hamann, X. Wu, K. M. Rabe, D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 71, 35117 (2005).
- [23] K. Daoud, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif (2012).
- [24] P. Boulanger, Thèse de doctorat, Université de Montréal (2010).
- [25] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).

- [26] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* 64, 1045 (1992).
- [27] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [28] J.C. Phillips, L. Kleinman, *Phys. Rev.* 116, 287 (1959).
- [29] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940).
- [30] E. Kaxiras, *Atomic and Electronic Structure of Solids*, Cambridge University Press, New York (2003).
- [31] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43, 1494 (1979).
- [32] G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schlüter, *Phys. Rev. B* 26, 4199 (1982).
- [33] D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* 40, 2980 (1989).
- [34] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41, 7892 (1990).
- [35] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).

CHAPITRE II

APERÇU THEORIQUE SUR LES PROP- RIETES ELASTIQUES ET THERMO- DYNAMIQUES DES SOLIDES

II-1. INTRODUCTION

L'élasticité est la propriété d'un solide à reprendre sa forme initiale après avoir été déformé. La théorie classique de l'élasticité ignore l'empilement atomique dans les solides étudiés (c-à-d, elle ignore leurs structures atomiques microscopiques), et les traite comme des continus. La théorie d'élasticité du continuum est obtenue à partir de la théorie des vibrations du réseau, qui considère uniquement les vibrations qui varient lentement sur une échelle déterminée par la portée des forces inter-ioniques.

Dans la théorie classique de l'élasticité, la déformation du solide est décrite en termes d'un champ de déplacement continu $u(r)$, spécifiant le vecteur déplacement de la partie du solide qui, à l'équilibre, occupe la position r . L'hypothèse fondamentale de cette théorie est, que la contribution à la densité d'énergie du solide au point r dépend uniquement de la valeur de $u(r)$ dans le voisinage immédiat de r [1].

Les contraintes et les déformations sont reliées linéairement par la loi de Hooke. La loi de Hooke s'applique seulement aux faibles déformations et établit que dans un solide élastique, la déformation est proportionnelle à la contrainte.

II-2. ENERGIE ELASTIQUE

L'énergie élastique est définie comme l'énergie associée à la déformation élastique d'un objet solide ou d'un fluide (pression d'un gaz ou d'un liquide). En effet, pour déformer un matériau solide (cristallin ou amorphe) ou un fluide (un gaz ou un liquide), il faut exercer sur lui une force \vec{F} qui va provoquer une variation de volume ΔV . Le point d'application de cette force va donc bouger, le travail de cette force va permettre de déterminer l'énergie de déformation.

Cette énergie s'exprime par rapport à un état de référence, par exemple système sans compression (c-à-d à une pression nulle), ou bien soumis à la pression atmosphérique ; elle est donc définie à une constante près [2]. L'énergie interne d'un solide sous contrainte infinitésimale peut s'écrire: [2]

$$E(V, \varepsilon) = E(V_0, 0) + V_0 \sum_{i,j=1}^3 (\sigma_{ij})_0 \varepsilon_{ij} + \frac{V_0}{2} \sum_{i,j,k,l=1}^3 C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} + \dots \quad (\text{II-1})$$

Où

V_0 : représente le volume du cristal non déformé,

σ_{ij} : représentent les contraintes,

ε_{ij} : représentent les déformations,

$E(V_0, 0)$: représente l'énergie du cristal non déformé.

II-3. TENSEUR DES CONTRAINTES

Depuis plusieurs années, les chercheurs et les scientifiques, surtout les physiciens ont tenté de modéliser le comportement élastique des matériaux solides. Ces modélisations s'appuient principalement sur la description du phénomène à l'aide de champs vectoriels et de tenseurs. Ces deux notations mathématiques peuvent donc décrire la déformation de l'objet ainsi que les contraintes internes qu'ils subissent en moyennant des lois de comportement qui viennent de lier les contraintes et la déformation qui en résultent [3]. Les forces sont donc décrites par des tenseurs des contraintes. Les réponses sont appelés déformations qui sont données aussi par des tenseurs. Le tenseur des contraintes noté σ , est une matrice 3×3 symétrique [4-6]. La figure II-1 montre les neuf composantes σ_{ij} du tenseur de contrainte σ .

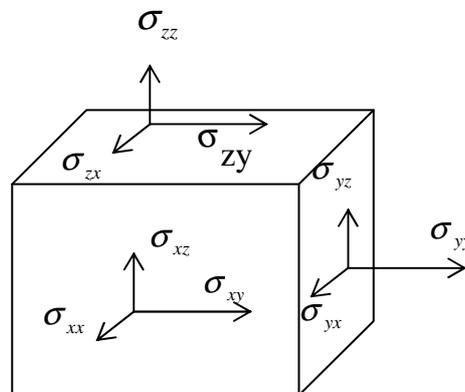


Figure II-1: Composantes normales et tangentielles d'un tenseur de contraintes [4-6].

Le premier indice (i) indique la direction du vecteur force, et le deuxième indice (j) indique la normale à la face sur laquelle la force est appliquée.

Les trois composantes σ_{xx} , σ_{yy} et σ_{zz} sont appelés contrainte normales, car elles agissent perpendiculairement aux différentes faces du cube. Les 6 autres composantes sont appelés contraintes tangentielles puisque elles agissent sur les plans des surfaces. Les composantes de la contrainte ont la dimension d'une force par unité de surface ou d'une énergie par unité de volume [6]. Le tenseur des contraintes est symétrique et il s'écrit [5]:

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{II-2})$$

On voit donc qu'à une contrainte normale correspondent les composantes diagonales σ_{ii} du tenseur des contraintes, et qu'à une contrainte tangentielle correspond une composante non diagonale σ_{ij} avec $i \neq j$. Le tenseur des contraintes, avec toutes ses composantes, contient donc la combinaison de contraintes normales et tangentielles.

II.4- TENSEUR DE DEFORMATIONS

Si des forces extérieures sont appliquées sur un solide, ce dernier se déforme. Les déformations d'un objet sont mesurées à partir d'une position initiale, qui est la position de repos de l'objet dans laquelle aucune force n'est appliquée à l'objet. Le tenseur de déformation a la même forme que celui des contraintes, il peut s'écrire comme suit [5] :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{II-3})$$

On note ici que les coordonnées cartésiennes sont fréquemment utilisées, mais il est parfois plus commode d'utiliser les coordonnées cylindriques ou sphériques (par exemple pour décrire les déformations d'un solide subit à des contraintes de torsion, les coordonnées cylindriques sont usuellement les plus utilisées).

II.5 - MATRICE DES CONSTANTES ELASTIQUES

D'après la théorie macroscopique des propriétés élastiques des solides, on trouve qu'un tenseur de déformations d'un solide cristallin peut être relié au tenseur des contraintes par une loi linéaire (La loi de Hooke). On définit ainsi un tenseur de rang 4, \mathbf{C} de composantes C_{ijkl} où i, j, k et l varient de 1 à 3. Ce dernier s'appelle tenseur de rigidité élastique, il définit les constantes élastiques du matériau considéré. La loi de Hooke, dans sa forme tensorielle peut être s'écrite comme suit [5]:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (\text{II-4})$$

En raison des symétries des tenseurs de déformation et de contrainte, les tenseurs de rang 2 (3×3) peuvent être réduits en tenseurs de rang 1 (6×1), c'est-à-dire des vecteurs-colonne. De même, le tenseur de raideur de rang 4 ($3 \times 3 \times 3 \times 3$) peut être réduit en un tenseur de rang 2 (6×6). L'expression (II-4) peut être donc s'écrit comme suit :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1131} & C_{1112} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2231} & C_{2212} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3323} & C_{3331} & C_{3312} \\ C_{2311} & C_{2322} & C_{2333} & C_{2323} & C_{2331} & C_{2312} \\ C_{3111} & C_{3122} & C_{3133} & C_{3123} & C_{3131} & C_{3112} \\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1223} & C_{1231} & C_{1212} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ 2\epsilon_{23} \\ 2\epsilon_{31} \\ 2\epsilon_{12} \end{bmatrix} \quad (\text{II-5})$$

Les symétries des tenseurs de contraintes et de déformations font que ce tenseur de rang 4 C_{ijkl} se ramène généralement à une matrice $\mathbf{C}_{\alpha\beta}$ 6×6 (*notation de Voigt*) [7]:

| | | | | | | |
|----------------------|----|----|----|----------------|----------------|----------------|
| Notation tensorielle | 11 | 22 | 33 | 23 \equiv 32 | 31 \equiv 13 | 12 \equiv 21 |
| Notation matricielle | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |

Le tenseur des contraintes devient un vecteur $\boldsymbol{\sigma}_\alpha$ tel que [5]:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix} \quad (\text{II-6})$$

Le tenseur des déformations devient un vecteur ε_β tel que

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad (\text{II-7})$$

Dans la notation matricielle, la loi de Hooke donc peut s'exprimer comme suit [5]:

$$\sigma_\alpha = \sum_{\alpha, \beta=1}^6 C_{\alpha\beta} \varepsilon_\beta \quad (\text{II-8-a})$$

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (\text{II-8-b})$$

Les $C_{\alpha\beta}$ représentent les composantes du tenseur des constantes élastiques qui s'est réduit maintenant à une matrice 6×6 , possédant 36 coefficients.

Suivant la symétrie du cristal, certains constantes élastiques deviennent nuls. Les formes de la matrice des constantes élastiques pour chaque type de système cristallin et de groupe de symétrie sont portées dans le Tableau II.1 [2].

L'unité des composantes C_{ij} du tenseur de constantes élastiques est la même que celle d'une contrainte, c-à-d, c'est le pascal, mais généralement à cause de son ordre de grandeur qu'est relativement élevé, alors le MPa où le GPa sont souvent les plus utilisés dans la littérature.

Dans les systèmes cubiques, la constante élastique C_{11} indique la mesure de la résistance à la déformation d'un solide soumis à une contrainte appliquée sur le plan cristallographique (100) avec une direction $\langle 100 \rangle$, alors que la constante élastique C_{44} représente la mesure de la résistance à la déformation dans le cas d'une contrainte de cisaillement appliquée sur le plan cristallographique (100) avec une direction $\langle 010 \rangle$ [8].

| Système cristallin | Groupe de symétrie | Tenseur de raideur |
|--|--------------------|--|
| Cubique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$ | 23 | $\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix}$ |
| | $m\bar{3}$ | |
| | 432 | |
| | $\bar{4}3m$ | |
| | $m\bar{3}m$ | |
| Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90, \gamma = 120$ | 6 | $\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}$ |
| | $\bar{6}$ | |
| | 6/m | |
| | 622 | |
| | 6mm | |
| | $\bar{6}2m$ | |
| 6/mmm | | |
| Trigonal (rhomboédrique) $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 120$ | 32 | $\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & -C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{14} & \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & -C_{14} & -C_{15} & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & -C_{15} \\ C_{15} & -C_{15} & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & -C_{15} & C_{14} & \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \end{bmatrix}$ |
| | 3m | |
| | $\bar{3}m$ | |
| | 3 | |
| | $\bar{3}$ | |
| | | |
| Tétragonale (quadratique) $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$ | 422 | $\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & C_{16} \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & -C_{16} \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ C_{16} & -C_{16} & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}$ |
| | 4mm | |
| | $\bar{4}2m$ | |
| | 4/mmm | |
| | 4 | |
| | $\bar{4}$ | |
| 4/m | | |

| | | |
|--|--------------------------------------|--|
| <p>Orthorhombique</p> <p>$a \neq b \neq c$</p> <p>$\alpha = \beta = \gamma = 90$</p> | <p>222</p> <p>mm2</p> <p>mmm</p> | $\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}$ |
| <p>Monoclinique</p> <p>$a \neq b \neq c$</p> <p>$\alpha = \beta = 90 \neq \gamma$</p> | <p>2</p> <p>m</p> <p>2/m</p> | $\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & C_{15} & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & C_{25} & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & C_{35} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{46} & 0 & C_{66} \end{bmatrix}$ |
| <p>Triclinique</p> <p>$a \neq b \neq c$</p> <p>$\alpha \neq \beta \neq 90 \neq \gamma$</p> | <p>1</p> <p>$\bar{1}$</p> | $\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix}$ |

Tableau II-1 : Tenseurs de raideur en fonction de la symétrie du cristal [2].

La constante élastique C_{12} ne possède aucune interprétation physique simple, mais ces combinaisons avec les constantes élastiques C_{11} et C_{44} permettent de calculer plusieurs quantités, telles que : le module de rigidité (de compression) B , le module de cisaillement G , le facteur d'anisotropie A , le paramètre de déformation interne ξ ,etc.

Réciproquement à l'équation (II-4), le tenseur de déformations est relié au tenseur de contraintes par la loi Hooke. On définit aussi un tenseur de rang 4, S de composantes S_{ijkl} où i , j , k et l varient de 1 à 3 tel que :

$$\epsilon_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 S_{ijkl} \sigma_{kl} \tag{II-9}$$

Dans la notation matricielle, la loi de Hooke peut s'exprimer d'une autre manière, elle peut donc s'écrire de la forme suivante:

$$\varepsilon_{\alpha} = \sum_{\alpha, \beta=1}^6 S_{\alpha\beta} \sigma_{\beta} \quad (\text{II-10-a})$$

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{14} & S_{24} & S_{34} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{15} & S_{25} & S_{35} & S_{45} & S_{55} & S_{56} \\ S_{16} & S_{26} & S_{36} & S_{46} & S_{56} & S_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \quad (\text{II-10-b})$$

Les termes $S_{\alpha\beta}$ représentent les composantes du tenseur des compliances élastiques qui s'est réduit maintenant à une matrice 6×6 , possédant aussi 36 coefficients.

Dans le système cubique, la matrice des compliances élastiques [S] qui a la même forme de [C], est reliée réciproquement à la matrice des constantes élastiques [C] par la relation de Hooke. Les équations explicites pour les composantes S_{ij} en termes des constantes élastiques C_{ij} peuvent être données comme suit [9, 10] :

$$S_{11} = (C_{11} + C_{12}) / [(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})] \quad (\text{II-11-a})$$

$$S_{12} = (-C_{12}) / [(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})] = [-C_{12} / (C_{11} + C_{12})] S_{11} \quad (\text{II-11-b})$$

$$S_{44} = 1/C_{44} \quad (\text{II-11-c})$$

Le module de rigidité B est une quantité qui représente la résistance à la fracture mécanique d'un matériau, pour le système cubique le module de rigidité B peut être exprimé par une combinaison linéaire des deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} , il est donné par [2] :

$$B = (C_{11} + 2C_{12}) / 3 \quad (\text{II-12})$$

Pour le système cubique diamant et cubique zincblende, le paramètre de déformation interne ξ peut être aussi exprimé comme une combinaison des deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} , il est donné par [11-14]:

$$\xi = (C_{11} + 8C_{12}) / (7C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{II-13})$$

Le module de cisaillement est une quantité qui représente la résistance à la déformation

plastique d'un matériau, pour le système cubique (solides monocristallins), le module de cisaillement C_s est aussi peut être s'exprimé comme suit [2]:

$$C_s = (C_{11} - C_{12})/2 \quad (\text{II-14})$$

La plupart des matériaux sont élaborés sous forme des agrégats poly-cristallins. Comme en mécanique des milieux continus on ne s'intéresse qu'à des particules de matière dont les dimensions sont grandes devant celles des microcristaux, l'isotropie macroscopique du matériau résulte généralement d'une moyenne des propriétés anisotropes des nombreux microcristaux constituant la particule et les propriétés mécaniques ne dépendent pas de l'orientation au sein de la matière (Ils sont considérés comme des matériaux élastiquement isotropiques), contrairement au cas des solides monocristallins [15].

Pour des agrégats polycristallins, l'approximation de Voigt-Reuss-Hill [16-18] est souvent la plus utilisée. Dans cette approximation, les modules de cisaillements sont donnés par les expressions suivantes [19]:

$$G_{\text{VRH}} = (G_{\text{V}} + G_{\text{R}})/2 \quad (\text{II-15-a})$$

$$G_{\text{V}} = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (\text{II-15-b})$$

$$G_{\text{R}} = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})]} \quad (\text{II-15-c})$$

Où : G_{V} est appelé module de Voigt [17], et G_{R} s'appelle module de Reuss [18].

Dans le système Orthorhombique ($a \neq b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90$), les équations explicites pour les composantes S_{ij} en termes des constantes C_{ij} peuvent être données comme suit [20]:

$$S_{11} = (C_{22}C_{33} - C_{23}^2)/D \quad (\text{II-16-a})$$

$$S_{22} = (C_{11}C_{33} - C_{13}^2)/D \quad (\text{II-16-b})$$

$$S_{33} = (C_{11}C_{22} - C_{12}^2)/D \quad (\text{II-16-c})$$

$$S_{44} = 1/C_{44} \quad (\text{II-16-d})$$

$$S_{55} = 1/C_{55} \quad (\text{II-16-e})$$

$$S_{66} = 1/C_{66} \quad (\text{II-16-f})$$

$$S_{12} = - (C_{12}C_{33} - C_{13}C_{23})/D \quad (\text{II-16-g})$$

$$S_{13} = (C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22})/D \quad (\text{II-16-h})$$

$$S_{23} = - (C_{11}C_{23} - C_{13}C_{12})/D \quad (\text{II-16-i})$$

$$\text{Où:} \quad D = C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{23}^2C_{11} - C_{12}^2C_{33} - C_{13}^2C_{22} \quad (\text{II-17})$$

Les relations (II-16) sont automatiquement valides pour les systèmes cubiques et tétragonale.

Le rapport (B/G) est usuellement utilisé pour l'étude du comportement mécanique des matériaux semiconducteurs. Pugh [21] a proposé une valeur critique 1.75 du rapport B/G séparant les deux domaines de comportement (ductile et fragile). Si $B/G > 1.75$ le matériau est considéré ductile, sinon, c-à-d si $B/G < 1.75$, il est considéré comme un matériau fragile.

Le coefficient de Poisson ν , est un autre paramètre mécanique qu'est aussi fréquemment employé pour l'investigation du comportement mécanique des matériaux polycristallins. Le coefficient de Poisson ν d'un matériau isotrope (les agrégats polycristallins aussi) peut être s'exprimé en fonction des deux quantités utilisées précédemment par Pugh [21], le module de rigidité B et du module de cisaillement G , il est donné comme suit [8] :

$$\nu = 0.5[3(B/G) - 2][3(B/G) + 1]^{-1} \quad (\text{II-18})$$

Frantsevich et al. [22] ont proposé une valeur critique $\nu = 0.33$ qui sépare les deux domaines de comportement (ductile et fragile). Si $\nu > 0.33$ le solide est considéré comme matériau ductile, sinon, c-à-d si $\nu < 0.33$, il est considéré comme un matériau fragile.

II-6. VITESSES DES ONDES ELASTIQUES

La plus part des solides monocristallins ne sont pas isotropiques dans leurs propriétés élastiques. Les vitesses de propagation des ondes élastiques (appelés aussi des ondes de pression ou des ondes acoustiques) dans ces matériaux sont, aussi se changent avec la direction de propagation de ces ondes dans ces matériaux [9].

Les ondes élastiques dans les matériaux résultent des vibrations du réseau cristallin. Dans la propagation d'une onde suivant les directions [100], [110] et [111] d'une structure cubique,

les plans se déplacent en phase et le mouvement est parallèle ou perpendiculaire au vecteur d'onde. A chaque vecteur d'onde correspondent trois modes, un pour une polarisation longitudinale et deux autres pour une polarisation transversale. L'équation du mouvement d'un plan dans la direction x_i [23, 24]:

$$g \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_i^2} + C_{44} \sum_{j, j \neq i} \frac{\partial^2 u_j}{\partial x_j^2} + (C_{12} + C_{44}) \sum_{j, j \neq i} \frac{\partial^2 u_j}{\partial x_i \partial x_j} \cdot (i, j = 1-3) \quad (\text{II-19})$$

Où g et u_i sont respectivement la densité volumique et le déplacement dans la direction x_i .

Si la densité volumique g , ainsi que les constantes élastiques C_{ij} d'un matériau monocristallin sont connus, les vitesses de propagation des ondes élastiques selon les directions cristallographiques sont devenues facilement calculables. Les vitesses de propagation de l'onde longitudinale v_L et celles de l'onde transversale (v_{T1} et v_{T2}) suivant les directions $[100]$, $[110]$ et $[111]$ d'un matériau cubique sont présentées dans le Tableau II.2.

| Direction de Propagation | Plan de Polarisation | Expression de la vitesse |
|--------------------------|----------------------|---|
| [100] | $[100]^L$ | $(C_{11} / g)^{1/2}$ |
| | $(100)^T$ | $(C_{44} / g)^{1/2}$ |
| [110] | $[100]^L$ | $[(C_{11} + C_{12} + 2C_{44}) / 2g]^{1/2}$ |
| | $[001]^T$ | $[(C_{11} - C_{12}) / 2g]^{1/2}$ |
| | $[1\bar{1}0]^T$ | $(C_{44} / g)^{1/2}$ |
| [111] | $[111]^L$ | $[(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}) / 3g]^{1/2}$ |
| | $(111)^T$ | $[(C_{11} - C_{12} + C_{44}) / 3g]^{1/2}$ |

Tableau II-2: Vitesses des ondes élastiques dans d'un solide cristallin cubique (L Onde longitudinale, T Onde transversale) [9].

Les deux modes transverses sont dégénérés pour une propagation suivant les directions $[100]$ et $[111]$. Il est particulièrement intéressant de considérer les ondes qui se propagent le long

d'une diagonale d'une face du cristal cubique [110] car on peut facilement obtenir les trois modules d'élasticité à partir des trois vitesses de propagation dans cette direction [24].

La figure II-2 montre les différentes directions principales de propagation dans un solide cristallin cubique. Le vecteur d'onde \vec{k} se trouve confondu avec les axes principales de propagation, les vecteurs des vitesses de propagation des ondes longitudinales, sont parallèles au vecteur \vec{k} , et les vecteurs des vitesses de propagation des ondes transversales sont perpendiculaires au vecteur d'onde \vec{k} .

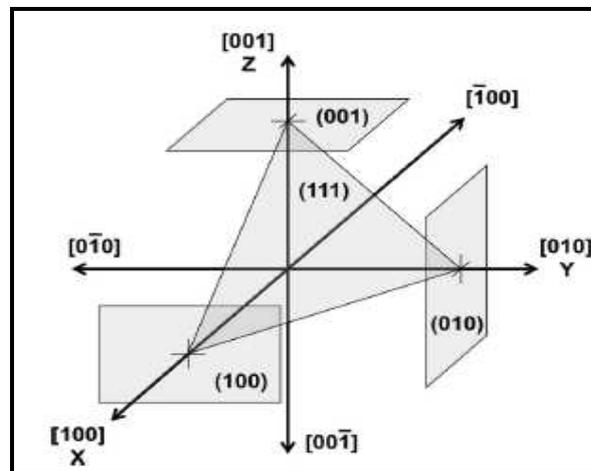


Figure II-2: Principales directions de propagation dans un solide cristallin cubique.

II-7. PROPRIETES THERMODYNAMIQUES

II-7-1. Notion des phonons

Les atomes d'un cristal ne sont pas fixes. Sous l'effet de la température ou d'une excitation électromagnétique, ils oscillent par rapport à une position d'équilibre (stable). Si un noyau se déplace, il en résulte une modification du nuage électronique qui est due à un effet d'écran (force de rappel de la part des atomes voisins pour le ramener à cette position). Si les amplitudes d'oscillations sont faibles, on dit qu'elles sont harmoniques c'est-à-dire que les forces sont proportionnelles aux déplacements (loi de Hooke).

Le phonon est une notion de mécanique quantique faisant appel au concept de dualité onde-corpuscule. Selon le contexte expérimental le phonon peut se manifester soit comme une

onde, soit comme un paquet élémentaire. Si l'étude des phonons prend une part importante dans la physique de la matière condensée, c'est qu'ils jouent un rôle important dans un grand nombre de propriétés physiques (telle que la conductivité thermique) des solides [25].

Les phonons sont alors l'équivalent en mécanique quantique d'une catégorie particulière de mouvements vibratoires connus sous le nom de modes normaux de vibration en mécanique classique. Un mode de vibration est dite normal, si dans lequel tous les éléments du réseau vibrent à la même fréquence. Ces modes ont une grande importance, notamment parce que tout mouvement de type vibratoire dans un solide peut être représenté comme la superposition d'un certain nombre de modes normaux de vibration de fréquences différentes (ν) : ils peuvent être compris comme les vibrations élémentaires du réseau, où chaque atome le formant peut être vue comme un oscillateur harmonique [25].

Dans un cristal où les liaisons entre atomes présentent un certain caractère ionique (III-V comme GaAs par exemple), il apparaît une densité de moment dipolaire quand les atomes ne vibrent pas en phase. Si les atomes voisins vibrent en phase, cette densité est uniforme ; s'ils sont quasiment en opposition de phase, il apparaît une onde progressive de moments dipolaires. Les phonons optiques polaires sont les modes propres associés.

II-7-2. Température de Debye

La température de Debye est définie comme une température au-dessus de laquelle un cristal se comporte classiquement; c.-à-d au-dessus de laquelle les vibrations thermiques deviennent plus importantes que les effets quantiques. Cette température est un paramètre fondamental important étroitement lié aux autres propriétés physiques en particulier: la chaleur spécifique, la température de fusion, ainsi que les constantes élastiques.

À basse température l'excitation vibratoire résulte seulement des modes acoustiques, et par conséquent, la température de Debye obtenue via les constantes élastiques est identique que celle déterminée à partir des mesures de la chaleur spécifique.

Une des méthodes standards pour calculer la température de Debye (θ_D) des solides est celle des constantes élastiques. Elle est peut être estimée à partir de la vitesse moyenne des ondes élastiques v_m en utilisant l'équation suivante [26] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \omega_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[\left(\frac{6\pi^2 NK V_m^3}{V} \right) \right]^{1/3} \quad (\text{II-20})$$

Où : $\hbar = h/2\pi$, h : est la constante de Planck, k_B : est la constante de Boltzmann ($k_B = 1.38062 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), ω_D : est la fréquence de Debye, N : est le nombre de mailles dans le solide, K : est le nombre d'atomes par maille, et V : est le volume du solide cristallin.

Et, parce que le produit (NK) représente le nombre total d'atomes dans le solide, alors la quantité (V/NK) représente ce qu'on appelle le volume atomique V_a ; la formule de l'équation précédente, donc peut être simplifiée comme suit :

$$\theta_D = \frac{h}{2\pi k_B} \left[\left(\frac{6\pi^2}{(V/NK)} \right) \right]^{1/3} v_m = \frac{h}{k_B} \left[\left(\frac{6\pi^2}{8\pi^3 (V/NK)} \right) \right]^{1/3} v_m = \frac{h}{k_B} \left[\left(\frac{3}{4\pi V_a} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (\text{II-21})$$

La vitesse moyenne v_m des ondes élastiques est donnée par [27] :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{II-22})$$

Où : v_l et v_t sont respectivement les vitesses de propagation des ondes élastiques longitudinales, et transversales.

Les vitesses de propagation des ondes élastiques longitudinales et transversales peuvent être obtenues en utilisant le module de rigidité B , le module de cisaillement G et la densité cristalline g à partir d'équation de Navier [27] :

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3g} \right)^{1/2}, \quad v_t = \left(\frac{G}{g} \right)^{1/2} \quad (\text{II-23})$$

Dans le cas des phases cubiques B3 et B1, il ya 8 atomes par maille (Figure II-3).

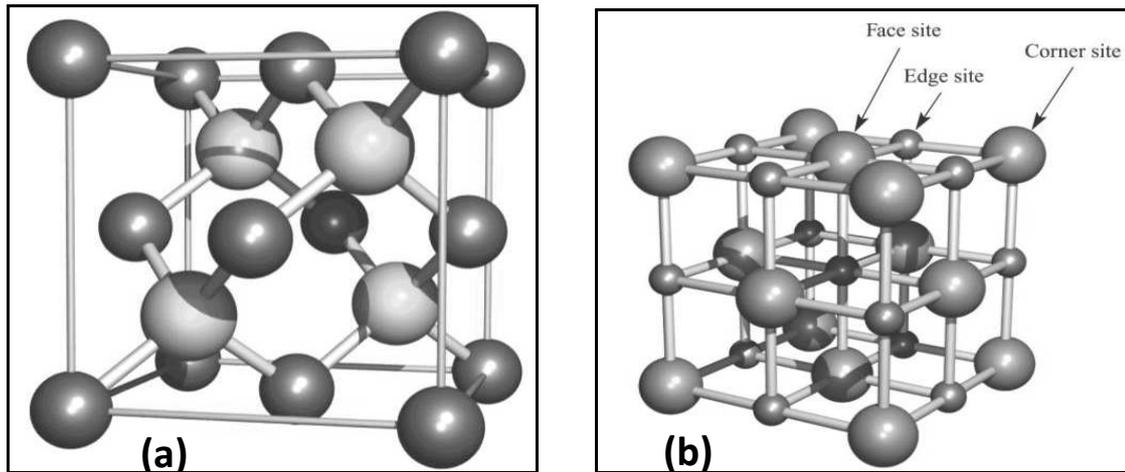


Figure II-3: Structure cristalline a)- de la phase Zincblende, b)- de la phase Rock-Salt.

Donc le volume atomique peut être calculé par :

$$V_a = V/8 \quad (\text{II-24})$$

Où, V représente le volume de maille conventionnelle.

D'où l'équation (II-21) devient:

$$\theta_D \approx 595.5 \frac{v_m}{a} \quad (\text{II-25})$$

Où

v_m : c'est la vitesse moyenne de propagation des ondes élastiques exprimée en (km/s), et a est le paramètre de maille exprimé en (Å).

La structure chlorure de césium est représentée sur la figure II.4, c'est la phase B2. La maille primitive contient une seule molécule, les atomes étant placés aux positions (0,0, 0) et (½, ½, ½) du réseau cubique simple. Chaque atome est le centre d'un cube d'atomes de l'espèce opposée, donc le nombre de coordination est huit. Le groupe d'espace de cette structure est $Pm\bar{3}m$ de numéro 221. Donc le cas des composés binaires qui se cristallisent dans la phase cubique CsCl, seulement 2 atomes par maille conventionnelle sont présents.

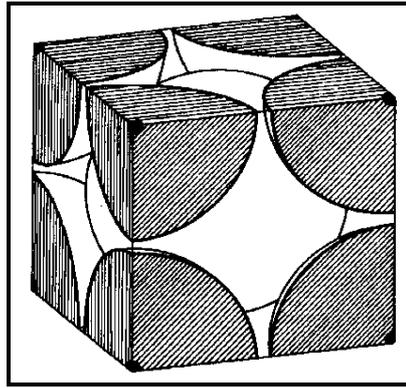


Figure II-4: Structure cristalline des composés binaires dans la phase CsCl (B2).

Dans ce cas le volume atomique peut se calculer par :

$$V_{a=} V/2 \quad (\text{II-26})$$

Où : V présente le volume de maille conventionnelle.

D'où l'équation (II-21) peut se simplifier comme suit:

$$\theta_D \approx 375.1 \frac{v_m}{a} \quad (\text{II-27})$$

Où : v_m est la vitesse moyenne de propagation des ondes élastiques exprimée en (km/s), et

a : est le paramètre de maille exprimé en (Å).

Une autre formule largement utilisée pour la prédiction empirique ou théorique de la température de Debye θ_D , elle est donnée en fonction de la vitesse moyenne (v_m) de propagation des ondes élastiques et la densité cristalline g , elle s'écrit comme suit [28, 29]:

$$\theta_D = 251.2 (g/\mu)^{1/3} v_m \quad (\text{II-28})$$

Où : $\mu = (M/p)$: c'est la masse atomique moyenne, M : est la masse moléculaire et p c'est le nombre d'atomes par site ($p = 2$ pour le NaCl ou pour le MgO par exemple).

II-7-3. Dilatation thermique

La dilatation thermique d'un corps est la variation de ses dimensions géométriques (généralement une augmentation de son volume) sous l'effet d'une augmentation de sa température. L'origine de la dilatation thermique d'un corps est due aux effets des termes anharmoniques de l'énergie potentielle, liée à la distance moyenne entre les atomes d'une paire, à une température T . Quand un matériau est uniformément chauffé, il subit une

déformation, qu'est proportionnelle à la variation de température pour une petite variation de celle-ci autour d'un point de fonctionnement considéré. Ceci permet d'introduire un tenseur de dilatation thermique. Ce tenseur donc peut s'écrire comme suit [4]:

$$\varepsilon_{ij} = \alpha_{ij} \Delta T \quad (\text{II-29})$$

Où : ε_{ij} sont les déformations, α_{ij} sont les coefficients de la dilatation thermique, et ΔT c'est la variation dans la température

La figure II.5 montre l'évolution du coefficient de la dilatation thermique de plusieurs éléments du tableau périodique en fonction de leurs températures de fusion T_m .

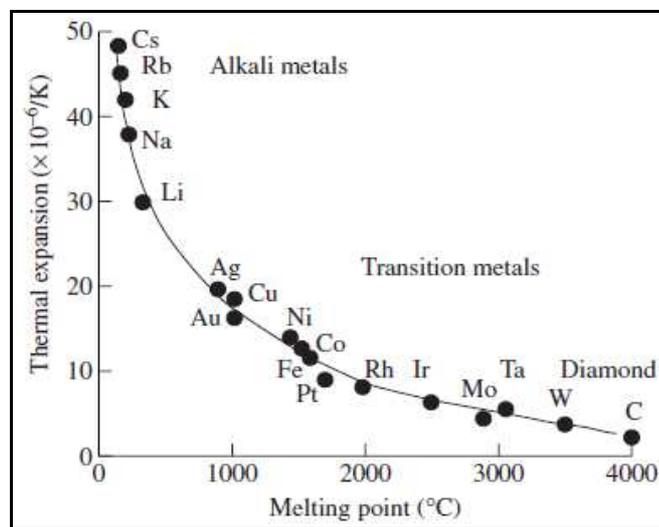


Figure II-5: Coefficients de dilatation thermique et températures de fusion de certains éléments [4].

D'après l'allure de la courbe présentée sur cette figure, une relation inversement proportionnelle est observée entre les coefficients de la dilatation thermique α de ces éléments et leurs températures de fusion T_m . Le produit αT_m est approximativement reste constant [4].

II-7-4. Loi de Dulong-Petit

Pour les solides cristallins, la loi Dulong-Petit dit que la capacité thermique massique sans dimension (c-à-d divisée sur R où, R est la constante des gaz parfaits) assume la valeur 3. Effectivement, pour les éléments chimiques métalliques solides à température ambiante, les capacités thermiques vont de 2.8 à 3.4 (le béryllium étant une exception notable à 2.0) [30].

Il faut noter que la capacité thermique théorique maximum pour des gaz multi-atomiques de

plus en plus grand à des hautes températures, approche aussi la limite Dulong-Petit de $3R$ (toujours R ici est la constante des gaz parfaits), tant que c'est calculé par mole d'atomes, mais pas par molécules. La raison est que les gaz avec des molécules larges, en théorie ont quasiment la même capacité thermique à haute température que les solides, manquant seulement la (petite) contribution de la capacité thermique qui vient de l'énergie potentielle qui ne peut pas être stockée entre les molécules distinctes dans un gaz [30].

A toute température, la chaleur spécifique c_v est usuellement exprimée en fonction la température de Debye θ_D . Dans l'approximation harmonique, et à basse température, la relation relie les deux précédentes quantités peut s'écrire sous la forme [1, 6]:

$$c_v = 234 n k_B (T/\theta_D)^3 \quad (\text{II-30})$$

Où : n est le nombre d'atomes de l'échantillon, k_B c'est la constante de Boltzmann, T c'est la température, et θ_D c'est la température de Debye.

Il est utile parfois, en reconvertissant les informations en C_v , d'avoir un graphe de la chaleur spécifique en fonction de T/θ_D ; la variation de la chaleur thermique, avec la température est montrée sur la figure II-6, telle que prédite par le modèle de Debye.

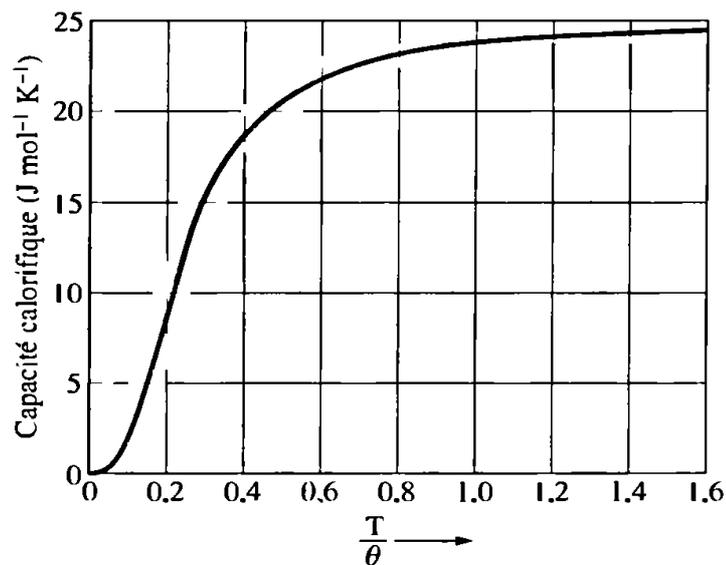


Figure II-6: Chaleur spécifique dans l'approximation de Debye en fonction de T/θ [6].

La capacité thermique sans dimension est nulle à zéro absolue, et augmente pendant que la température devient supérieure que la température de Debye. Donc, une des forces du modèle de Debye est qu'il prédit une approche de la capacité thermique vers zéro pendant qu'on s'approche de la température zéro, et prédit aussi la forme mathématique correcte de cette approche. Pour un solide dans un modèle d'Einstein la valeur de $3Nk$ est retrouvée à de hautes températures [30].

II-8. CONCLUSION

La loi de Hooke est une loi de comportement des solides soumis à une faible déformation, elle permet d'exprimer une relation linéaire entre la contrainte et la déformation et vis-vers-ça.

La symétrie du cristal permet de diminuer le nombre de paramètres du tenseur des constantes élastiques, pour atteindre 3 éléments indépendants non nuls pour les systèmes cubiques.

La description des propriétés élastiques des matériaux semiconducteurs peuvent être se fait par plusieurs termes :

A l'échelle atomique, les potentiels interatomiques peuvent être utilisées pour la description des propriétés élastiques des semiconducteurs, les modes vibratoires, et certains propriétés thermiques, tels que : le coefficient de dilatation thermique, etc....

A l'échelle macroscopique, les constantes d'élasticité, telles que : le module de rigidité, le module de cisaillement, le module de Young et le coefficient de poisson sont utilisés pour la description des propriétés mécaniques de matériaux (prédiction de la dureté Vickers,...etc).

Le rapport de Pugh est usuellement utilisé pour l'étude du comportement mécanique (la ductilité et la fragilité) des agrégats polycristallins.

La température de Debye est un paramètre fondamental important fortement lié aux autres propriétés physiques en particulier: la chaleur spécifique et la température de fusion.

Donc les propriétés élastiques des semiconducteurs jouent un rôle important, par ce qu'elles se rapportent à diverses propriétés fondamentales du solide comme les potentiels interatomiques, l'équation d'état, les spectres des phonons, etc....

II-9. REFERENCES II

- [1] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics, 8th ed, Saunders College Publishing (1976).
- [2] N. Desbiens, E. Bourasseau, J.-B. Maillet, C. Denoual, Calcul des constantes élastiques de matériaux solides par simulations Monte Carlo, LRC MESO, ENS Cachan (2009).
- [3] L. Hannachi, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif (2010).
- [4] R. E. Newnham, Properties of Materials, Anisotropy, Symmetry, Structure, Oxford University Press (2005).
- [5] N. Lebga, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif (2011).
- [6] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 8th edition, John Wiley & Sons, New York (2005)
- [7] T .H. K. Barron and M .L. Klein, Proc. Phys. Soc. 85, 523 (1965).
- [8] D. Varshney, G. Joshi, M. Varshney, S. Shriya, Solid State Sci. 12, 864 (2010).
- [9] S. Adachi, Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors, John Wiley & Sons, New York (2005).
- [10] M. Grundmann, The physics of semiconductors, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2006).
- [11] L. Bing, L. R. Feng, Y. Yong, Y. X. Dong, Chinese. Phys. B. 19(7), 076201 (2010).
- [12] A. Zaoui, M. Ferhat, M. Ceder, H. Aourag, B. Khelifa, Phys. Lett. A. 228, 378 (1997).
- [13] A.E. Merad, H. Aourag, B. Khelifa, C. Mathieu and G. Merad, Superlatt. and Microstruct. 30, 241 (2001).
- [14] M.B. Kanoun, A.E. Merad, J. Cibert, H. Aourag, G. Merad, J. Alloys Compd. 366, 86 (2004)
- [15] J. C. Charmet, Mécanique du solide et des matériaux, https://www.pmmh.espci.fr/fr/Enseignement/Archives/MecaSol/Cours_Mecasol_0.pdf.
- [16] G. Grimvall, Thermophysical Properties of Materials, North-Holland, Amsterdam (1999).
- [17] W. Voight, Lehrbuch Der Kristallphysik, Johnson Reprint Corp (1928).
- [18] A. Reuss, Z. Angew, Math. Mech. 9(1), 49 (1929).
- [19] H. Zhao, A. Chang, Y. Wang, Physica B. 404, 2192 (2009).
- [20] A. R. Oganov, Thèse de Doctorat (Doctor of Philosophy), Université de Londres, UK (2002).

- [21] S. F. Pugh, *Philos. Mag.* 45, 823 (1954).
- [22] I. N. Frantsevich, F. F. Voronov, S. A. Bokuta, *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators, Handbook*. in: I.N. Frantsevich (Ed.). Naukova Dumka, Kiev (1983), pp. 60-180.
- [23] L. Landau et E. Lifchits, "Physique théorique", Tome 7: Théorie de l'élasticité, éd. MIR, Moscou, (1982), ISBN 5-03-000197-2.
- [24] M. A. Ghebouli, Thèse de doctorat; Université Bordj Bou Arréridj (2015)
- [25] T. Ouahrani, Thèse de Doctorat, Université Abou Bakr Bel-Kaïd -Tlemcen (2011)
- [26] J. D. Patterson, B. C. Bailey, *Solid-State Physics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007).
- [27] A. Bouhemadou, *Braz. J. of Phys.* 40(1), 52 (2010).
- [28] O. L. Anderson, *American Mineralogist*, 83, 23 (1998).
- [29] J. P. Oirier, *Introduction to the physics of the earth's interior*, 2nd edition, Cambridge University Press (Virtual Publishing), (2003), page 39.
- [30] S. K. Obwoya, Polycopié de cours, Physique du solide, Université Virtuelle Africaine, http://en.wikipedia.org/wiki/Creative_Commons.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-1. INTRODUCTION

Les halogénures à base de cuivre CuX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sont des matériaux qui se caractérisent par un grand gap optique. Ils sont très intéressants pour des applications en optique non linéaire [1]. Dans les conditions normales de température et de pression, ces matériaux se cristallisent dans la structure cubique zincblende (B3). Ils forment la dernière série des composés binaires du type $\text{A}^{\text{N}}\text{B}^{8-\text{N}}$ avec 4 électrons de valence par atome. Une des particularités des halogénures cuivreux réside dans la localisation des niveaux p de l'halogène ($\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) au voisinage du niveau d du cuivre. Cette particularité conduit à une très grande hybridation entre les orbitales d et p , ce qui fait augmenter de façon impressionnante le nombre d'électrons de valence de 8 à 18, et change de façon significative leur comportement (en particulier électronique) par rapport aux autres matériaux [1].

Malgré l'existence de nombreux travaux théoriques [2-9] et expérimentaux [10-15] consacrés aux études des différentes propriétés physiques des composés CuX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), il existe très peu de données théoriques [4] sur les propriétés thermodynamiques à très haute température relatives à ces composés. Zhu *et al.* [16] ont étudié théoriquement, et d'une manière très détaillée les propriétés élastiques et optiques, ainsi que la transition de phase du composé CuI dans les cinq phases : zincblende, rock-salt, tétragonale, orthorhombique et rhomboédrique.

Dans ce chapitre, nous présentons nos résultats obtenus par le calcul ab-initio des différentes propriétés physiques des halogénures à base de cuivre CuX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Les différentes propriétés structurales et élastiques des halogénures CuCl et CuBr dans la phase zincblende sont obtenues au moyen d'utilisation du code ABINIT [17] qui a été développé par Xavier Gonze et Jean-Michel Beuken de l'unité de Physico-chimie et de Physique des Matériaux de l'Université Catholique de Louvain, en Belgique.

Les pseudopotentiels utilisés dans ce calcul sont ceux proposés par Trouiller-Martins [18]. Pour le traitement du terme d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) dont la forme proposée par Teter et Pade [19], qui reproduit celle proposée par Perdew et Wang [20].

Pour les deux phases (zinc-blende et rock-salt) du composé CuI, et la phase rock-salt des composés CuCl et CuBr, les résultats des propriétés structurales et élastiques sont obtenus en utilisant le code CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package) [21]. La description de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation est effectuée par l'intermédiaire de l'approximation de gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew, Berke et Erenzhof (PBESol) [22] et les pseudopotentiels de Vanderbilt [23] pour la description des autres interactions. Les propriétés thermodynamique des différents composés sont calculées par l'utilisation du code Gibbs [24, 25].

III-2. PROPRIETES STRUCTURALES ET ELASTIQUES à $P = 0$

III-2.1. PROPRIETES STRUCTURALES

Avant de faire le calcul des différentes propriétés structurales des composés CuX (X=Cl, Br, I), nous avons procédé à des tests de convergence sur deux paramètres essentiels. A savoir, l'énergie critique "Cut-off Energy" E_{cut} qui joue un rôle important pour obtenir une bonne convergence de l'énergie totale. Elle fixe la taille de la base d'onde plane utilisée dans le calcul. De ce fait, il est important de faire un bon choix de ce dernier. Le deuxième test de convergence se fait sur le nombre de points k pris en compte dans l'intégration à travers la première zone de Brillouin.

Les valeurs de 1905 eV (70 Ha) et (8 x 8 x 8) étaient choisis pour le CuCl et CuBr dans leur phase zincblende, alors que les valeurs 600 eV et (12 x 12 x 12) étaient choisis dans leur phase rock-salt respectivement.

Pour le composé CuI, les valeurs tenues de E_{cut} et de le nombre de points k sont 500 eV et (12 x 12 x 12) respectivement.

La figure III-1 présente les variations de l'énergie totale E_{tot} en fonction du volume de la maille V des composés CuX ($X=Cl, Br, I$) dans leur phase zincblende (B3), ainsi que du CuI dans sa phase Rock-Salt (B1).

La constante de réseau à l'équilibre (a_0), le module de rigidité (B_0) et la dérivée du module de rigidité (B'_0), sont obtenus par un fit de l'équation de Murnaghan [26] :

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

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} = \frac{4}{9a} \frac{\partial^2 E}{\partial a^2} \quad (\text{III-2})$$

$$B'_0 = \partial B / \partial P \text{ à } P = 0. \quad (\text{III-3})$$

Où

V_0 : le volume d'équilibre, et $E(V_0)$: c'est l'énergie correspondante au volume d'équilibre.

Les valeurs de la constante de réseau à l'équilibre (a_0), du volume de la maille à l'équilibre (V_0), du module de rigidité (B_0) et de sa dérivée (B'_0) obtenues sont présentées et comparés avec d'autres résultats expérimentaux [10, 14, 27] et théoriques [2, 8, 9, 28-33] dans les tableaux III-1, III-2 et III-3.

A partir du tableau III-1, on remarque que nos résultats de a_0 sont en général en accord avec les valeurs théoriques [2, 28], mais elles sont relativement inférieures des valeurs expérimentales [10] ; où par exemple, pour le composé $CuCl$, la déviation entre la valeur (5.2737 Å) obtenue dans ce travail, et la valeur théorique (5.246 Å) de la Réf. [2] est égale seulement à 0.52%. On observe aussi que nos résultats du B_0 et B'_0 sont aussi en général en accord avec les résultats expérimentaux [27] et les autres valeurs théoriques [2, 29]; où par exemple, pour le composé $CuCl$, la déviation entre notre valeur de B_0 (69 GPa), et la valeur expérimentale (65.4 GPa) mesurée dans la Réf. [27] est de 5.5 %. Un autre exemple, la déviation entre la valeur (5.0) obtenue dans ce travail de B'_0 du composé $CuBr$, et la valeur théorique (5.1) obtenue dans la Réf. [2] est égale à 1.96 %.

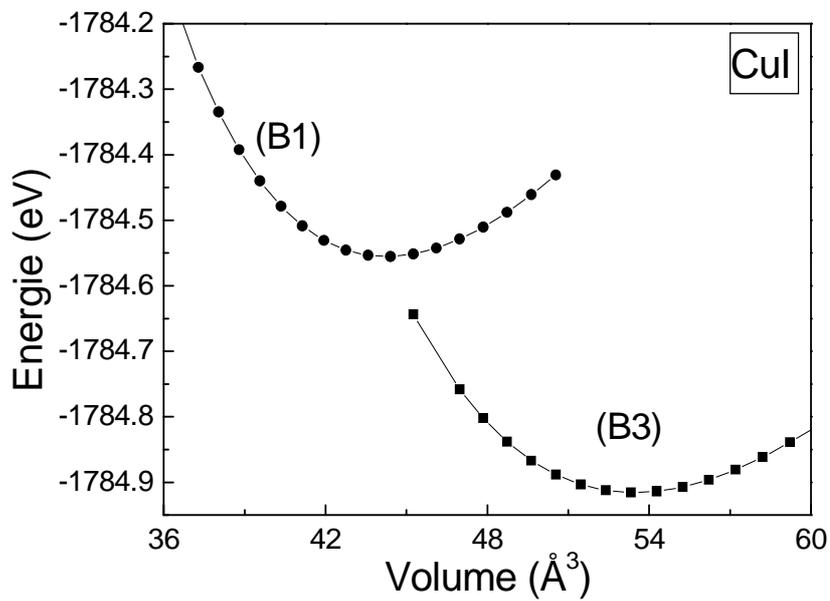
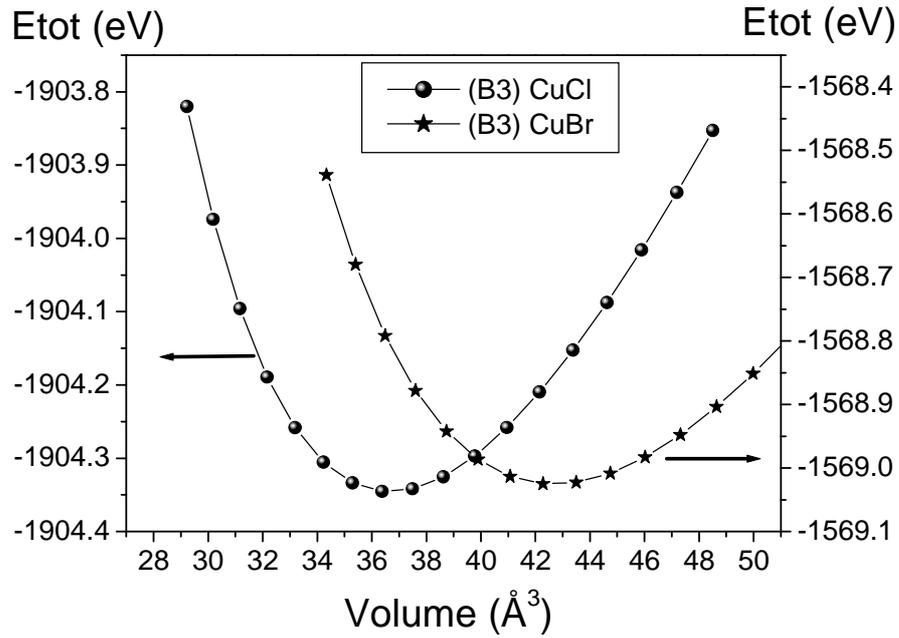


Figure III- 1: Evolution de l'énergie totale en fonction du volume des composés (B3) CuCl, (B3) CuBr et CuI dans ses phases zincblende et rock-salt.

La densité cristalline (la masse volumique : masse par unité de volume) ρ est déterminée par la composition chimique et la structure cristalline, elle est donnée par [34]:

$$\rho = ZMu / \left(a.b.c \sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \delta - 2(1 - \cos \alpha \cos \beta \cos \delta)} \right) \tag{III-4}$$

Où,

Z : le nombre d'atomes (de molécules) dans la maille,

M : la masse atomique (moléculaire) d'élément (du composé),

u : est la masse d'1 uma (unité de masse atomique),

a, b, c : sont les longueurs des trois arêtes de la maille,

et α, β, δ : sont les angles des arêtes de la maille.

Comme on a déjà vu précédemment dans le 2^{ème} chapitre de cette thèse, il ya 4 molécules par maille dans la structure cubique zincblende (B3), et aussi il ya 4 molécules par maille dans la structure cubique rock-salt (B1), la densité cristalline ρ est donnée par [35]:

$$\rho = Md_M / N_A = 4M/N_A V \quad (\text{III-5})$$

Où

V : est le volume de la maille,

d_M : la densité moléculaire ($d_M = 4/V$),

M : la masse moléculaire,

et N_A : c'est le nombre d'Avogadro ($N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Les valeurs de la densité ρ obtenues sont aussi portées et comparées avec des valeurs théoriques [3, 4] et expérimentales [11, 13, 15] dans le tableau III-1.

Nos valeurs de la densité sont relativement supérieures aux résultats expérimentaux citées dans la Réf. [11], où par exemple, la déviation entre notre valeur (5.582 g/cm^3) de la densité pour le composé CuBr, et la valeur expérimentale (4.98 g/cm^3) citée dans la Réf. [11] est égale à 12 %. La grande différence entre les deux valeurs de la densité peut être due à la densité élevée des lacunes et des défauts de Schottky existants dans le matériau étudié [36]. Ceci peut être aussi confirmé par un calcul théorique de la densité au moyen d'utilisation de la valeur expérimentale (5.695 \AA [10]) de la constante de réseau ; ce calcul donne une valeur théorique : $\rho_{thé} = 5.16 \text{ g.cm}^{-3} > \rho_{exp} = 4.98 \text{ g.cm}^{-3}$ [11]. La déviation entre la valeur expérimentale (4.98 g/cm^3) de la densité, et la valeur (5.16 g/cm^3) est égale à 3.61%.

| | Paramètre | Présent calcul | Autres calculs | | Expériences |
|------|------------------------------|----------------|----------------|---|---------------------------------|
| CuCl | a_0 (Å) | 5.2737 | 5.455[2]GGA | 5.246[2]LDA | 5.424[10] |
| | V_0 (Å ³) | 146.67 | 162.32 [2]GGA | 144.37 [2]LDA | 159.57[10] |
| | B_0 (GPa) | 69.36 | 48.38[2]GGA | 76.79[2]LDA 66 [29] | 54.5[14] 65.4[27] |
| | B'_0 | 4.93 | 5.196[2]GGA | 5.142[2]LDA 6.2 [29] | 4[10] |
| | E_0 (eV) | -1904.35 | | | |
| | ρ (g.cm ⁻³) | 4.483 | 4.235 [3] | 3.996 [4] | 3.53 [11] 4.136[13] 4.72[15] |
| CuBr | a_0 (Å) | 5.5472 | 5.744 [2]GGA | 5.530 [2]LDA 5.62 [28]WC-GGA 5.75[28]PBE-GGA | 5.695[10] |
| | V_0 (Å ³) | 170.69 | 189.51 [2]GGA | 169.11[2]LDA | 184.7[10] |
| | B_0 (GPa) | 60.48 | 43.528 [2]GGA | 66.822 [2]LDA 55.41[28]WC-GGA 43.05[28]PBE-GGA | 36.6 [10] |
| | B'_0 | 5.00 | 5.1[2]GGA | 4.567 [2]LDA 3.7 [29] | 4.0[10] |
| | E_0 (eV) | -1569.03 | | | |
| | ρ (g.cm ⁻³) | 5.582 | 5.201[3] | 4.882 [4] | 4.98 [11] 4.72 [13] |

Tableau. III-1: Constante de réseau (a_0), volume de la maille (V_0), densité cristalline (ρ), énergie totale (E_0), module de rigidité (B_0) et sa dérivée (B'_0) du (B3)CuCl et du (B3)CuBr en comparaison avec les autres valeurs expérimentales [10, 11, 13, 14, 15, 27], et théoriques [2-4, 28, 29].

Pour déterminer la constante de réseau à l'équilibre (a_0), le module de rigidité (B_0) et sa dérivée (B'_0) du composés CuCl et CuBr dans leur phase rock-salt, on a utilisé les données pression-volume relatif. La figure III-2 montre les variations de la pression appliquée en fonction du volume relatif (V/V_0) de ces composés. A partir de cette figure, on constate que le volume relatif diminue sous forme exponentielle avec l'augmentation de la pression jusqu'à 20 GPa.

Les valeurs du volume de la maille à l'équilibre (V_0), du module de rigidité (B_0), et de sa

dérivée (B_0') sont obtenues à partir du fit de l'équation au troisième ordre de VINET (Third-Order Vinet Equation) [37, 38] :

$$P(V) = 3B_0 \left[\frac{1 - (V/V_0)^{1/3}}{(V/V_0)^{2/3}} \right] \exp \left\{ \frac{3}{2} (B_0' - 1) \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right] \right\} \quad (\text{III.6})$$

Où

B_0 : est le module de rigidité à $P = 0$,

V_0 : est le volume de maille à $P = 0$,

$V(p)$: est le volume de maille à $P \neq 0$,

et B_0' : c'est la dérivé du module de rigidité à $P = 0$.

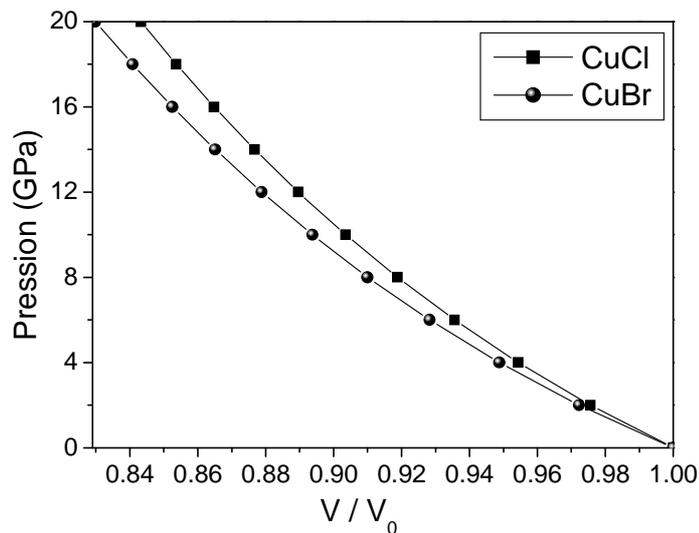


Figure III- 2: Variation de la pression en fonction du volume relatif du (B1) CuCl et (B1) CuBr.

Les valeurs obtenues sont portées et comparées avec d'autres valeurs théoriques [2, 30-32] et expérimentales [10] dans le tableau III- 2. On observe que nos résultats sont en bon accord avec les autres valeurs expérimentales [10] et théoriques [2, 30-32]; où par exemple, pour le composé CuCl, la déviation entre la valeur (4.9794 Å) obtenue dans ce travail, et la valeur expérimentale (4.929 Å) de la Réf. [10] est estimée à environ 1.02%.

| | Paramètre | Présent calcul | Autres calculs | | | Expérience |
|------|-------------|----------------|--------------------------------|----------------------------|--------------------------|------------|
| CuCl | a_0 (Å) | 4.9794 | 5.156 [2]GGA 4.938 [30, 31] | 4.948 [2]LDA 5.150 [32] | 5.021[30] | 4.929 [10] |
| | B_0 (GPa) | 75.93 | 59.05 [2]GGA 80.3[30] | 90.29 [2]LDA 95.5[31] | 92.7 [30] 55.165 [32] | 105[10] |
| | B'_0 | 5.22 | 4.733[2]GGA 4.887[32] | 5.195[2]LDA | 7.93 [31] | |
| CuBr | a_0 (Å) | 5.267 | 5.417 [2]GGA 5.418 [32] | 5.207 [2]LDA | 5.1425 [31] | 5.1701[10] |
| | B_0 (GPa) | 66.65 | 51.592[2]GGA 48.398 [32] | 78.252 [2]LDA | 86.5[31] | 84[10] |
| | B'_0 | 5.24 | 4.977[2]GGA 4.968[32] | 5.188[2]LDA | 6[31] | |

Tableau. III-2: Constante de réseau (a_0), module de rigidité (B_0) et sa dérivée (B'_0) du (B1) CuCl et du (B1)CuBr en comparaison avec les autres valeurs expérimentales [10], et théoriques [2, 30-32].

Dans le tableau III-3, nous porterons les résultats concernant le composé CuI. On remarque que la constante de réseaux à l'équilibre (a_0) est en bon accord avec des valeurs théoriques [2, 8, 9, 33], et expérimentale [10]. A titre d'exemple, pour la phase B3, la déviation entre notre valeur (5.9798 Å), et la valeur expérimentale (6.054 Å) [10] est inférieure à 1.25 %. Notons aussi que nos calculs du module de rigidité (B_0) et de sa dérivée (B'_0) sont en accord avec des autres valeurs théoriques [2, 8, 9, 33], et expérimentale [10] ; où par exemple, pour la phase B3, notre valeur de B_0 (48.52 GPa) est comprise entre les valeurs théoriques (58.483 GPa) [2], et (39.7 GPa) [8]. Nous avons aussi utilisé l'équation d'état au troisième ordre de Birch-Murnaghan (BM) [39] :

$$P(V) = 1.5 B_0 \left[(V/V_0)^{-7/3} - (V/V_0)^{-5/3} \right] \left\{ 1 - 0.75 (B'_0 - 4) \right\} \times \left[(V/V_0)^{-2/3} - 1 \right] \quad (\text{III.7})$$

Les différents résultats obtenus sont de a , V , B_0 et B' : 5.6138 Å, 176.92 Å³, 61.29 GPa et 4.87

respectivement pour la phase rock-salt, et : 5.9798 Å, 213.83 Å³, 48.98 GPa et 5.20 respectivement pour la phase B3. Tous ces résultats sont portés dans le tableau III-3 ; ils sont aussi en général en bon accord avec les autres valeurs de la littérature [2, 8, 9, 10, 33]. La déviation entre la valeur (4.87) obtenue ici de B'_0 , et la valeur (4.672) obtenue dans la Réf. [2] est égale à 4.24 %.

| Phase | Paramètre | Présent calcul | Autres calculs | | Expériences |
|--------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------|----------------|-------------|
| B1 | a_0 (Å) | 5.6154 ^a | 5.744[2]GGA | 5.530[2]LDA | |
| | | 5.6138 ^b | | | |
| | V_0 (Å ³) | 177.07 ^a | 189.515 [2]GGA | 169.112 [2]LDA | |
| | | 176.92 ^b | | | |
| | B_0 (GPa) | 58.22 ^b | 46.116 [2]GGA | 69.1603 [2]LDA | |
| 61.29 ^b | | 69.93 [33] | | | |
| B'_0 | 5.17 ^a | 4.672 [2]GGA | 4.677 [2]LDA | | |
| | 4.87 ^b | | | | |
| | E_0 (eV) | -1784.54 ^a | | | |
| B3 | a_0 (Å) | 5.9798 ^a | 6.097[2]GGA | 5.885 [2]LDA | 6.054[10] |
| | | 5.9798 ^b | 6.082 [8] | 6.062[9] | |
| | V_0 (Å ³) | 213.83 ^a | 226.646 [2]GGA | 203.817[2]LDA | 221.885[10] |
| | | 213.83 ^b | 224.98 [8] | 222.76[9] | |
| | B_0 (GPa) | 48.52 ^a | 39.447[2]GGA | 58.483[2]LDA | 36.6[10] |
| 48.98 ^b | | 39.7 [8] | 35.2[9] 38.82 [33] | | |
| B'_0 | 5.29 ^b | 4.704[2]GGA | 4.737[2]LDA | 4.0[10] | |
| | 5.20 ^b | 4.695 [8] | 3.22[9] | | |
| | E_0 (eV) | -1784.92 ^a | | | |

Tableau. III-3: Constante de réseau (a_0), volume de la maille (V_0), énergie totale (E_0), module de rigidité (B_0) et sa dérivée (B'_0) du (B1) CuI, et du (B3) CuI en comparaison avec les valeurs expérimentales [10] et théoriques [2, 8, 9, 33].^a Obtenus via un fit de données E-V en utilisant l'équation (III-1), ^b Obtenus via le fit de données P-V en utilisant l'équation (III-7) [39].

En utilisant les paramètres de mailles d'équilibre obtenus à l'aide d'un fit de données P-V, les valeurs obtenues de la densité cristalline ρ du matériau CuI sont 7.150 et 5.916 g.cm⁻³ pour les

phases B1 et B3 respectivement. Cette dernière valeur est en général en accord avec les valeurs expérimentales 5.63 g.cm^{-3} [11] et 5.667 g.cm^{-3} [13], la déviation entre notre valeur (5.916 g.cm^{-3}), et la valeur expérimentale (5.63 g.cm^{-3}) [11] est estimée à environ 5.08 %.

D'après ces résultats, on constate que la densité cristalline des matériaux de cette famille augmente avec l'augmentation de la masse moléculaire, c-à-d : ($\rho_{\text{CuCl}} < \rho_{\text{CuBr}} < \rho_{\text{CuI}}$).

III-2.2. CONSTANTES ELASTIQUES

L'étude des constantes élastiques des solides peut néanmoins fournir des renseignements précieux sur la résistance mécanique des solides à l'application d'une contrainte extérieure.

L'une des méthodes les plus utilisées actuellement pour la prédiction théorique des propriétés élastiques et dynamiques des solides cristallins est la théorie des perturbations (DFPT). Les propriétés élastiques sont calculées grâce à cette méthode, en considérant des déformations infinitésimales η engendrées par les contraintes appliquées sur le cristal. En utilisant la déformation comme paramètre, l'énergie libre du cristal peut alors s'écrire comme un développement en série. Les coefficients apparaissant aux différents ordres seront alors les réponses élastiques du système.

Hamman *et al.* [40] ont développé une méthode de tenseur réduite pour la réponse linéaire des perturbations de contrainte, qui pourraient être calculée à l'aide de la théorie perturbative de la densité fonctionnelle (DFPT) [41, 42]. Pour les composés CuCl et CuBr dans leur phase cubique zincblende (B3), les différentes constantes élastiques C_{ij} sont déterminées grâce à l'utilisation de cette méthode implémentée dans le codes ABINIT.

Les différentes valeurs obtenues des constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} et du module de cisaillement $C_s = (C_{11} - C_{12})/2$ des matériaux CuCl et CuBr dans la structure zincblende (B3), à une pression nulle sont portées dans le tableau III-4. En plus des valeurs expérimentales [12, 13], quelques autres résultats théoriques [2, 28] sont aussi donnés dans ce tableau. D'une manière générale, on peut voir que nos résultats sont relativement plus grands que ceux cités

dans la littérature ; mais ceux du module de cisaillement C_s sont en général en accord avec les autres valeurs théoriques [2].

| | Paramètre | Présent calcul | Autres calculs | | Expériences |
|------|-------------------|----------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------|
| CuCl | C_{11} | 80.08 | 46.47[2]GGA | 48.57[2]LDA | 45.4[12, 13] |
| | C_{12} | 67.25 | 35.87[2]GGA | 34.82[2]LDA | 36.9[12, 13] |
| | C_{44} | 17.31 | 13.79[2]GGA | 13.21[2]LDA | 14.9[12, 13] |
| | $(C_{11}-C_{12})$ | 12.83 > 0 | 10.6[2]GGA | 13.75[2]LDA | 8.5[12, 13] |
| | C_s | 6.42 | 4.49[2]GGA | 6.88[2]LDA | 4.25[12, 13] |
| CuBr | C_{11} | 72.09 | 53.99[2]GGA 61.44[28]WC-GGA | 64.42[2]LDA 56.52[28]PBE-GGA | |
| | C_{12} | 57.22 | 40.67[2]GGA 43.38[28]WC-GGA | 50.39[2]LDA 43.46[28]PBE-GGA | |
| | C_{44} | 20.33 | 6.85[2]GGA 32.83[28]WC-GGA | 7.53[2]LDA 39.48[28]PBE-GGA | |
| | $(C_{11}-C_{12})$ | 14.87 > 0 | 13.32[2]GGA | 14.03[2]LDA | |
| | C_s | 7.44 | 6.66[2]GGA | 7.02[2]LDA | |

Tableau. III-4: Constantes élastiques et module de cisaillement (tous en GPa) du (B3)CuX (X=Cl, Br) en comparaison avec les autres valeurs expérimentales [12, 13] et théorique [2, 28].

Pour les composés CuCl et CuBr dans leur phase rock-salt (B1), ainsi que pour le compos CuI dans ses structures zinblende (B3) et rock-salt (B1). Les différentes constantes élastiques C_{ij} sont déterminées grâce à l'utilisation du code CASTEP [21]. Le tenseur des constantes élastiques peut être obtenu au moyen d'un développement de Taylor de l'énergie totale du système. Un développement quadratique de l'énergie par rapport aux variables ϵ_{ij} donne [31]:

$$E = E_0 + V_0 \left[\sum_{ij} C_{ij} \epsilon_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \right] \quad \text{(III-8)}$$

$$C_{ij} = (1/V_0) \left(\partial E / \partial \epsilon_{ij} \right)_{\epsilon=0}, \quad \text{et} \quad C_{ijkl} = (1/V_0) \left(\partial^2 E / \partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl} \right)_{\epsilon=0} \quad \text{(III-9)}$$

Où, ε_{ij} représentent des déformations, E : est l'énergie totale du système, E_0 : est l'énergie totale du système à l'équilibre et V_0 est le volume d'équilibre.

Les différentes valeurs obtenues des constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} et du module de cisaillement $C_s = (C_{11} - C_{12})/2$ des matériaux CuCl et CuBr dans la structure rock-salt (B3), à une pression nulle sont portées avec d'autres résultats théoriques [2] dans le tableau III-5. Contrairement à la phase zincblende (B3) de ces deux composés, on peut voir que pour la phase rock-salt (B1), nos résultats des constantes élastiques C_{ij} sont en général en accord avec les autres valeurs théoriques [2], alors que ceux du module de cisaillement C_s sont relativement plus grands que ceux déterminés via les constantes élastiques de la Réf. [2].

| | Paramètre | Présent calcul | Autres calculs | |
|------|-------------------|----------------|----------------|--------------|
| CuCl | C_{11} | 91.60 | 63.37 [2]GGA | 95.23 [2]LDA |
| | C_{12} | 69.03 | 54.66 [2]GGA | 87.82[2]LDA |
| | C_{44} | 10.29 | 14.84 [2]GGA | 20.94 [2]LDA |
| | $(C_{11}-C_{12})$ | $22.57 > 0$ | 8.71[2]GGA | 7.41[2]LDA |
| | C_s | 11.29 | 4.36[2]GGA | 3.71[2]LDA |
| CuBr | C_{11} | 90.40 | 63.74[2]GGA | 86.78[2]LDA |
| | C_{12} | 54.43 | 45.52[2]GGA | 75.29[2]LDA |
| | C_{44} | 14.33 | 16.68[2]GGA | 17.34[2]LDA |
| | $(C_{11}-C_{12})$ | $35.97 > 0$ | 18.22[2]GGA | 10.86[2]LDA |
| | C_s | 17.99 | 9.11[2]GGA | 5.43[2]LDA |

Tableau III-5: Constantes élastiques et module de cisaillement (tous en GPa) du (B1) CuX (X=Cl, Br) en comparaison avec les autres valeurs théorique [2].

A une pression nulle, les différentes valeurs des constantes élastiques C_{ij} et du module de cisaillement C_s du CuI dans ses structures zinblende (B3) et rock-salt (B1) sont portées dans le tableau III-6. Autres résultats expérimentaux [12, 13] et théoriques [2, 8, 9, 28, 33] sont aussi rassemblés dans le Tableau III-6.

| Phase | Paramètre | Présent calcul | Autres calculs | | | Expériences |
|-------------------|-------------------|------------------|------------------|--------------|------------------|--------------|
| B1 | C_{11} | 79.32 | 58.09 [2]GGA | 102.79[2]LDA | 103.67[33] | |
| | C_{12} | 46.87 | 40.14[2]GGA | 52.35 [2]LDA | 53.06[33] | |
| | C_{44} | 20.52 | 21.31[2]GGA | 27 [2]LDA | 32.01[33] | |
| | $(C_{11}-C_{12})$ | $32.45 > 0$ | 17.95[2]GGA | 50.44 [2]LDA | | |
| | C_s | 16.23 | 8.98[2]GGA | 25.22 [2]LDA | 25.305[33] | |
| B3 | C_{11} | 49.47 | 50.75 [2]GGA | 72.39 [2]LDA | | 45.1[12, 13] |
| | | | 45.2[8] | 41.3 [9] | 64.66 [28]WC-GGA | |
| | | | 55.73[28]PBE-GGA | 56.09[33] | | |
| | C_{12} | 32.10 | 33.80 [2]GGA | 51.68 [2]LDA | | 30.7[12, 13] |
| | | | 32.2[8] | 32.1 [9] | 36.57 [28]WC-GGA | |
| | | 34.97[28]PBE-GGA | 30.19[33] | | | |
| C_{44} | 24.12 | 9.50 [2]GGA | 22.72 [2]LDA | 10.4[8] | | |
| | | 45.28 [28]WC-GGA | 29.52[28]PBE-GGA | | | |
| | | 20.01[33] | | | | |
| $(C_{11}-C_{12})$ | $17.37 > 0$ | 16.95[2]GGA | 20.71 [2]LDA | | 14.4[12, 13] | |
| C_s | 8.69 | 8.48[2]GGA | 10.34 [2]LDA | 12.95[33] | | |

Tableau. III-6: Constantes élastiques et module de cisaillement (tous en GPa) du (B1) CuI et (B3) CuI en comparaison avec les autres valeurs expérimentales [12, 13] et théoriques [2, 8, 9, 28, 33].

A partir de ce tableau, on peut voir que notre résultat des constantes élastiques (C_{11} et C_{12}) du CuI dans sa structure zincblende (B3) sont en accord avec les valeurs expérimentales [12, 13]. Notre constante élastique C_{12} (32.10 GPa) est supérieure à la valeur expérimentale (30.7 GPa) et la déviation est de 4.56%. Nous avons trouvé une valeur de C_{11} légèrement plus élevée que celle citée dans les références antérieures. Globalement, ces écarts ne sont pas significatifs et on peut qualifier l'accord de très bon. Nous avons trouvé que la valeur de la constante élastique C_{11} est plus grande par rapport aux autres constantes, on peut dire que l'iodure cuivreux (CuI) présente une résistance à la déformation en longueur plus importante que les résistances aux changements de forme et du volume.

Les modules de rigidité obtenues via l'utilisation de la formule $B = (C_{11}+2C_{12})/3$ sont respectivement 57.69 GPa pour la phase B1 et 37.89 GPa pour la phase B3. Ces valeurs sont aussi en accord avec les valeurs théoriques [8], où par d'exemple, la déviation entre notre valeur (37.89 GPa) et la valeur (39.7 GPa) [8] est estimée à environ 4.56 %.

III-2.3. VITESSES DES ONDES ELASTIQUES

a)- Vitesses des ondes élastiques selon certaines directions spécifiques

En recourant toujours au chapitre II, et en appliquant les différentes expressions portées dans le tableau II-2 pour le calcul des vitesses de propagation des ondes élastiques. Les vitesses obtenues pour certaines orientations cristallographiques spécifiques des composés CuCl et CuBr dans la phase B3 sont portées et comparées avec d'autres valeurs théoriques [3] dans le tableau III-7. Notons que nos résultats de vitesses de propagation des ondes longitudinales sont relativement plus élevés que ceux obtenus dans la Réf.[3], alors que les vitesses de propagation ondes transversales sont relativement plus faibles que celles prédites dans la Réf.[3]. Ceci signifie que la dispersion obtenue dans ce travail entre les vitesses de propagation des ondes longitudinales et transversales est plus grande que celle obtenue dans la Réf. [3].

| Direction de Propagation | Plan de Polarisation | (B3) CuCl | | (B3) CuBr | |
|--------------------------|------------------------------|---------------|---------|---------------|---------|
| | | Nos résultats | Réf.[3] | Nos résultats | Réf.[3] |
| [100] | [100] ^a | 4226.5 | 3674.2 | 3593.7 | 3194.4 |
| | (100) ^b | 1965.0 | 2500 | 1908.4 | 2229.5 |
| [110] | [100] ^a | 4504.8 | 3715.7 | 3901.9 | 4245 |
| | [001] ^b | 1196.2 | 1316 | 1154.1 | 1167 |
| | [1 $\bar{1}$ 0] ^b | 1965.0 | 2500.3 | 1908.4 | 2227.9 |
| [111] | [111] ^a | 4593.9 | 4418.6 | 3999.4 | 3875.2 |
| | (111) ^b | 1497.0 | 1799.5 | 1449.8 | 1601.2 |

Tableau III-7: Vitesses des ondes élastiques pour certaines orientations spécifiques du (B3)CuCl et (B3)CuBr en comparaison avec les valeurs de la Réf. [3]. ^a Onde longitudinale, ^b Onde transversale.

Les résultats obtenus dans ce calcul pour certaines orientations cristallographiques spécifiques des composés CuCl et CuBr dans la phase B1, du composé CuI dans ses phases B1 et B3 sont portés dans le tableau III-8. A notre connaissance, il n'y a pas de résultats dans la littérature sur les ondes élastiques pour certaines orientations cristallographiques des ces composés.

| Direction de Propagation | Plan de Polarisation | (B1) CuCl | (B1) CuBr | (B3) CuI | (B1) CuI |
|--------------------------|------------------------------|-----------|-----------|----------|----------|
| [100] | [100] ^a | 6496 | 3723 | 2956 | 3331 |
| | (100) ^b | 1958 | 1482 | 2018 | 1694 |
| [110] | [100] ^a | 5397 | 3647 | 3368 | 3420 |
| | [001] ^b | 4112 | 1661 | 1211 | 1506 |
| | [1 $\bar{1}$ 0] ^b | 1958 | 1482 | 2018 | 1694 |
| [111] | [111] ^a | 4977 | 3621 | 3495 | 3449 |
| | (111) ^b | 3542 | 1603 | 1528 | 1571 |

Tableau III-8: Vitesses des ondes élastiques pour certaines orientations spécifiques du (B1)CuCl, (B1)CuBr, (B3)CuI et (B1)CuI. ^a Onde longitudinale, ^b Onde transversale.

b)- Vitesses des ondes élastiques, et température de Debye des agrégats polycristallins

Nous avons vu dans le chapitre 2 de cette étude, qu'à basse température, l'excitation vibratoire est générée par le mode acoustique. Et la température de Debye, calculée à partir des constantes élastiques, est identique à celle déterminée au moyen des mesures de la chaleur spécifique.

En appliquant les formules des équations (II-19 à II-22), ainsi que la formule ($T_m = 553 + (591 / \text{Mbar}) C_{11} \pm 300 \text{ K}$ [43]), on peut déterminer les valeurs des vitesses de propagation longitudinale v_L , transversale v_T et moyenne v_m , la température de Debye θ_D , ainsi que la température de fusion T_m de ces composés.

Pour CuCl et CuBr dans leur phase zincblende (B3), les résultats obtenus de ces quantités à une pression nulle sont portés dans le Tableau III-9. D'autres résultats [3, 4, 11, 44] sont aussi rassemblés dans ce tableau. Notre résultat (252 K) de la température de Debye du CuCl s'accorde parfaitement avec le résultat expérimental (240 K) cité dans la Réf. [11], la déviation est seulement d'ordre de 5 %. Notre résultat (223.5 K) du composé CuBr s'accorde aussi avec le résultat théorique (226.36 K) [3], la déviation est seulement de l'ordre de 1.26 %.

Une autre formule empirique largement utilisée dans la littérature pour la prédiction théorique de la température de Debye pour plusieurs types de matériaux, exprimée en fonction des constantes élastiques C_{ij} est donnée dans l'équation suivante [45]:

$$\theta_D^3 = \frac{3.15}{8\pi} \left(\frac{h}{k} \right)^3 \left(\frac{n}{g^{3/2} v_a} \right) (C_{11} - C_{12})^{1/2} (C_{11} + C_{12} + 2C_{44})^{1/2} (C_{44})^{1/2} \quad (\text{III-10})$$

Où h : la constante de Planck, k : la constante de Boltzmann, g : la densité cristalline, n : le nombre d'atomes par maille, v_a : le volume de la maille, et C_{ij} : les constantes élastiques.

En appliquant la formule de l'équation (III-10), la température de Debye θ_D des composés CuCl et CuBr dans leur phase B3 sont portés dans le Tableau III-9. Les résultats obtenus sont relativement supérieures des autres résultats de l'équation (II-20), mais ils sont en bon accord avec certains autres de la littérature [4, 11].

| Paramètre | (B3) CuCl | | (B3) CuBr | | | |
|----------------|--|----------------------------|--------------------------|--|----------------------------|--------------------------|
| | Nos résultats | Autres références | | Nos résultats | Autres références | |
| v_L (m/s) | 4406.1 | 4024.05 [3] 3788.4 [44] | 119.79 [4] | 3792.7 | 3513.64 [3] 3189.8 [44] | 102.93 [4] |
| v_T (m/s) | 1610.7 | 1936.78 [3] 1513.9 [44] | 47.87 [4] | 1560.2 | 1722.68 [3] 1729.8 [44] | 45.37 [4] |
| v_m (m/s) | 1829.0 | 2177.1 [3] 1714.9 [44] | 53.15 [4] | 1765.7 | 1934.7 [3] 1930.1 [44] | 49.88 [4] |
| θ_D (K) | 206.5 ^a 252.0 ^b | 237.89 [3] 240 [11] | 311.29 [4] 186.4 [44] | 189.5 ^a 223.5 ^b | 226.36 [3] 207 [11] | 245.09 [4] 166.3 [44] |

Tableau III-9: Vitesses des ondes élastiques v_L , v_T , v_m et température de Debye (θ_D) du (B3)CuCl et (B3)CuBr en comparaison avec les autres valeurs de la littérature [3, 4, 11, 44]. ^aEquation (II-20), ^bEquation (III-10).

En appliquant la formule de Pugh [46], on peut étudier le comportement mécanique de ces matériaux. Les résultats obtenus du rapport B/G sont : 6.15 pour le CuCl et 4.57 pour le CuBr respectivement. Ces deux valeurs sont supérieures à la valeur critique (1.75), indiquant que le comportement mécanique de ces matériaux dans la phase zincblende est ductile. Ces résultats montrent aussi que le matériau CuCl est plus ductile que le matériau CuBr.

Pour le CuCl et le CuBr dans leur phase rock-salt (B1), ainsi que pour le CuI dans les phases zincblende (B3) et rock-salt (B1) les résultats obtenus de ces quantités à une pression nulle sont portés dans le tableau. III-10. Les résultats obtenus de la température de Debye du CuI dans les phases zincblende (B3) et rock-salt (B1) à une pression nulle sont comparés avec d'autres résultats [11, 47] de la littérature qui sont aussi portés dans le tableau. III-10. La valeur trouvée de la température de Debye du composé CuI dans sa phase B3 est en excellente accord avec la valeur expérimentale [11]. L'écart entre ces deux résultats est de l'ordre de 1.10 %.

| Paramètre | (B1) CuCl | (B1) CuBr | (B3) CuI | (B1) CuI |
|----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-----------------------------------|
| v_L (m/s) | 4128.8 | 3659.7 | 3164.8 | 3398.7 |
| v_T (m/s) | 1416.0 | 1551.3 | 1645.7 | 1616.3 |
| v_m (m/s) | 1610.0 | 1753.9 | 1841.6 | 1818.2 |
| θ_D (K) | 192.6 ^a 247 ^b | 198.3 ^a 239 ^b | 183 ^a 203.3 ^b 181 [11] | 193 ^a 222 ^b |
| T_m (K) | 1094.36 | 1087.26 | 845.4 878 [11] 861 [47] | 1021.78 |

Tableau III-10: Vitesses des ondes élastiques v_L , v_T , v_m , température de Debye (θ_D) et température de fusion T_m du CuCl et le CuBr dans leur phase (B1) du CuI dans ses structures zincblende et rock-salt en comparaison avec les autres valeurs expérimentales [11, 47]. ^a Equation (II-20), ^b Equation (III-10).

En se basant sur la formule de Pugh [46], nous pouvons déterminer la nature du comportement mécanique du composé CuI dans ses structures zincblende et rock-salt. Les résultats obtenus du rapport B/G de ce composé sont respectivement 2.37 pour la phase B3 et 3.09 pour la phase B1. Ces deux valeurs sont aussi supérieures de la valeur critique (1.75), indiquant que le comportement de la ductilité emporte aussi pour ce matériau dans ses deux phases (zincblende et rock-salt).

A notre connaissance, il n'y a pas dans la littérature des données sur les vitesses des ondes élastiques v_L , v_T , et v_m , sur la température de Debye (θ_D), ainsi que sur la température de fusion T_m de ces trois composés dans leur phase B1. De ce fait, nos résultats de ces quantités peuvent être pris comme une référence pour des travaux postérieurs.

III-3. PRESSION DE LA TRANSITION DE PHASE

Les différents domaines d'application des matériaux exigent la compréhension de leur stabilité de structure aux conditions normales et sous perturbation extérieure (qui peut être une température ou une pression). Quand une pression hydrostatique est appliquée à un matériau

solide avec une structure cristalline donnée, les arrangements des atomes peuvent être modifiés, et par conséquent on observe un passage d'une phase cristalline à une autre [48].

Le changement de la structure (transition de phase) sous l'effet de la pression, est un changement d'états associé à un changement de symétrie provoque une augmentation d'énergie interne qui induit les déplacements des anions et des cations dans le solide. Il y aura par conséquent des variations de liaisons chimiques, ainsi un changement de la structure des bandes d'énergies. Cette transition est produite lorsqu'une phase devient instable dans des conditions thermodynamiques données [48].

Habituellement, la pression de la transition de phase P_t est déterminée, en calculant l'énergie libre de Gibbs G , qu'est donnée comme suit [48, 49]:

$$G = E + PV - TS \quad (\text{III-11})$$

Où

E est l'énergie interne,

P : la pression,

V : le volume,

T : la température,

et S est l'entropie.

L'énergie de Gibbs est prise égale à l'enthalpie $H = E + PV$ puisque nos calculs ont été effectués à température nulle $T = 0$. D'autre part, G , H et E peuvent se comporter comme une même grandeur physique à pression nulle avec un certain petit écart qui due à la déviation du tenseur transformé des contraintes de la valeur initiale fixée à zéro. Et à pression zéro, la phase la plus stable est celle qui possède la plus basse énergie E (ou enthalpie H) [48, 49]. Autrement dit, le comportement de l'enthalpie H en fonction de la pression pour une transition du premier ordre nous permet de déterminer la pression de transition de phase P_t s'il y a lieu [48]. L'évolution des enthalpies des deux phases (B1 et B3) du CuCl en fonction de la pression hydrostatique sont présentées sur la figure III-3. A partir de cette figure, on constate que les

enthalpies des phases (B1 et B3) deviennent égales à une pression de 7.80 GPa, indiquant que cette valeur est la valeur de la pression de transition de phase (zincblende → rock-salt) de ce composé.

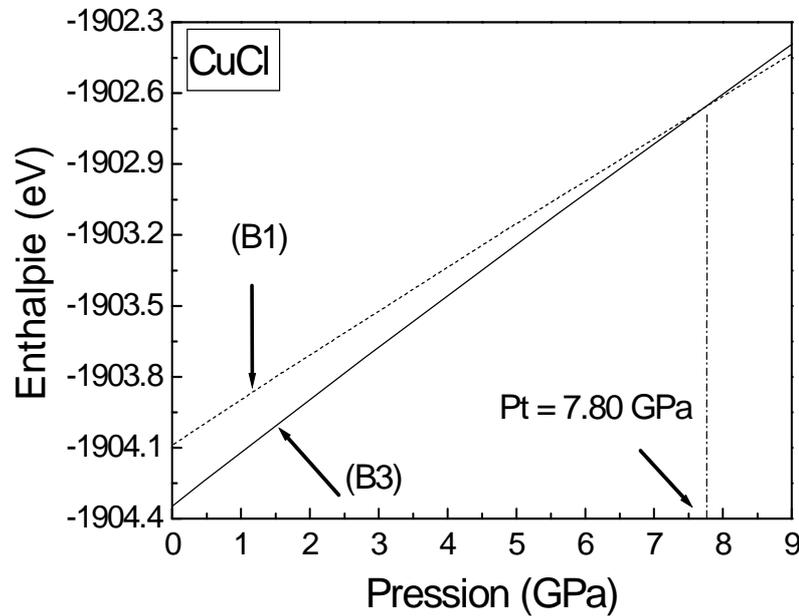


Figure III-3: Variation des enthalpies des deux phases zincblende (B3) et rock-salt (B1) du CuCl en fonction de la pression appliquée.

L'évolution des énergies totales des deux phases (B1 et B3) du CuCl et CuBr, en fonction du volume sont présentées sur la figure III-4. D'après ces courbes, il est bien clair que la phase zincblende (B3) est plus stable que la phase rock-salt (B1) pour ces deux composés.

A partir de cette figure, on peut calculer la valeur de la pression de transition de phase (de la phase zincblende → la phase rock-salt) du CuCl et CuBr. Selon notre calcul (LDA), la pression de transition de la phase zincblende à la phase rocksalt est de l'ordre 7.80 GPa pour le composé CuCl, et 6.95 GPa pour le composé CuBr. Nos valeurs de la pression de transition sont en général en accord avec les autres valeurs expérimentales [10, 14], où par exemple, la déviation entre notre valeur (7.80 GPa) et la valeur expérimentale (8.2 GPa) obtenue par les auteurs de la Réf. [14] est égale à environ 4.88 %.

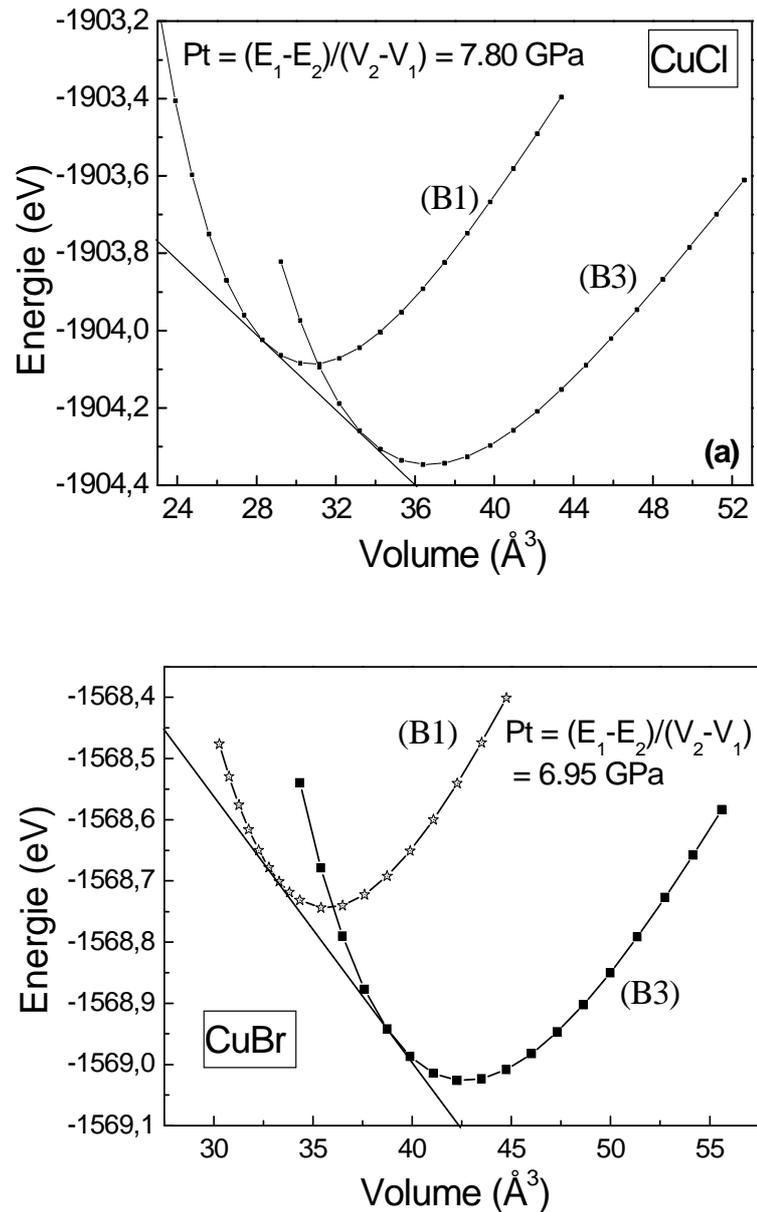


Figure III-4: Variation des énergies totales en fonction du volume des composés CuCl et CuBr dans leur phases B1 et B3.

Les variations des volumes relatifs des composés CuCl et CuBr dans les phases zincblende (B3) et rock-salt (B1) en fonction de la pression appliquée sont présentées sur la figure III-5. D'après la courbe de cette figure, on peut déterminer la valeur de la réduction en volume au point de la transition de phase ($P = 7.80$ GPa pour le CuCl, et 6.95 GPa pour le CuBr). Les valeurs obtenues dans ce travail sont estimées à environ 13.6% et 13.75% respectivement. Ces deux valeurs sont relativement inférieures comparativement aux résultats 18.65% et 19.75% déterminé par Singh et Gupta [50], mais elles sont en bon accord avec les valeurs

expérimentales (11 % à 13 %) et (~14 %) citées par Hull et Keen [10] pour le CuCl et CuBr respectivement. La déviation entre notre valeur (13.6 %) et la valeur expérimentale (13 %) [10] est égale à environ 4.6 %, alors que la déviation entre notre valeur (13.75 %) et la valeur expérimentale (14 %) citée par la Réf. [10] est égale à environ 1.8 %.

Il est important de noter que les valeurs expérimentales (11 % à 13 %) citées par Hull et Keen [10] ne présentent pas une réduction en volume de la transition directe de la phase zincblende (B3) à la phase rock-salt (B1), mais c'est une somme de la réduction en volume de plusieurs phases intermédiaires entre la phase zincblende et à la phase rock-salt.

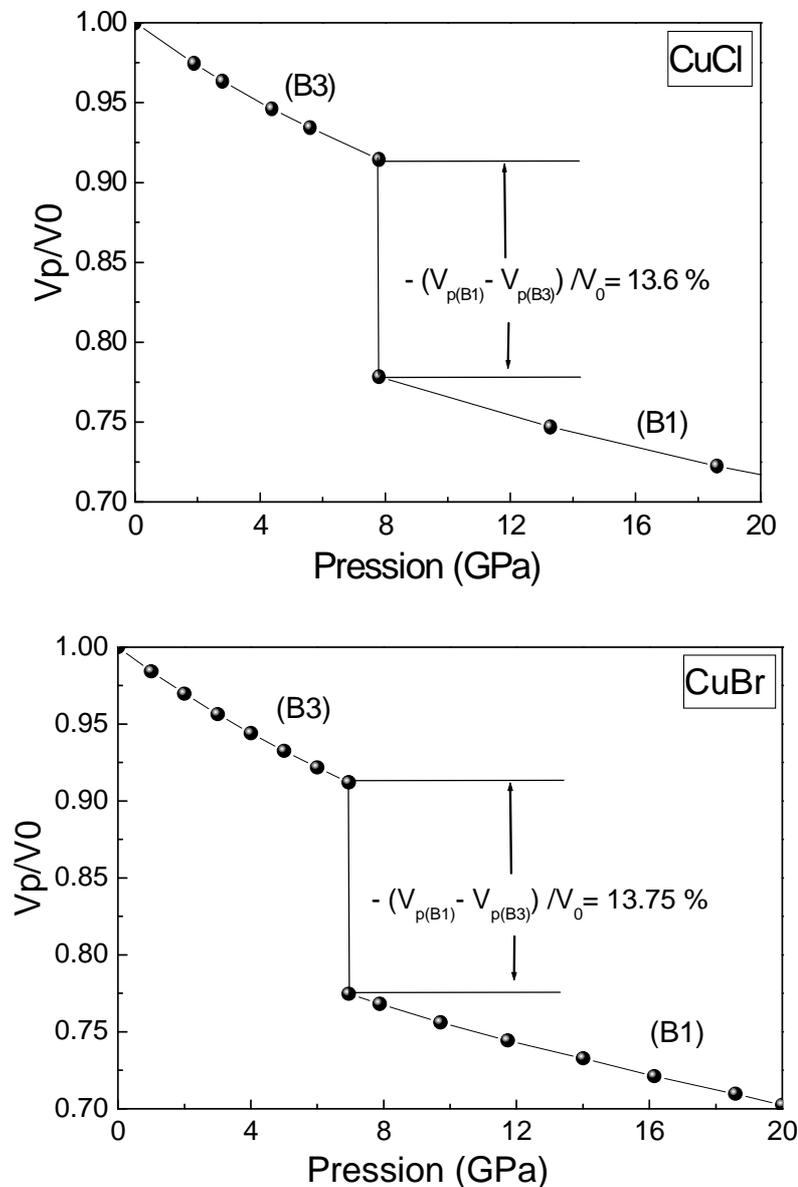


Figure III-5: Evolution des volumes relatifs des deux phases (B1 et B3) du CuCl et CuBr en fonction de la pression appliquée.

L'évolution de l'enthalpie relative ΔH ($\Delta H = H_{B1} - H_{B3}$) du matériau CuI en fonction la pression est présentée sur la figure III-6. A partir de la courbe de cette figure, on peut déterminer la pression de la transition de phase P_t (la phase zincblende \rightarrow la phase rock-salt). La valeur obtenue P_t est l'ordre de 6.9 GPa. Notre valeur, est relativement inférieure de la valeur expérimentale (8 GPa) [51]. La pression P_t peut être aussi déterminée via l'utilisation des courbes des énergies totales. Les variations des énergies totales des deux phases (B1 et B3) du CuI, en fonction du volume sont présentées sur la figure III-7.

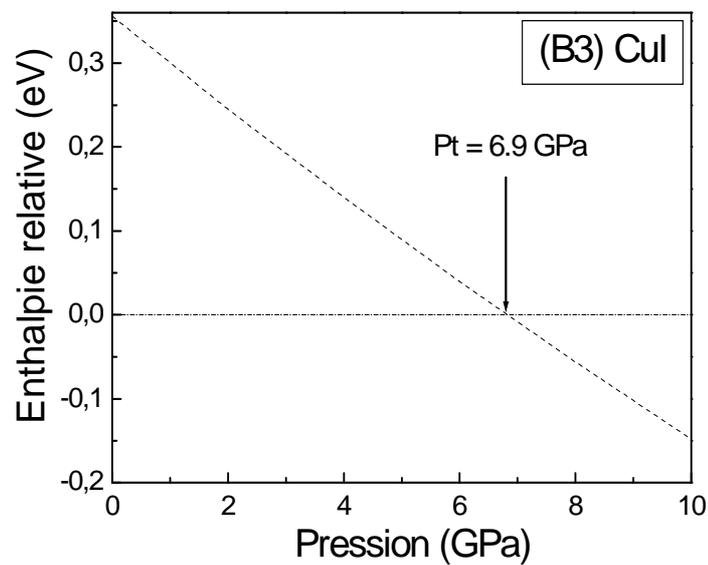


Figure III-6: Enthalpie relative ΔH des deux phases (B1 et B3) du CuI en fonction de la pression.

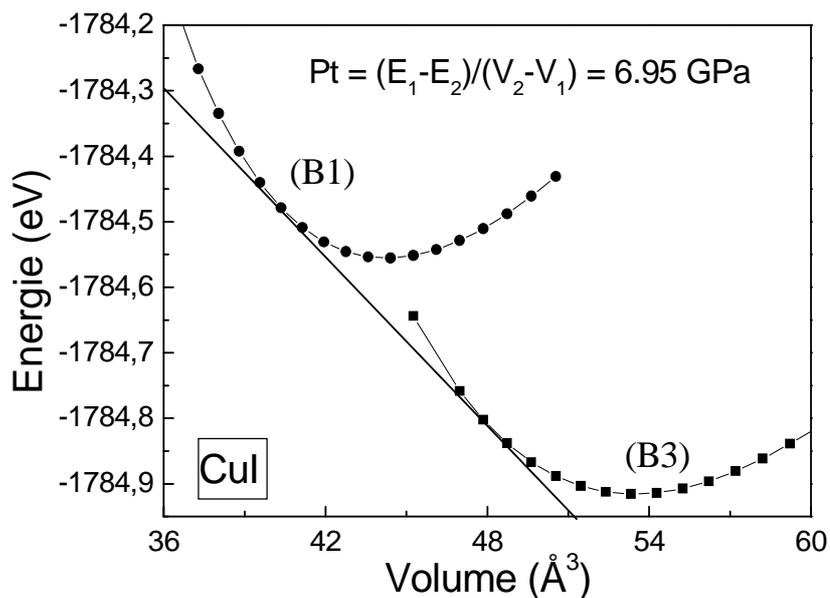


Figure III-7: Evolution des énergies totales des deux phases (B1 et B3) du CuI en fonction du volume.

Les variations des volumes relatifs du CuI dans ses phases B3 et B1 en fonction de la pression sont présentées sur la figure III-8. D'après cette figure, on peut déterminer la valeur de la réduction en volume au point de la transition. La valeur obtenue est de l'ordre de 14.42 %, elle est relativement inférieure de la valeur (19 %) déterminée par Singh et Gupta [50]. Notre valeur est en accord avec la valeur expérimentale (~ 15 %) cités par Hull et Keen [10] ou la déviation est égale à environ 3.9 %.

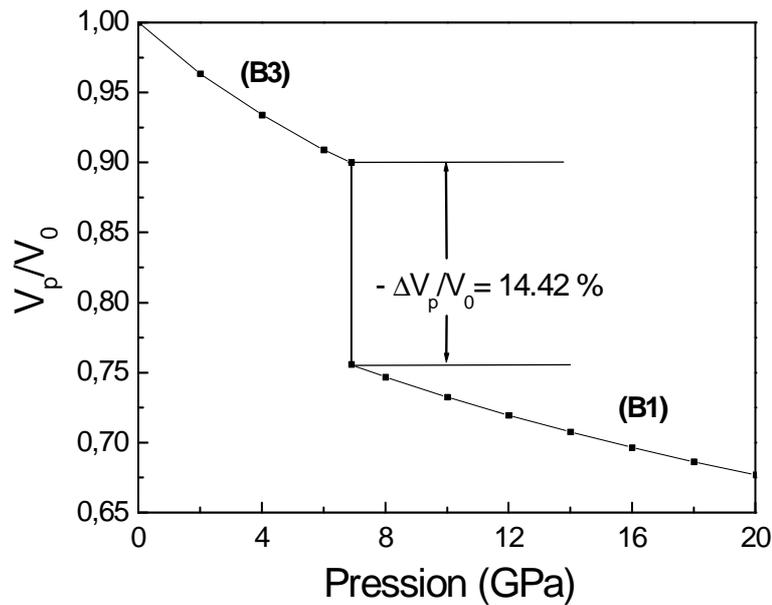


Figure III-8: Evolution des volumes relatifs des deux phases (B1 et B3) du CuI en fonction de la pression appliquée.

III-4. EFFET DE LA PRESSION SUR LES PROPRIETES ELASTIQUES

III-4-1. PROPRIETES ELASTIQUES

a)- Constantes élastiques et module de rigidité

Les variations des constantes élastiques C_{ij} et du module de rigidité B en fonction de la pression pour les matériaux CuCl et CuBr dans la structure B1 sont montrées sur la figure III-9. À travers cette figure, on constate que les valeurs des constantes C_{11} , C_{12} et du B augmentent d'une manière linéaire avec l'augmentation de la pression. Les valeurs de la constante C_{44} diminuent très légèrement avec l'augmentation de la pression pour les deux composés.

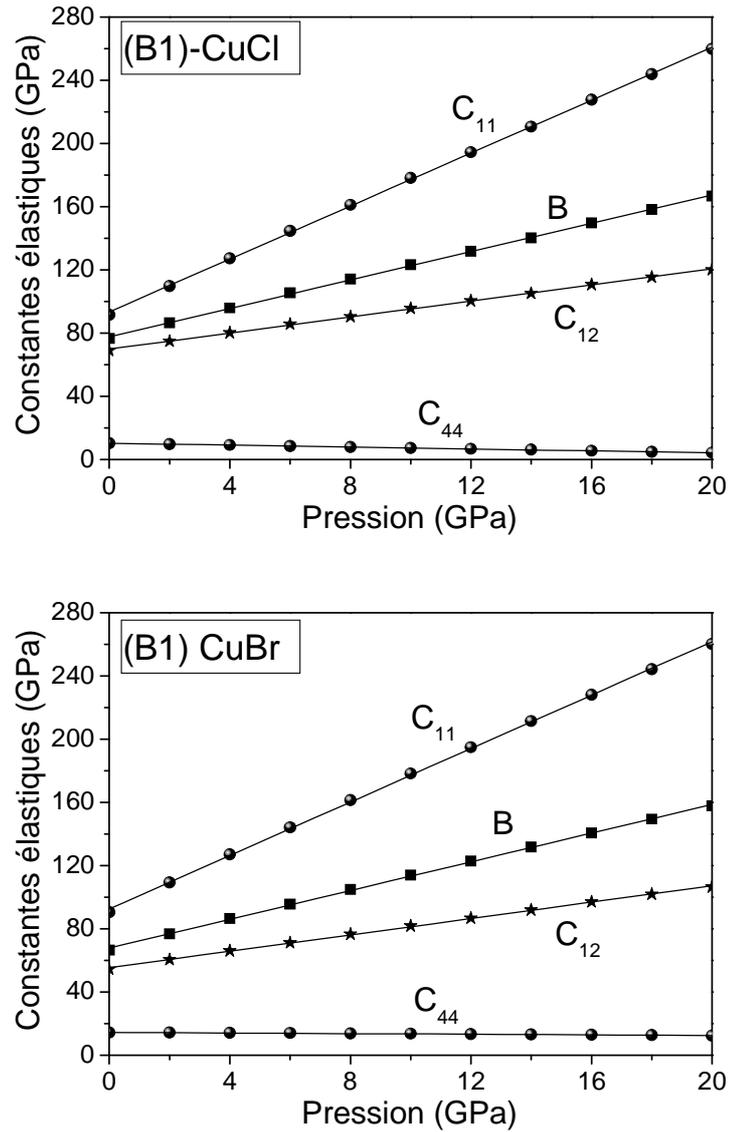


Figure III- 9: Evolution des constantes élastiques C_{ij} et du module de rigidité B du CuCl et CuBr dans leur phase $B1$ en fonction de la pression hydrostatique.

Pour le CuCl , les différentes courbes peuvent être interpolées par des équations de forme linéaire, les équations obtenues sont :

$$C_{11} = 93.34 + 8.38 p \quad (\text{III-12-a})$$

$$C_{12} = 69.92 + 2.53 p \quad (\text{III-12-b})$$

$$C_{44} = 10.29 - 0.30 p \quad (\text{III-12-c})$$

$$B = 77.73 + 4.48 p \quad (\text{III-12-d})$$

Nos résultats des dérivés: $\partial C_{11}/\partial P$, $\partial C_{12}/\partial P$, $\partial C_{44}/\partial P$ et $\partial B/\partial P$ de ce composé sont: 8.38, 2.53, - 0. 30 et 4.48 respectivement.

Pour le CuBr, les différentes courbes peuvent être interpolées par les équations suivantes :

$$C_{11} = 92.62 + 8.45 p \quad (\text{III-13-a})$$

$$C_{12} = 55.40 + 2.59 p \quad (\text{III-13-b})$$

$$C_{44} = 15.50 - 0.10 p \quad (\text{III-13-c})$$

$$B = 67.81 + 4.55 p \quad (\text{III-13-d})$$

Nos résultats des dérivés: $\partial C_{11}/\partial P$, $\partial C_{12}/\partial P$, $\partial C_{44}/\partial P$ et $\partial B/\partial P$ du (B1) CuBr sont: 8.45, 2.59, -0.10 et 4.55 respectivement. A notre connaissance, il n'y a aucune donnée disponible dans la littérature sur les dérivés des constantes élastiques C_{ij} matériaux CuCl et CuBr la phase cubique rock-salt (B1).

Pour le matériau CuI dans ses structures B3 et B1, les variations des constantes élastiques C_{ij} et du module de rigidité B en fonction de la pression sont montrées sur la figure III-10. À travers cette figure, on constate aussi que les valeurs des constantes C_{11} , C_{12} et du B augmentent d'une manière quadratique avec l'augmentation de la pression. Les valeurs de la constante C_{44} diminuent légèrement avec l'augmentation de la pression pour la phase B3, et elles augmentent aussi légèrement avec l'augmentation de la pression pour la phase B1.

Pour la phase (B3), les différentes courbes de la figure III-10 peuvent être interpolées par des équations de forme quadratique, alors que pour la phase (B1), la forme linéaire est obtenue.

Pour la phase (B3), les équations obtenues sont :

$$C_{11} = 52.35 + 7.93 p - 3.60 \times 10^{-1} p^2 \quad (\text{III-14-a})$$

$$C_{12} = 34.98 + 8.22 p - 3.08 \times 10^{-1} p^2 \quad (\text{III-14-b})$$

$$C_{44} = 23.98 - 3.73 p + 3.07 \times 10^{-1} p^2 \quad (\text{III-14-c})$$

$$B = 40.77 + 8.12 p - 3.25 \times 10^{-1} p^2 \quad (\text{III-14-d})$$

Nos résultats des dérivés: $\partial C_{11}/\partial P$, $\partial C_{12}/\partial P$, $\partial C_{44}/\partial P$ et $\partial B/\partial P$ du (B3) CuI sont: 7.93, 8.22, -3.73 et 8.12 respectivement.

Pour la phase (B1), les équations linéaires obtenues sont :

$$C_{11} = 83.41 + 8.60 p \quad \text{(III-15-a)}$$

$$C_{12} = 50.05 + 2.30 p \quad \text{(III-15-b)}$$

$$C_{44} = 21.83 + 0.16 p \quad \text{(III-15-c)}$$

$$B = 61.12 + 4.40 p \quad \text{(III-15-d)}$$

Les dérivés premières obtenues : $\partial C_{11}/\partial P$, $\partial C_{12}/\partial P$, $\partial C_{44}/\partial P$ et $\partial B/\partial P$ du composé (B1) CuI sont: 8.60, 2.30, 0.16 et 4.40 respectivement. A notre connaissance, il n'y a aucune donnée disponible dans la littérature sur les dérivés des constantes élastiques C_{ij} pour le matériau CuI dans ses phases B1 et B3.

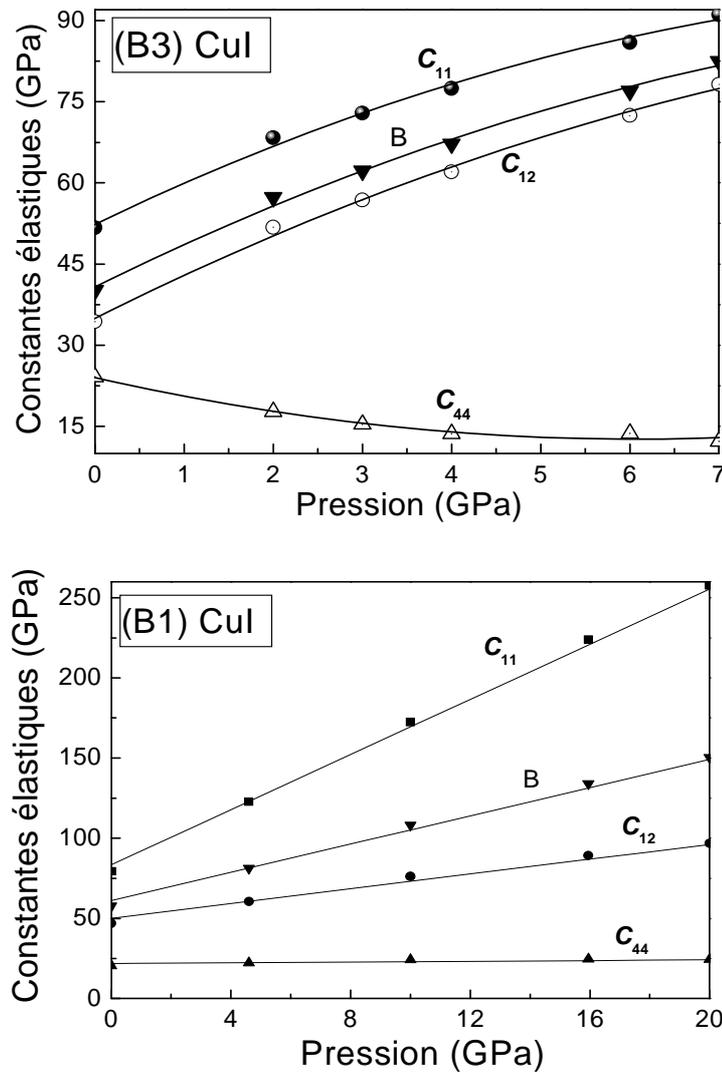


Figure III- 10: Evolution des constantes élastiques C_{ij} et du module de rigidité B du CuI dans sa phases B1 et B3 en fonction de la pression hydrostatique.

b)- Anisotropie élastique

L'anisotropie élastique d'un matériau signifie que ses propriétés mécaniques dépendent de la direction cristallographique. Elle est quantifiée le facteur l'anisotropie A [4] :

$$A = C_{44}/C_s = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) \quad (\text{III-16})$$

En outre, le facteur d'anisotropie A constitue l'un des moyens permettant d'analyser les directions les plus denses dans les réseaux cristallins de structure cubique.

Si $A < 1$, signifie que le cristal est plus rigide le long des axes $\langle 100 \rangle$ du cube (c-à-d : les directions $\langle 100 \rangle$ sont les plus denses), et quand $A > 1$, ceci signifie qu'il est plus rigide le long des diagonales $\langle 111 \rangle$ du cube. Les métaux alcalins (Li, Na, K) possèdent une structure cubique centré (C.C), ils sont donc beaucoup plus rigide le long des directions $\langle 111 \rangle$. Pour les cristaux halogénides (NaCl, KCl, RbCl) avec une structure rock-salt, les liaisons des cations-anions sont orientées le long des directions $\langle 100 \rangle$ [4].

La figure III-11 montre la variation du module de cisaillement C_s et du facteur d'anisotropie A en fonction de la pression de CuI dans sa phase B1. On constate que, le module de cisaillement C_s augmente presque linéairement avec l'augmentation de la pression, alors que la constante élastique C_{44} reste presque constante impliquent la diminution du facteur de l'anisotropie A en fonction de l'augmentation de la pression.

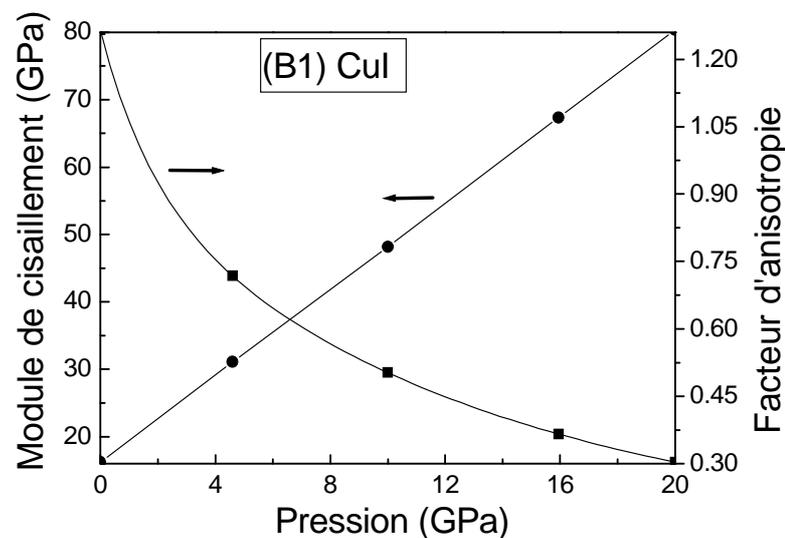


Figure III- 11: Variation du module de cisaillement C_s et du facteur d'anisotropie A du (B1) CuI en fonction de la pression hydrostatique.

D'après la figure III-11, on constate que le facteur d'anisotropie A commence par une valeur de 1.27 pour $P = 0$, ce qui confonde bien avec la phase B1, puis commence à diminuer sous l'effet de la distorsion du réseau, où il devient < 1 pour des pressions > 1.5 GPa.

c)- Critères de stabilité

L'étude de la dépendance en pression des constantes élastiques peut nous donner des informations sur la stabilité mécanique qu'est associée avec une transition de phase. A partir d'une certaine valeur de pression, un nouvel arrangement atomique devient impératif et une nouvelle structure est plus appropriée que la structure initiale. BORN a initialisé une étude systématique de la stabilité des matériaux cristallins [48, 49]. Les critères de stabilité de BORN sont un ensemble de conditions qui doivent être satisfaites par les constantes élastiques pour que le cristal soit mécaniquement stable. Pour les systèmes cubiques ces critères sont donnés par les équations suivante [52, 53]:

$$C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11} - C_{12} > 0 \quad (\text{III-17})$$

Par la suite, il s'est avéré que les critères de BORN ne sont valables que dans le cas de la pression nulle [54]. Les critères de stabilité sont ensuite généralisés pour donner un ensemble de conditions valables à des pressions non nulles, et qui se ramènent aux conditions de BORN à pression nulle. Ces critères généralisés pour le système cubique sont donnés maintenant en fonction de la pression P par les équations suivantes [55] :

$$K = (C_{11} + 2C_{12} + P) / 3 > 0 \quad (\text{III-18-a})$$

$$G = (C_{11} - C_{12} - 2P) / 2 > 0 \quad (\text{III-18-b})$$

$$G' = C_{44} - P > 0 \quad (\text{III-18-c})$$

Où : C_{ij} représentent les constantes élastiques à une pression P .

La figure III-12 représente les trois critères de stabilité en fonction de la pression du matériau CuI dans ses structures B3 et B1. A partir de ces courbes, on constate que la condition de

l'équation (III.18-b) est violée lorsqu'on applique une pression d'environ 6.8 GPa, ce qui signifie qu'une transition de phase aura lieu à cette pression. On doit noter que cette valeur est en excellent accord avec celle-ci (6.9 GPa) obtenue via les courbes des enthalpies. Tous ces deux valeurs sont généralement plus faible que la valeur (9.6 GPa) reporté par Zhu *et al.* [16].

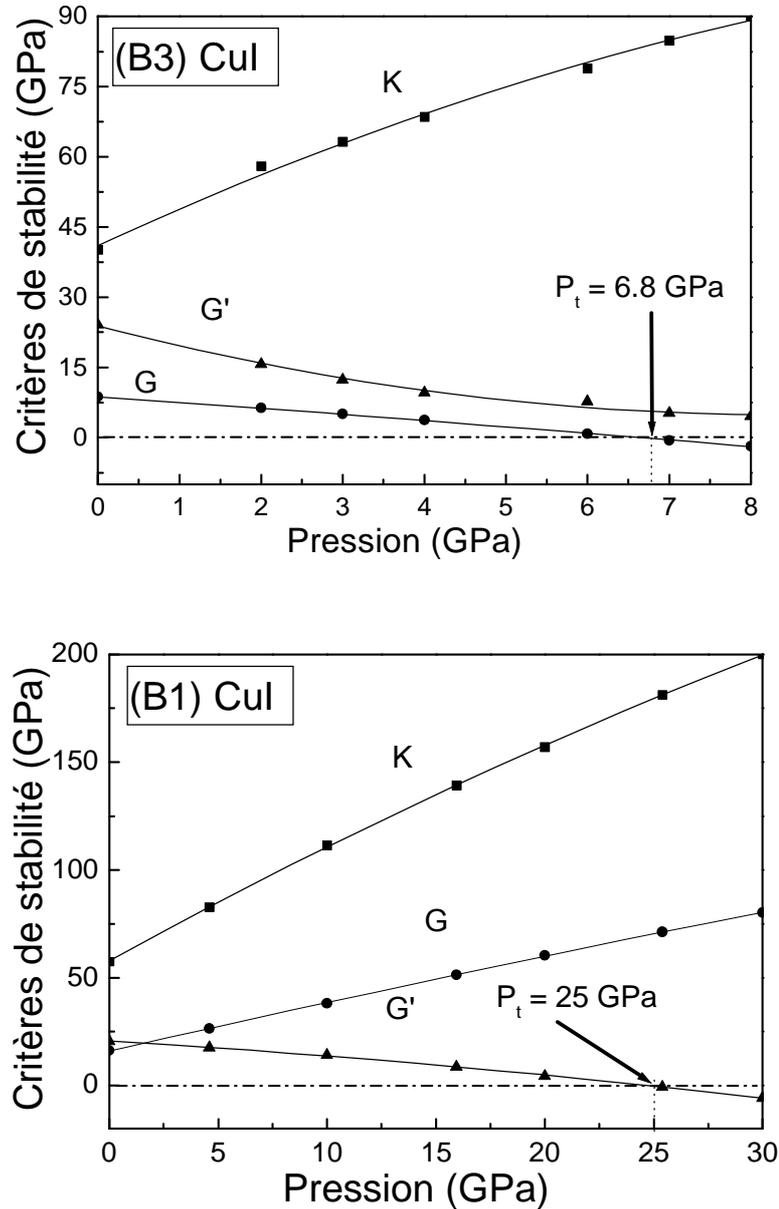


Figure III- 12: Evolution des critères de stabilité de BORN en fonction de la pression du CuI.

Pour la phase B1, la condition de l'équation (III.18-c) est violée lorsqu'on applique une pression de 25 GPa, ce qui signifie qu'une transition de phase aura lieu à cette pression.

III-4-2. VITESSES DE PROPAGATION DES ONDES ELASTIQUES

a)- Vitesses des ondes élastiques selon certaines directions spécifiques

En recourant toujours au chapitre 2 de cette thèse, et en appliquant les expressions portées dans le tableau II-2, nous avons calculé les vitesses de propagation des ondes élastiques du composé CuI dans ses phases B3 et B1. Les résultats sont portés dans le tableau III-11 et le tableau III-12 respectivement.

| P(GPa) | [100] | | [110] | | | [111] | |
|--------|-------|--------------|-------|----------|----------|-------|--------------|
| | V_L | $V_{T1, T2}$ | V_L | V_{T1} | V_{T2} | V_L | $V_{T1, T2}$ |
| 0 | 2956 | 2018 | 3368 | 1211 | 2018 | 3495 | 1528 |
| 2 | 3337 | 1697 | 3559 | 1161 | 1697 | 3630 | 1363 |
| 3 | 3418 | 1570 | 3586 | 1135 | 1570 | 3640 | 1296 |
| 4 | 3496 | 1467 | 3628 | 1103 | 1467 | 3670 | 1236 |
| 6 | 3635 | 1451 | 3779 | 1020 | 1451 | 3826 | 1181 |
| 7 | 3718 | 1362 | 3835 | 0988 | 1362 | 3873 | 1127 |

Tableau III-11: Vitesses de propagation des ondes élastiques pour certaines orientations cristallographiques spécifiques du (B3) CuI. ^L Onde longitudinale, ^T Onde transversale.

| P(GPa) | [100] | | [110] | | | [111] | |
|--------|-------|--------------|-------|----------|----------|-------|--------------|
| | V_L | $V_{T1, T2}$ | V_L | V_{T1} | V_{T2} | V_L | $V_{T1, T2}$ |
| 0 | 3331 | 1694 | 3420 | 1506 | 1694 | 3449 | 1571 |
| 4 | 3935 | 1709 | 3814 | 1963 | 1709 | 3773 | 1882 |
| 6 | 4184 | 1712 | 3979 | 2145 | 1712 | 3909 | 2011 |
| 10 | 4621 | 1732 | 4288 | 2443 | 1732 | 4171 | 2231 |
| 14 | 4977 | 1707 | 4513 | 2706 | 1707 | 4347 | 2420 |
| 20 | 5428 | 1671 | 4802 | 3032 | 1671 | 4574 | 2657 |

Tableau III-12: Vitesses de propagation des ondes élastiques pour certaines orientations cristallographiques spécifiques du (B1) CuI. ^L Onde longitudinale, ^T Onde transversale.

A travers ce tableau III-11, on observe que toutes les vitesses de propagation des ondes élastiques longitudinales du composé CuI dans sa phase B3 augmentent avec l'augmentation de la pression appliquée, alors que les transversales diminuent avec l'augmentation de la pression. Pour la phase B1 (tableau III-12), on observe que toutes les vitesses de propagation des ondes élastiques longitudinales et transversales pour toutes les orientations cristallographiques spécifiques du (B1) CuI augmentent avec l'augmentation de la pression appliquée ; excepte pour les ondes transversales dans les directions cristallographiques [100] et [110] et des plans de polarisation [110] et [1 $\bar{1}$ 0] respectivement, leurs valeurs restent presque constantes pour toutes les valeurs de la pression.

b)- Vitesses des ondes élastiques des agrégats polycristallins

En recourant toujours aux formules des équations (II-21 et II-22), les valeurs des vitesses de propagation des ondes élastiques v_L , v_T et v_m des agrégats polycristallins des composés CuCl et CuBr dans leur phase B1 sont illustrées sur la figure III-13. A travers cette figure, on constate que toutes les vitesses v_L , v_T , et v_m augmentent d'une façon monotone avec l'augmentation de la pression hydrostatique pour les deux composés. Pour le composé CuCl, les différentes courbes illustrées sur la figure III-13 peuvent être interpolées par les équations suivantes:

$$v_l = 4.151 + 9.25 \times 10^{-2} p - 12.7 \times 10^{-4} p^2 \quad \text{(III-19-a)}$$

$$v_t = 1.437 + 2.80 \times 10^{-2} p - 7.20 \times 10^{-4} p^2 \quad \text{(III-19-b)}$$

$$v_m = 1.633 + 3.20 \times 10^{-2} p - 8.14 \times 10^{-4} p^2 \quad \text{(III-19-c)}$$

Tandis que pour le composé CuBr, elles peuvent être interpolées par les équations suivantes:

$$v_l = 3.680 + 9.09 \times 10^{-2} p - 1.30 \times 10^{-3} p^2 \quad \text{(III-20-a)}$$

$$v_t = 1.563 + 2.83 \times 10^{-2} p - 5.96 \times 10^{-4} p^2 \quad \text{(III-20-b)}$$

$$v_m = 1.767 + 3.24 \times 10^{-2} p - 6.76 \times 10^{-4} p^2 \quad \text{(III-20-c)}$$

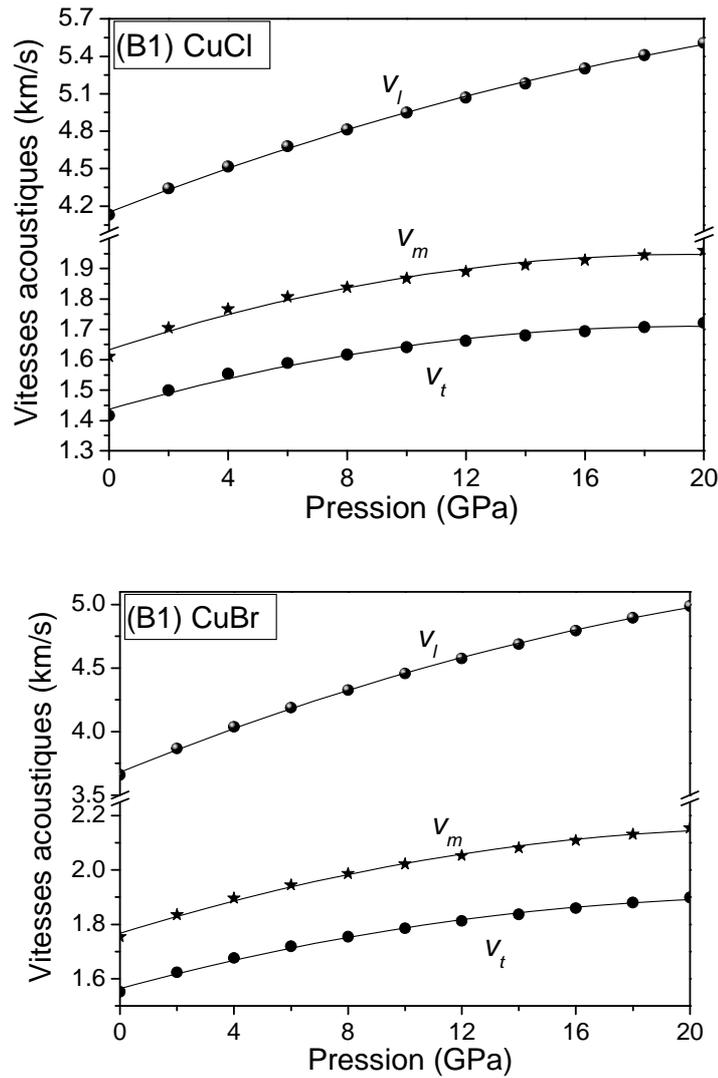


Figure III- 13: Variations des vitesses de l'onde élastique longitudinale v_L , transversale v_T et moyenne v_m en fonction de la pression d'un agrégat polycristallin du composé CuI.

Les vitesses de propagation des ondes élastiques v_L , v_T et v_m des agrégats polycristallins du composé CuI dans ses deux phases B3 et B1 sont illustrées sur la figure III-14.

Pour la phase B3, et à travers cette figure, on constate que les valeurs des vitesses longitudinales v_L augmentent avec l'augmentation de la pression appliquée, alors que les vitesses de propagation des ondes élastiques transversales v_T et moyennes v_m diminuent avec l'augmentation de la pression appliquée, alors que pour la phase B1, on constate que toutes les vitesses v_L , v_T , et v_m augmentent avec l'augmentation de la pression hydrostatique. Pour la phase B3, les différentes courbes de la figure III-14 peuvent être donc interpolées par les équations de forme quadratiques suivantes:

$$v_L = 3.23792 + 11.595 \times 10^{-2} p - 5.34 \times 10^{-3} p^2 \quad \text{(III-21-a)}$$

$$v_T = 1.64333 - 10.69 \times 10^{-2} p + 6.47 \times 10^{-3} p^2 \quad \text{(III-21-b)}$$

$$v_m = 1.84199 - 11.183 \times 10^{-2} p + 6.52 \times 10^{-3} p^2 \quad \text{(III-21-c)}$$

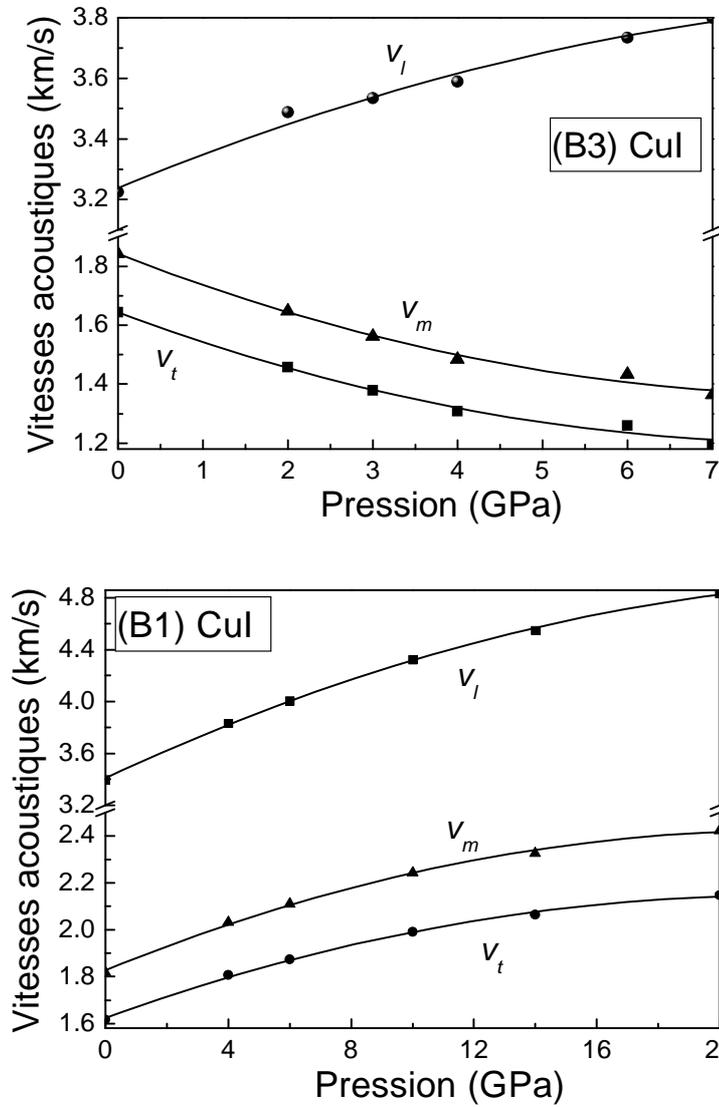


Figure III- 14: Variations des vitesses des ondes élastiques longitudinale v_L , transversale v_T et moyenne v_m en fonction de la pression d'un agrégat polycristallin du composé CuI.

Alors que pour la phase B1, les différentes courbes des vitesses des ondes élastiques longitudinale v_L , transversale v_T et moyenne v_m peuvent être interpolées par les équations quadratiques suivantes:

$$v_L = 3.40850 + 11.10 \times 10^{-2} p - 2.01 \times 10^{-3} p^2 \quad \text{(III-22-a)}$$

$$v_T = 1.62395 + 4.741 \times 10^{-2} p - 1.08 \times 10^{-3} p^2 \quad \text{(III-22-b)}$$

$$v_m = 1.82662 + 5.364 \times 10^{-2} p - 1.21 \times 10^{-3} p^2 \quad \text{(III-22-c)}$$

III-5. PROPRIETES THERMODYNAMIQUES

L'étude des propriétés thermodynamiques des solides permet d'une part de progresser rapidement sur la compréhension et la prédiction des comportements de matériaux existants ou nouveaux (stabilités chimique et thermique, stabilité et comportement mécanique, phases et microstructures,...), et d'autre part de fournir des données essentielles pour l'optimisation des procédés d'élaboration de ces mêmes matériaux et l'analyse de leur futur comportement dans leur environnement.

Habituellement, les propriétés thermodynamiques des semiconducteurs sont très utiles dans plusieurs domaines d'applications technologiques et industrielles. En outre, les propriétés thermodynamiques des matériaux cristallins sont très importantes dans de nombreuses applications impliquant des hautes pressions et des hautes températures. Bien que les calculs ab-initio aient successivement prédit les propriétés optiques et électroniques de divers matériaux, ces calculs sont très souvent limités aux températures 0 K [56]. Ainsi, les propriétés thermiques des matériaux étudiés dans ce travail ont été réalisées par l'utilisation du modèle quasiharmonique de Debye [57] implémenté dans le code GIBBS 2 [24, 25]. Dans le modèle quasiharmonique de Debye, l'énergie libre de Gibbs $G(V, P, T)$ est donnée sous la forme suivante [24]:

$$G^*(V; P; T) = E(V) + PV + F_{vib}(\theta(V); T) \quad (\text{III-23})$$

Où, V : le volume, P : la pression, T : la température, $E(V)$: l'énergie totale, qu'est obtenue directement à partir du calcul ab-initio, PV : une quantité qu'est correspond à la condition de pression hydrostatique constante, F_{vib} : les contributions des vibrations de réseau à l'énergie libre (l'énergie libre de Helmholtz), et $\theta(V)$ est la température de Debye.

Dans le modèle quasiharmonique de Debye, le terme des contributions des vibrations de réseau à l'énergie libre (Energie libre de Helmholtz) F_{vib} peut être donné par cette expression [24]:

$$F_{vib}(\theta; T) = nkT \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T) \right] \quad (\text{III-24})$$

Où

$D(\theta/T)$: représente l'intégrale de Debye,

et n : est le nombre d'atomes par cellule.

Pour un solide isotrope, θ est donné par l'expression suivante [24] :

$$\theta = (\hbar/k)_B \left(6\pi^2 V^{0.5} n \right)^{1/3} f(\delta) (B_S / M)^{1/2} \quad (\text{III-25})$$

Où

\hbar : est la constante de Planck réduite,

k_B : est la constante de Boltzmann,

M : étant la masse moléculaire par cellule unitaire,

et B_S : est le module de compressibilité adiabatique.

Le module de compressibilité adiabatique B_S est approximé par la compressibilité statique, il est s'écrit comme suit [24]:

$$B_S \approx B(V) = V (d^2 E(V) / dV^2) \quad (\text{III-26})$$

$f(\delta)$ est une fonctionnelle d'une autre quantité δ , avec δ ici c'est le coefficient de Poisson.

La quantité $f(\delta)$ est donnée en fonction de δ comme suit [24] :

$$f(\delta) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\delta}{1-2\delta} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\delta}{1-\delta} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (\text{III-27})$$

Le coefficient de Poisson est pris égal à 0.25 [56]. Ainsi, la fonction de Gibbs $G^*(V, P, T)$ en fonction de (V, P, T) peut être minimisée par rapport au volume V .

$$\left[\partial G^*(V; P; T) / \partial V \right]_{P,T} = 0 \quad (\text{III-28})$$

La capacité calorifique C_V , l'entropie S et le coefficient de dilatation thermique α sont donnés par les expressions suivantes [56] :

$$C_V = 3nk_B T \left[4D(\theta/T) - \left(3(\theta/T) / (e^{-\theta/T} - 1) \right) \right] \quad (\text{III-29})$$

$$S = nk_B \left[4D(\theta/T) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (\text{III-30})$$

$$\alpha = \gamma C_V / B_T V \quad (\text{III-31})$$

Où γ est le paramètre de Grüneisen, qui est défini comme suit [56] :

$$\gamma = -\partial \ln \theta(V) / \partial \ln V \quad (\text{III-32})$$

Donc à partir du modèle quasiharmonique de Debye, on peut calculer les grandeurs thermodynamiques pour toute température et pression à partir des données E-V (Energie-Volume) calculées à $T = 0\text{K}$ obtenues au moyen d'utilisation du code ABINIT [17] pour les composés CuCl et CuBr dans leur phase cubique ZnS, et le code CASTEP [21] pour le composé CuI dans leur phase cubique NaCl. Les propriétés thermodynamiques ont été déterminées dans une gamme de température : 0 - 650 K et de pression 0 - 6 GPa pour le composé CuCl, 0 - 750 K et 0 - 6 GPa pour le composé CuBr, et 0 - 800 K et des pressions de 0 jusqu'à 20 GPa pour le composé CuI respectivement.

a)- Volume de la maille

Afin d'examiner la dépendance du volume et de la pression appliquée, nous avons tracé la variation du volume moléculaire en fonction de la pression appliquée à différentes valeurs de la température des composés CuCl et CuBr dans la phase zincblende (B3) (Figure III-15). On constate que lorsque la température augmente le volume augmente aussi, par contre lorsque la pression augmente, le volume diminue pour une température donnée. Donc, la température fait augmenter le volume du matériau par contre la pression le diminue, d'où des effets opposés de ces deux grandeurs. Le taux de croissance du volume avec la température décroît lorsque nous faisons augmenter la pression.

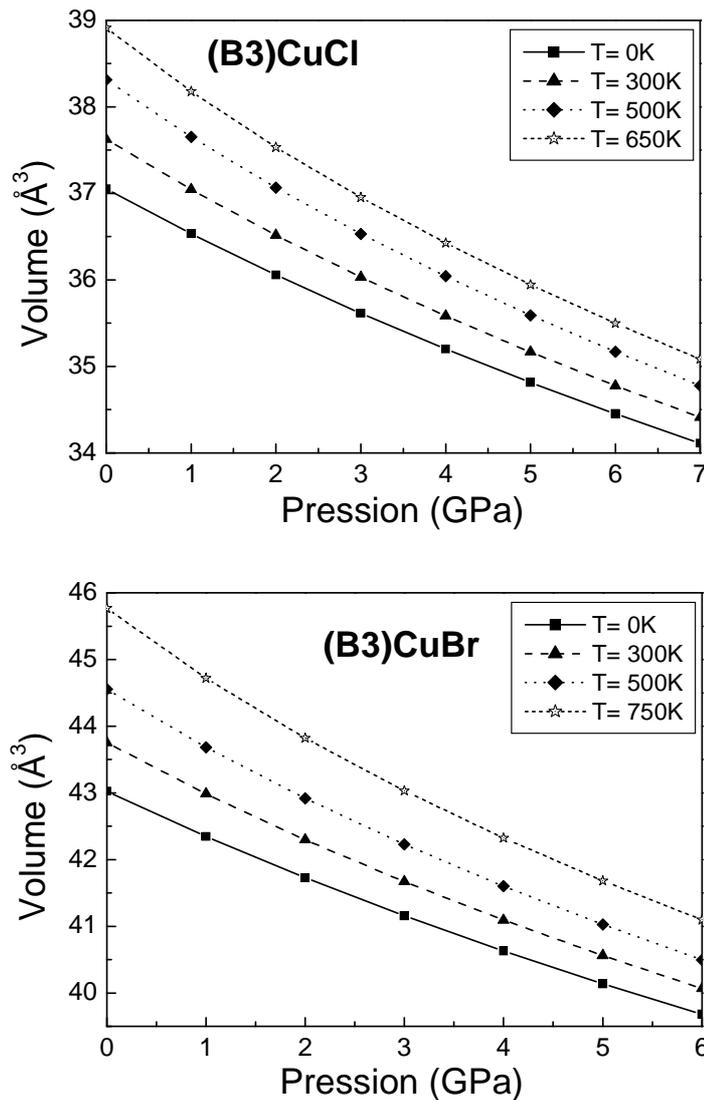


Figure III-15: Variation du volume en fonction de la pression à différentes températures pour les matériaux (B3) CuCl et (B3) CuBr respectivement.

La figure III-16 montre la variation du volume de la maille en fonction de la température à différentes valeurs de la pression (et en fonction de la pression à différentes valeurs de la température) du composé CuI dans sa phase rock-salt.

A travers cette figure, on peut constater que lorsque la température $T < 150\text{K}$, le volume de la maille reste presque constant pour toutes les valeurs de la pression appliquée. Lorsque $T > 150\text{K}$, ce volume augmente avec la température pour une pression donnée, par contre lorsque la pression augmente, le volume diminue pour une température donnée. Le taux de croissance du volume avec la température décroît lorsque nous faisons augmenter la pression. On constate

aussi que l'effet de l'augmentation de la pression est le même que celui de la diminution de la température. La température fait augmenter le volume du matériau par contre la pression le diminue, d'où ces effets opposés de ces deux grandeurs.

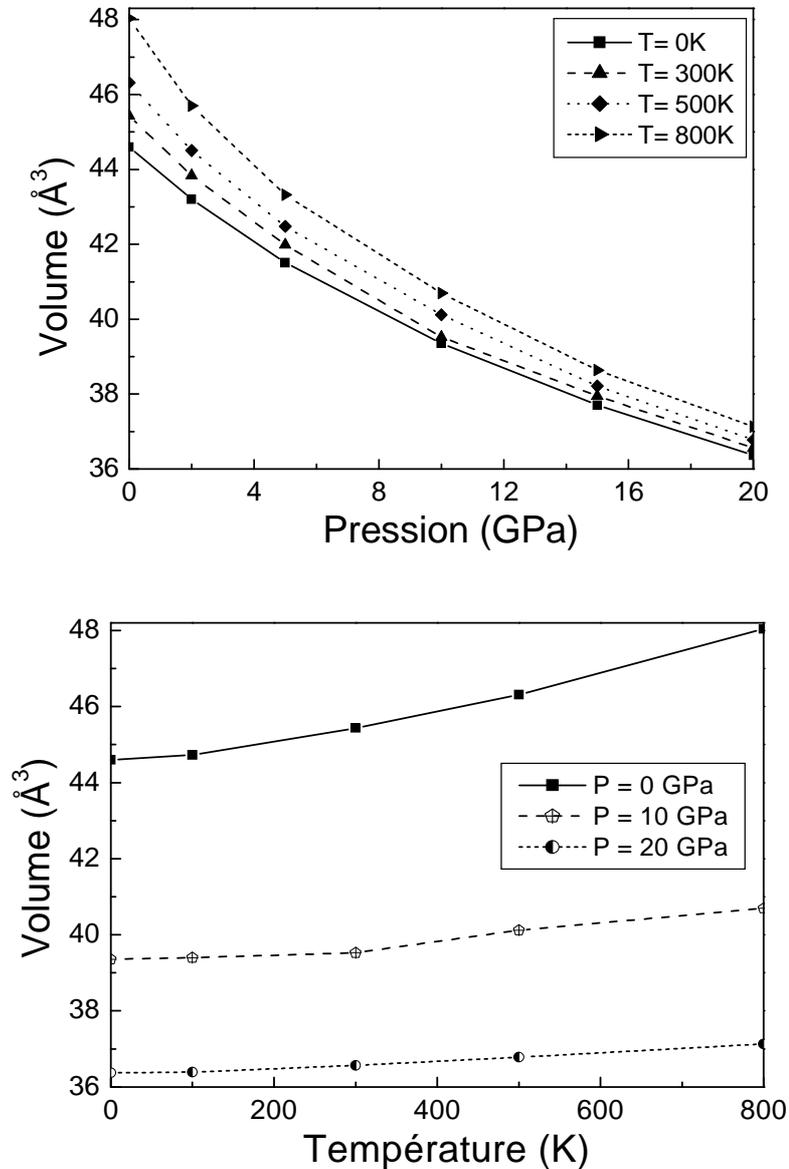


Figure III-16 : Variation du volume de la maille en fonction de la température à différentes Pressions, et en fonction de la pression à différentes températures pour (B1)CuI.

b)- Module de compressibilité

La figure III-17 présente l'effet de la température et de la pression hydrostatique appliquée sur les variations du module de compressibilité B des composés CuCl et CuBr dans la phase (B3). A travers cette figure, on peut constater que lorsque la température augmente, le module de

compressibilité B diminue, par contre lorsque la pression appliquée augmente, le module de compressibilité B augmente pour une température donnée.

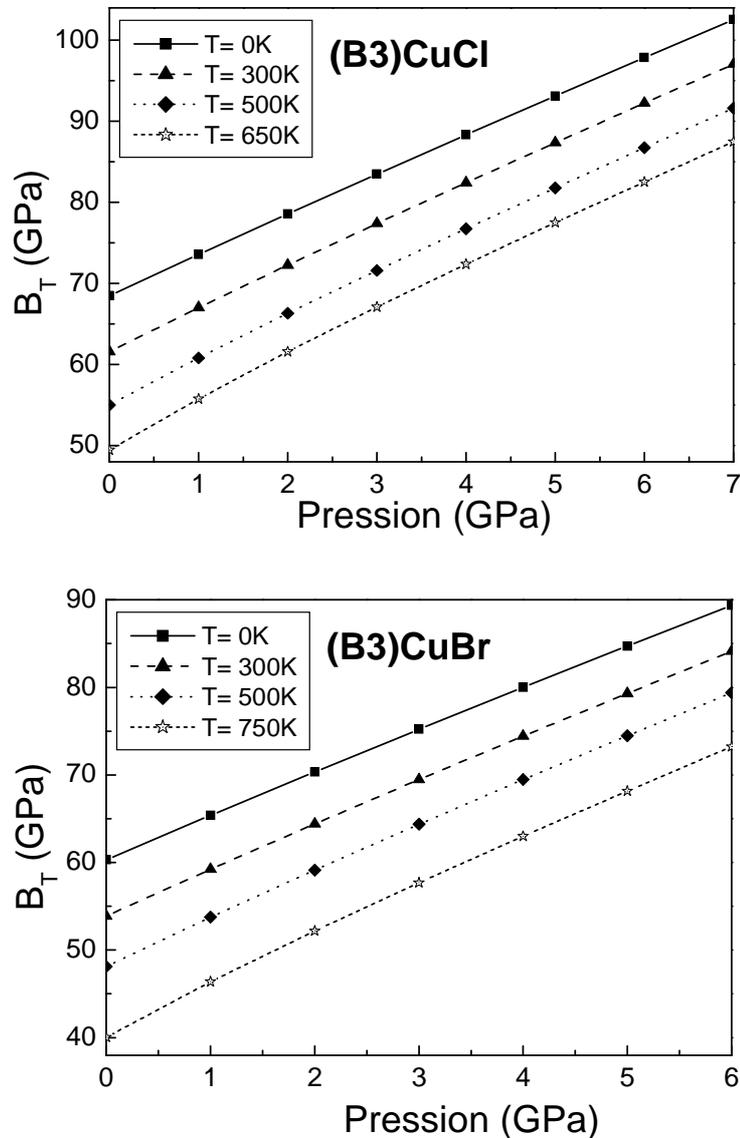


Figure III-17: Variation du module de compressibilité en fonction de la pression à différentes températures pour (B3)CuCl et (B3)CuBr respectivement.

Le taux de diminution de B avec la température décroît (mais relativement faible) lorsque nous faisons augmenter la pression appliquée. Pour le CuBr, la différence en module de compressibilité B à une pression nulle pour des températures $T = 0$ K et $T = 750$ K est estimée à 20.24 GPa, alors que la différence en module de compressibilité à une pression $P = 6$ GPa pour les mêmes températures ($T = 0$ K et $T = 750$ K) est estimée à 16.16 GPa.

La figure III-18 présente l'effet de la température T et de la pression P sur les variations du module de compressibilité (module de rigidité) B du composé CuI dans sa phase (B1).

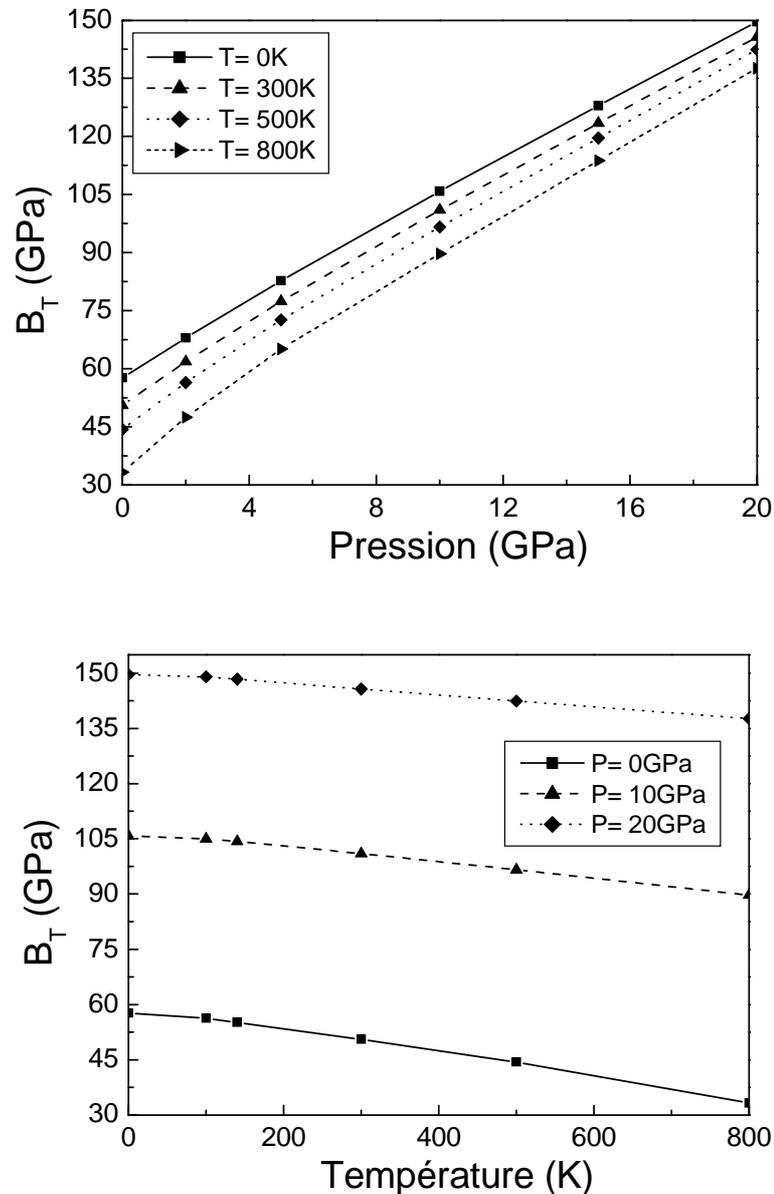


Figure III-18 : Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions, et en fonction de la pression à différentes températures pour (B1) CuI.

A travers cette figure, on peut constater clairement que, pour des faibles températures ($T < 150\text{K}$), le module de compressibilité B reste presque constant. Ce comportement a été déjà observé pour le volume, et qui peut être expliqué par le fait que cette gamme de température est insuffisante pour faire augmenter d'une manière considérable le volume du matériau.

Pour des températures supérieures à 150K, le module de compressibilité diminue de manière significative indiquant qu'à partir de cette température, le volume de la maille augmente considérablement. Une variation rapide du volume implique une diminution rapide du module de compressibilité B .

La décroissance est importante pour les faibles pressions. Pour une température T donnée, le module de compressibilité B augmente lorsque la pression appliquée augmente. La décroissance de la température et l'augmentation de la pression ont des effets similaires [56].

c)- Capacité calorifique

La prédiction d'une chaleur spécifique linéaire est l'une des conséquences les plus importantes de la statistique de Fermi-Dirac. La connaissance de la capacité calorifique d'un solide, joue un rôle important, elle permet non seulement de décrire ses propriétés vibratoires, mais aussi elle est nécessaire pour de nombreuses applications [56].

A haute température, la capacité calorifique à volume constant C_v ne dépend pas beaucoup de la température et tend vers la limite de Dulong-Petit.

Afin d'étudier la dépendance de la capacité calorifique C_v et la température T ; la figure III-19 illustre la dépendance en température à différentes valeurs de pression de la capacité calorifique C_v pour les composés CuCl et CuBr dans la phase (B3).

On constate que lorsque $T < 500$ K, la capacité calorifique C_v dépend fortement de la température et de la pression. Alors que pour des températures $T > 500$ K, la capacité calorifique C_v tend vers la limite de Dulong-Petit. Pour cette gamme de températures ($T > 500$ K), l'effet de la pression sur C_v est faible, conduit à des très proches valeurs de C_v pour différentes valeurs de la pression.

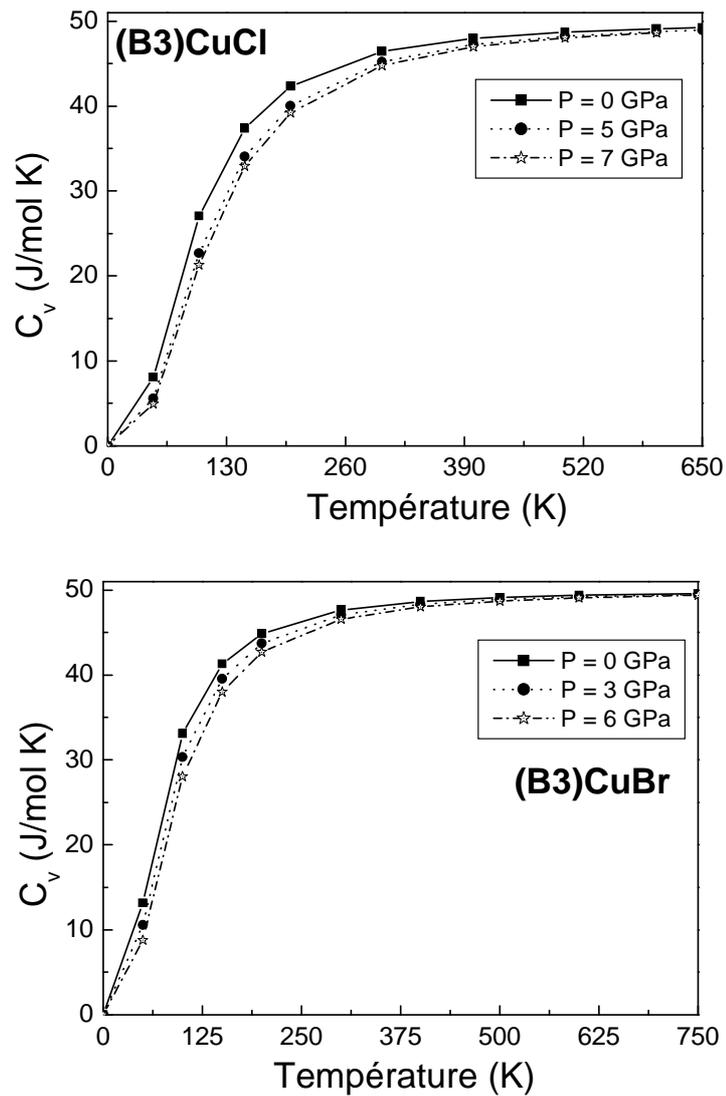


Figure III-19: Variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température à différentes pressions pour (B3) CuCl et (B3) CuBr respectivement.

La figure III-20 illustre la dépendance en température et pression de la capacité calorifique C_v pour le composé CuI dans sa phase rock-salt (B1). A travers cette figure, on constate que lorsque la température $T < 400$ K, la capacité calorifique C_v dépend de la température T et de la pression P . A des températures élevées ($T > 400$ K), C_v tend vers la limite de Dulong-Petit, où elle a dépassée la valeur de $49 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ à une pression nulle. D'autre part, les détails de la croissance dépendent de la pression, en effet l'augmentation initiale avec la température est plus rapide pour les faibles pressions. On note également que l'effet de la pression sur de la capacité calorifique à volume constant C_v est faible, pour une température donnée les valeurs de la capacité calorifique C_v pour différentes pressions sont très proches.

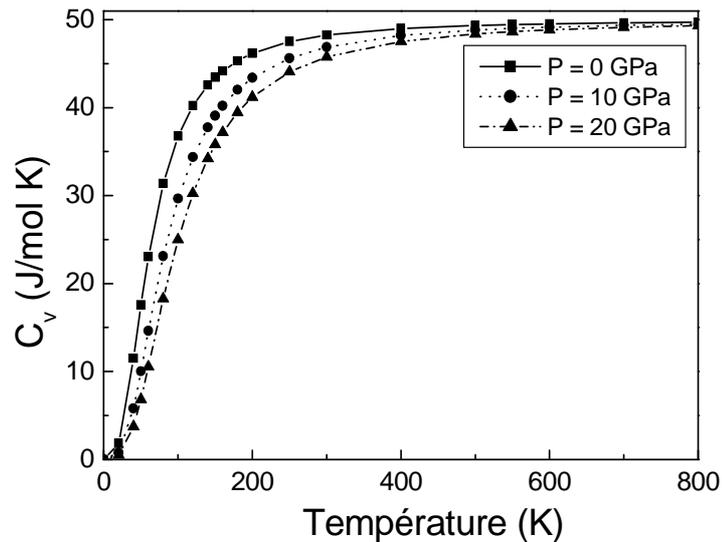


Figure III-20: Variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température à différentes pressions pour (B1)CuI.

La variation de la capacité calorifique à pression constante C_p en fonction de la température et de la pression appliquée pour le composé CuI dans sa phase rock-salt est montrée sur la figure III-21. Lorsque la température augmente, les variations de C_p sont similaires à celles de C_v , précisément aux basses températures. Aux hautes températures, la capacité calorifique à pression constante C_p se comporte différemment par rapport à C_v , elle ne tend pas vers une valeur constante. L'effet de la pression sur la capacité calorifique à pression constante C_p est similaire à celui de la capacité calorifique à volume constant C_v .

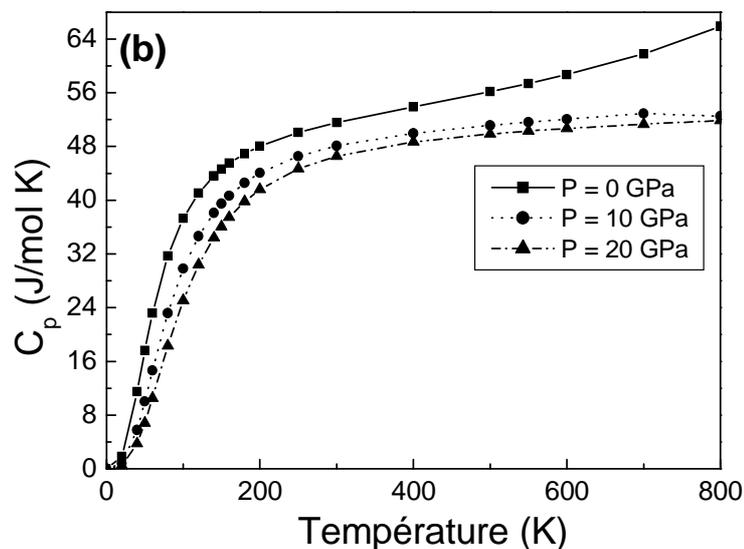


Figure III-21: Variation la capacité calorifique à pression constante C_p en fonction de la température à différentes pressions pour (B1)CuI.

d)- Coefficient de dilatation thermique

Tous les solides sont formés des atomes qui possèdent des énergies thermiques et qui vibrent autour de leur position moyenne. Ces vibrations dépendent premièrement de la température, ainsi que du potentiel créé par les atomes environnants [56].

À basse température, les potentiels interatomiques peuvent être décrits de façon harmonique, c-à-d : pour des températures proches de $T = 0$ K, les atomes restent centrés sur leur position moyenne r_0 . Ce n'est plus le cas pour des T élevées: l'anharmonicité des potentiels interatomiques introduit une dépendance de la position moyenne des atomes avec la température, ce qui cause le phénomène de dilatation thermique [56].

Le coefficient de dilatation α mesure l'augmentation relative de volume d'un système lorsque l'on ne fait varier qu'un seul paramètre (la pression ou la température). Comme α a un comportement anharmonique, nous n'attendons pas à ce que la variation de ce paramètre soit linéaire [56].

Pour objet d'étudier l'influence de la température et de pression sur la dilatation thermique des composés CuCl et CuBr ; les variations du coefficient α des composés CuCl et CuBr avec la température à différentes valeurs de pression sont illustrées sur la figure III-22.

A une pression donnée, nous pouvons constater que α varie en T^3 pour les basses températures ($T < 100$ K) et tend progressivement à croître sous forme exponentielle (surtout pour $P = 5$ GPa et $P = 7(6)$ GPa) avec l'augmentation de la température, avec un taux de croissance qui devient faible, ce qui nous amène à dire que la dépendance de α avec la température est faible pour les hautes températures. A pression nulle, les variations de α avec la température sont plus importantes, où par exemple, pour le CuCl, α commence avec une valeur nulle pour $T = 0$ K, et il atteint sa valeur d'environ $11.07 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ pour $T = 650$ K.

A une température donnée, le coefficient de dilatation du matériau CuCl est plus faible que celui du CuBr, puisque le module de compression du CuCl est relativement plus grand que celui du composé CuBr.

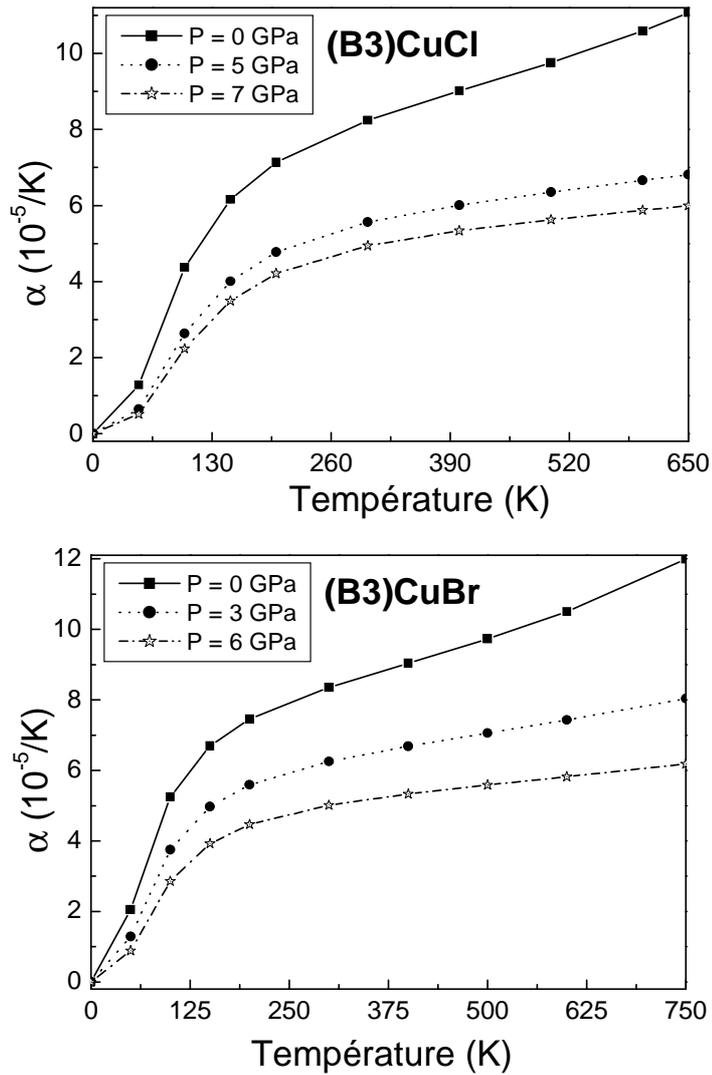


Figure III-22: Variation du coefficient α en fonction de la température pour CuCl et CuBr.

La figure III-23 illustre la variation du α du composé (B1) CuI avec la température à différentes pressions. A une pression donnée, nous pouvons constater que α varie en T^3 pour les basses températures ($T < 150$ K) et tend progressivement à croître sous forme exponentielle (surtout pour à $P = 10$ GPa et à $P = 20$ GPa) avec l'augmentation de T , avec un taux de croissance qui devient faible, ce qui nous amène à dire que la dépendance de α avec T est faible pour les hautes températures.

A une pression nulle, la variation du α avec la température est plus importante, où il commence avec une valeur nulle pour $T = 0$ K, et il atteint sa valeur d'environ $14.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ à $T = 800$ K. Pour une température donnée, le coefficient α diminue avec l'augmentation de la pression hydrostatique. En augmentant la pression, le taux de diminution s'affaiblit.

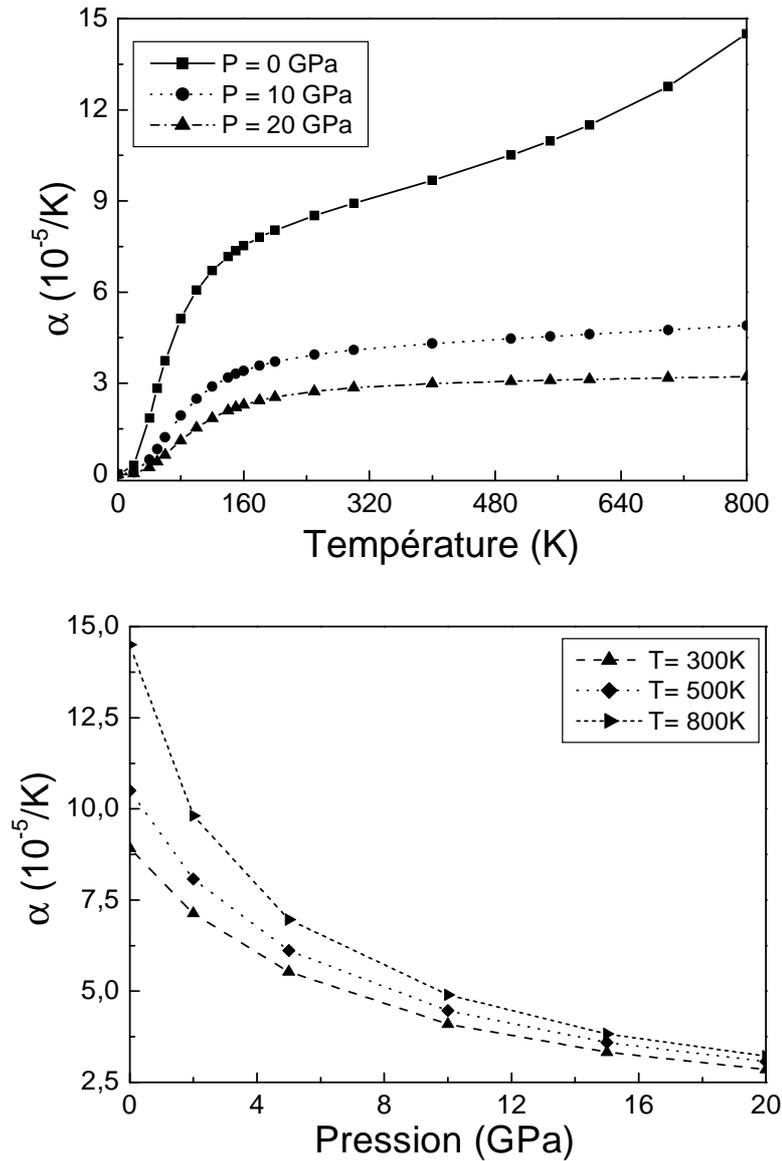


Figure III-23 : Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température et de la pression pour (Bi)CuI.

e)- Température de Debye

Les différentes propriétés thermiques calculées sont très sensibles aux vibrations du réseau.

Dans le modèle quasiharmonique de Debye, la température de Debye est un paramètre clé.

La figure III-24 montre la variation de la température de Debye θ_D en fonction de la pression à différentes températures pour les composés CuCl et CuBr dans la phase zincblende (B3). On peut constater que lorsque la température augmente la température de Debye θ_D diminue, par contre lorsque la pression augmente, la température de Debye θ_D augmente pour une température donnée. En confrontant cette courbe à celle la figure III- 17 relative au module de

compressibilité B , nous remarquons un comportement similaire c'est-à-dire la température de Debye θ_D et le module de compressibilité B évoluent de la même manière.

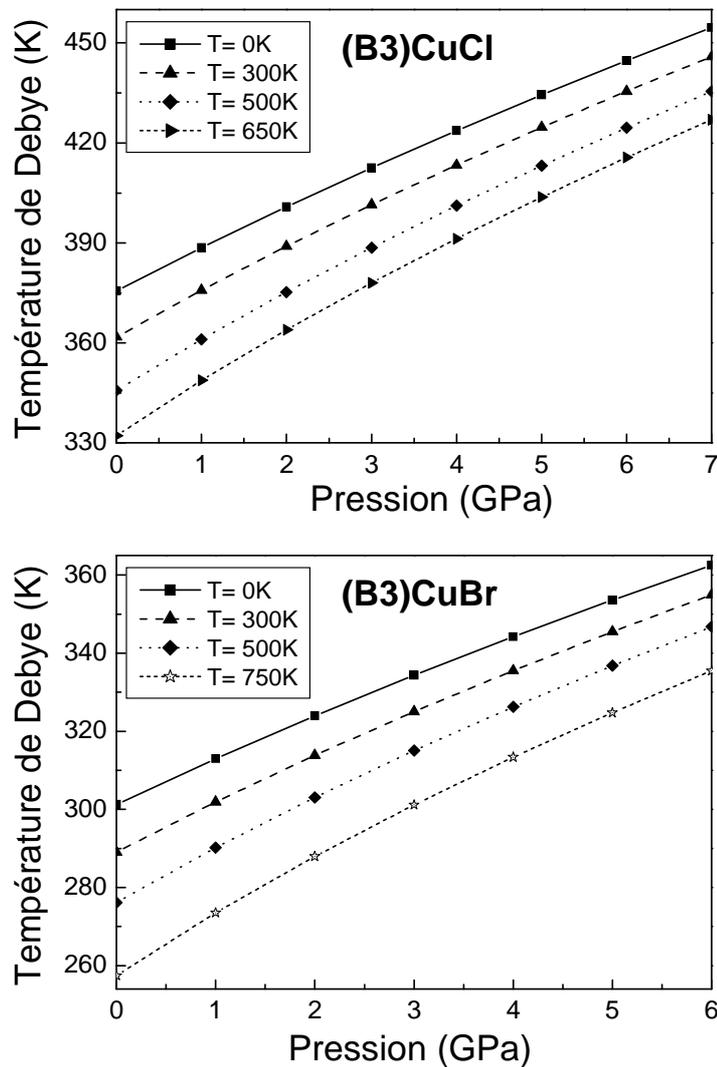


Figure III-24: Variation de la température de Debye en fonction de la pression à différentes températures pour les composés CuCl et CuBr.

Pour le composé CuBr, et à une pression nulle, on note que la température de Debye θ_D commence avec une valeur de 301.2 K pour $T = 0$ K, puis elle diminue pour atteindre une valeur d'environ 257.4 K à une température de 750 K, alors que pour une pression $P = 7$ GPa, la température de Debye θ_D prend une valeur 454.6 K pour $T = 0$ K, puis chuter légèrement pour atteindre une valeur d'environ 427 K à une température de 750 K.

La figure III- 25 montre la variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions pour le composé (B1) CuI. La température de Debye θ_D est presque

constante entre 0 et 150 K, puis elle décroît exponentiellement avec l'augmentation de la température pour $T > 150$ K. En confrontant cette courbe à celle la figue III-18 relative au module de compressibilité B , nous remarquons un comportement similaire c'est-à-dire la température de Debye θ_D et le module de compressibilité B évoluent de la même manière. L'augmentation de de la température mène à la décroissance le module de compressibilité B , ce résultat est en accord avec le fait qu'un matériau dur possède une température de Debye θ_D élevée [56]. D'autre part, il est montré que lorsque la température est constante, la température de Debye augmente lorsque la pression appliquée croît.

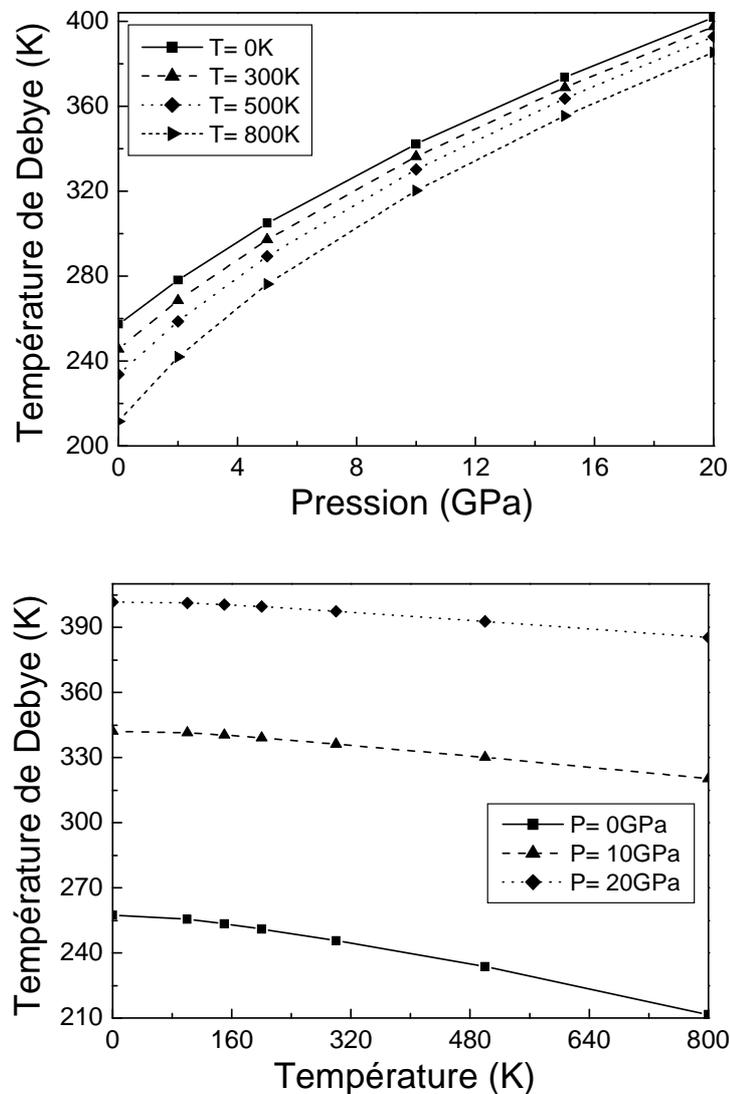


Figure III-25: Variation de la température de Debye en fonction de la température et de la pression pour l'iodure cuivreux dans sa phase NaCl.

f)- Entropie

Du point de vue microscopique, l'entropie S d'un système est définie comme une mesure du nombre de configurations que le système peut visiter. Une phase qui présente un plus grand nombre de configurations que le système peut visiter dans l'espace des phases aura plus de chance d'être visitée ce qui se traduit par une plus grande stabilité. Ainsi, dans le cas des vibrations, à 0 K les atomes ne bougent pas, ce qui correspond à une certaine configuration. Quand les atomes commencent à bouger en augmentant la température, de nouvelles configurations deviennent possibles pour les atomes ce qui correspond à une augmentation de l'entropie S du système. Sur la figure III-26, on présente la variation de l'entropie S en fonction de la température T et de la pression P des composés CuCl et CuBr dans la phase B3.

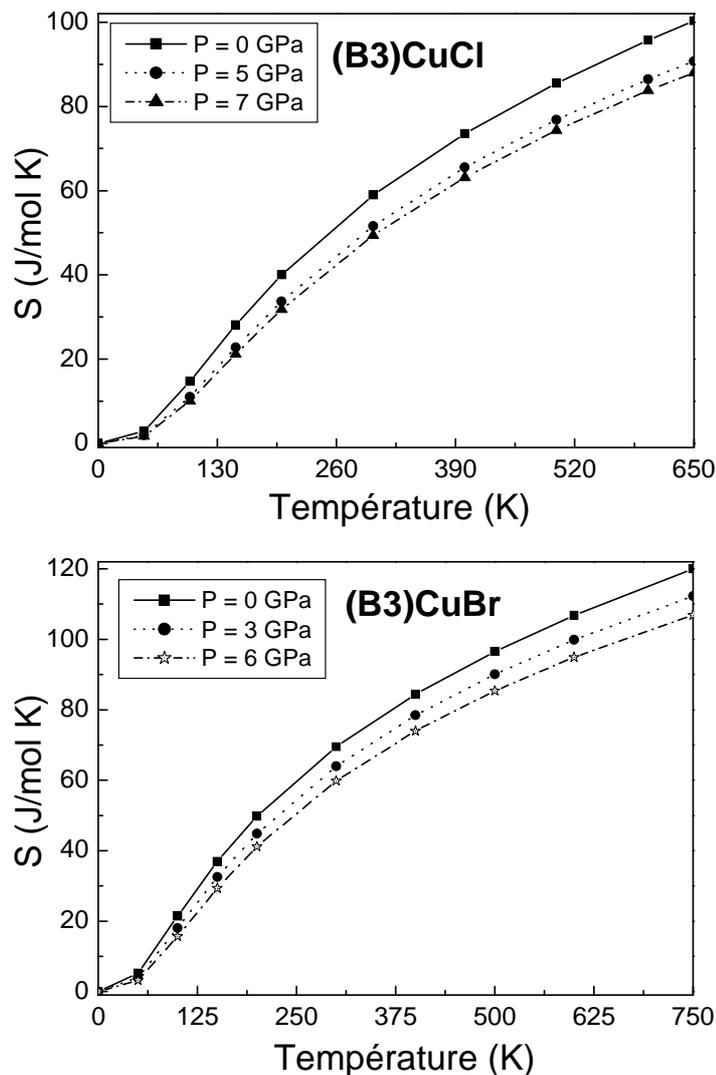


Figure III-26 : Variation de l'entropie S en fonction de la température à différentes pressions pour les composés CuCl et CuBr.

A une pression donnée, l'entropie S augmente fortement lorsque la température augmente ; et diminue légèrement avec l'augmentation de la pression à une température donnée. Lorsque la température augmente, les vibrations de réseau augmentent et par conséquent l'entropie du système augmente aussi avec la température.

A une pression nulle, on observe que l'entropie S du CuCl commence avec une valeur nulle pour $T = 0$ K, puis elle augmente rapidement pour atteindre sa valeur 100.3 J/mol.K à une température de 650 K ; alors que celle du matériau CuBr atteint sa valeur d'environ 120 J/mol.K à une température de 750 K.

Sur la figure III-27, on présente la variation de l'entropie S en fonction de la température T et de la pression P du (B1) CuI.

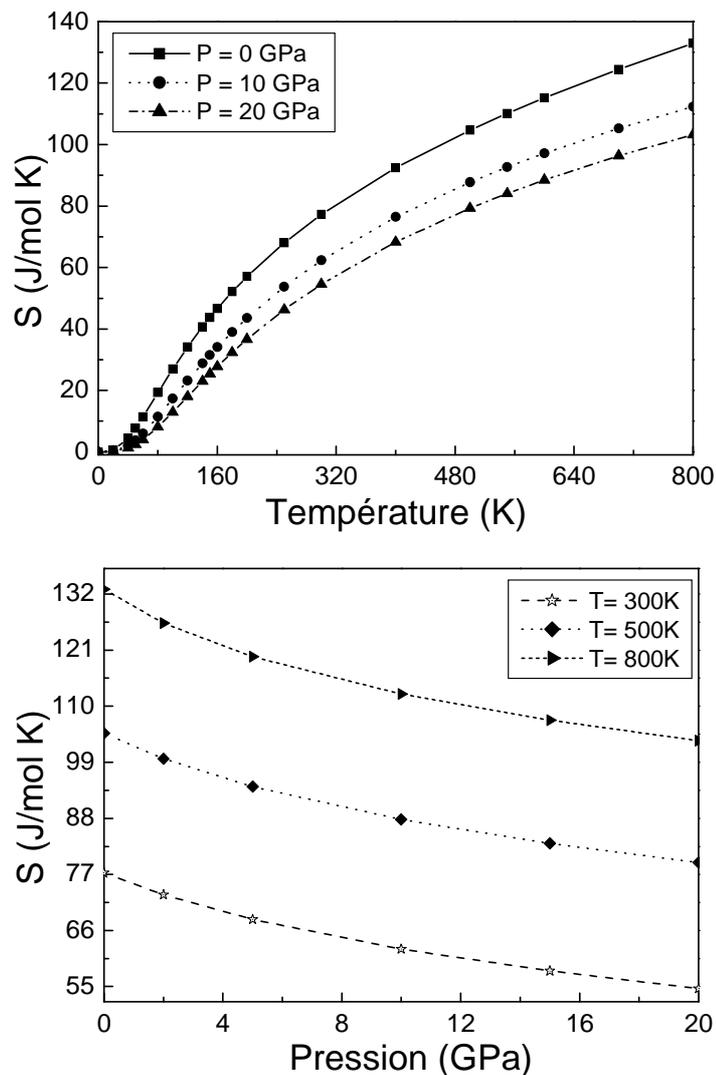


Figure III-27 : Variation de l'entropie S en fonction de la température et de la pression pour le composé CuI dans sa phase NaCl.

Le même comportement que ceci observé dans le cas des composés CuCl et CuBr se répète dans le cas du matériau CuI. A une pression nulle, on note que l'entropie S commence avec une valeur nulle pour une température nulle ($T = 0$ K), puis elle augmente exponentiellement pour atteindre une valeur d'environ 133 J/mol.K à une température de 800 K.

Donc, d'après ces figures, on constate que l'augmentation de la température conduit à l'élévation de l'entropie du système, ce qui signifie l'élévation de son degré de désordre au niveau microscopique, c-à-d : plus l'entropie d'un système est élevée, moins ses éléments sont ordonnés, moins sont liés entre eux, et moins capables de produire des effets mécaniques.

g)- Paramètre de Grüneisen

Le paramètre de Grüneisen γ décrit comment les propriétés thermiques d'un matériel changent avec la taille de maille élémentaire. Il est défini en fonction de la dépendance des fréquences des phonons et le volume de maille élémentaire [58].

Dans un modèle de Debye, toutes les fréquences des modes normaux varient linéairement avec la fréquence limite ω_D et, par conséquent, le paramètre de Grüneisen γ change de la même manière que celle du volume du matériau considéré.

Sur la figure III-28, on présente les variations du paramètre de Grüneisen γ en fonction de la pression à différentes températures pour les composés CuCl et CuBr dans la phase zincblende.

D'après figure III-28, on peut constater que lorsque la température augmente le paramètre γ augmente aussi, par contre lorsque la pression augmente, le paramètre de Grüneisen γ diminue pour une température donnée.

À une pression et une température nulle, nos valeurs obtenues du paramètre de Grüneisen γ des composés CuCl et CuBr sont presque égales, elles sont d'environ (2.43). Cette valeur est en excellent accord avec la valeur expérimentale (2.4) de la Réf. [59] pour CuCl et de la Réf. [60] pour CuBr respectivement; la déviation dans les deux cas ne dépasse pas 1.25 %.

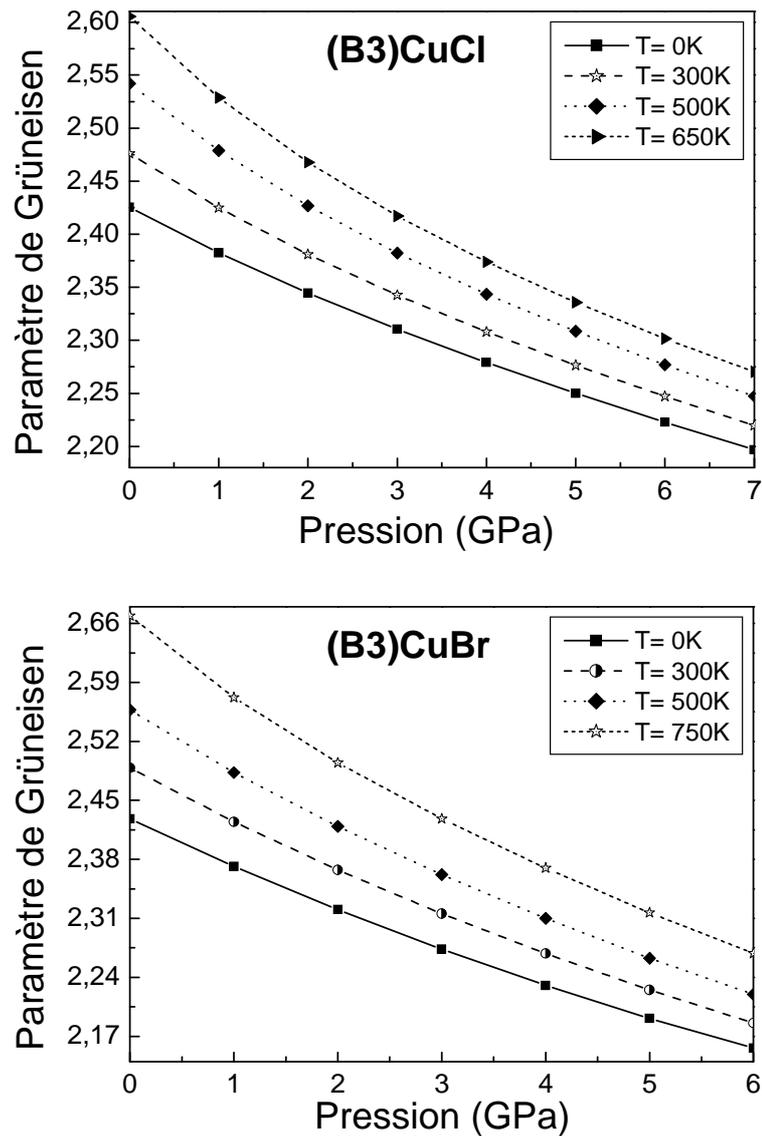


Figure III-28: Variation du paramètre de Grüneisen en fonction de la pression à différentes températures pour les composés CuCl et CuBr.

Il faut noter que toutes ces différentes propriétés thermodynamiques déterminées dans ce travail, sont précédemment étudiées par Kamel *et al.* [4] en utilisant le même programme de calcul (Gibbs programs [24, 25]). D'une manière générale, les résultats obtenus dans ce travail sont raisonnablement en accord avec ceux-ci obtenus par Kamel *et al.* [4]. Les écarts observés entre les deux résultats sont dues à la différence entre les valeurs de l'énergie totale introduites dans le code de calcul dans les deux travaux ; car la prédiction des propriétés thermodynamiques via ce code de calcul est fortement dépende des valeurs de l'énergie totale introduites.

Sur la figure III-29, on présente la variation du paramètre de Grüneisen γ en fonction de la température et de la pression du composé CuI dans sa phase (B1).

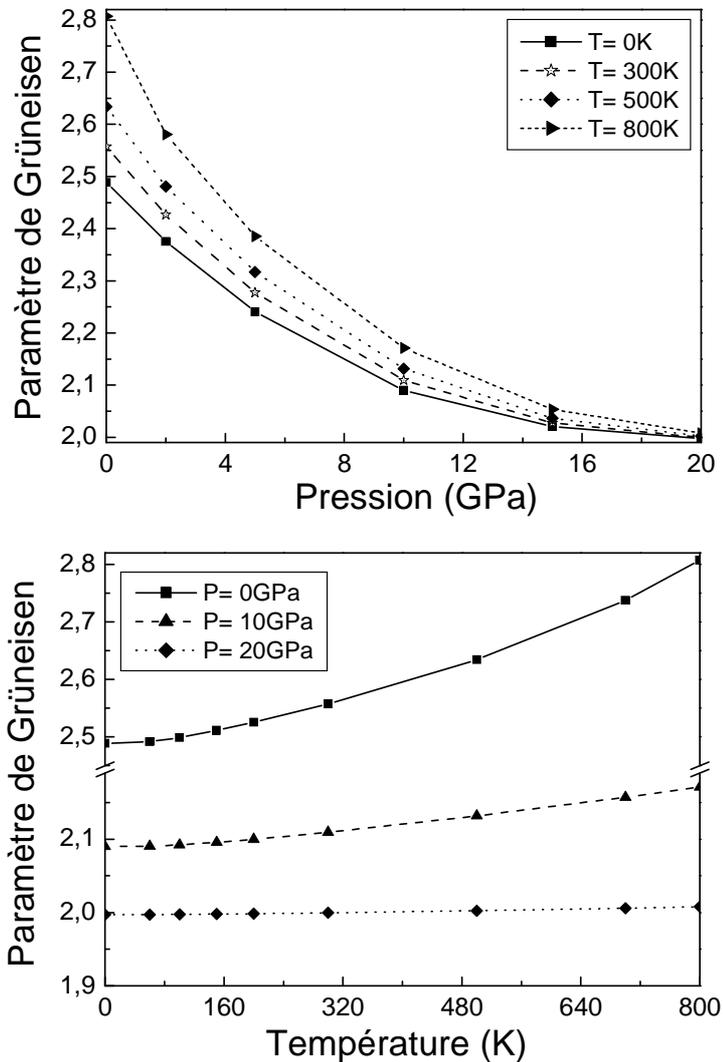


Figure III-29: Variation du paramètre de Grüneisen en fonction de la température et de la pression pour composé (B1) CuI.

D'après cette figure, on constate que, pour des faibles valeurs de la pression, le paramètre de Grüneisen γ augmente fortement lorsque la température T augmente, et diminue avec l'augmentation de la pression à une température donnée. Mais pour des valeurs de pression relativement élevées ($P > 15$ GPa), l'effet de la pression devient presque négligeable.

À une pression et une température nulles, notre valeur de γ du composé (B1) CuI est égale à environ (2.49). Cette valeur est aussi en excellent accord avec la valeur expérimentale (2.5 ± 0.25) de la phase B3 obtenue dans la Réf. [29]; la déviation ne dépasse pas 0.4 %.

III-6. CONCLUSION

L'essentiel des résultats obtenus sont les suivants :

- Le paramètre de maille à l'équilibre, la densité cristalline, les constantes élastiques, les modules de rigidité et de cisaillement, le facteur d'anisotropie, les vitesses de propagation des ondes élastiques longitudinales et transversales, ainsi que la température de Debye des trois halogénures à base de cuivre CuX (X=Cl, Br, I) sont obtenus et analysés en comparaison avec les autres résultats expérimentaux et théoriques de littérature. Nos résultats obtenus dans ce travail sont en général en accord avec les autres résultats de la littérature.
- Le paramètre de maille, les constantes élastiques C_{ij} (à l'exception la constante élastique C_{44}), le module de rigidité, les vitesses de propagation des ondes élastiques, et la température de Debye varient inversement proportionnel, à la variation de la masse moléculaire, c-à-d : tous ces grandeurs diminuent avec l'augmentation de la masse moléculaire du composé.
- Le volume de la maille, la capacité calorifique, le coefficient de dilatation thermique, l'entropie, ainsi que le paramètre de Grüneisen augmentent sous l'effet de l'augmentation de la température, et diminuent sous l'effet de l'augmentation de la pression ; donc la température fait augmenter ces quantités, alors que la pression les diminuent, d'où des effets opposés de ces deux grandeurs sont observés.
- Le module de compressibilité ainsi que la température de Debye diminuent sous l'effet de l'augmentation de la température, et augmentent sous l'effet de l'augmentation de la pression ; donc la température fait diminuer ces deux quantités, alors que la pression les augmentent, d'où aussi des effets opposés de ces deux grandeurs sont observés. Donc, pour tous les matériaux étudiés, le module de compressibilité et la température de Debye possèdent le même comportement sous l'effet de l'augmentation de la température de la pression.
- L'approximation quasiharmonique de Debye a été largement employée pour calculer les effets anharmoniques dans les constantes élastiques et le coefficient de dilatation thermique. Dans

l'approximation quasiharmonique de Debye, les vibrations du cristal sont traitées comme un continuum isotopique, obtenus à partir des dérivées de l'énergie électronique totale par rapport au volume. Le succès de cette méthode provient de la simplicité de sa démonstration et de l'exactitude des propriétés anharmoniques calculées. En général, cette approximation donne une bonne description du coefficient de dilatation thermique, de la dépendance en température du module de rigidité, et des autres propriétés thermodynamiques a des conditions extrêmes.

III-7. REFERENCES III

- [1] F. EL Haj Hassan, Thèse de Doctorat, Université de Metz, France (2000).
- [2] B. Amrani, T. Benmessabih, M. Tahiri, I. Chiboub, S. Hiadsi, F. Hamdache, *Physica B.* 381, 179 (2006).
- [3] B. Ghebouli, M. A. Ghebouli, M. Fatmi, T. Chihi, Z. Heiba, S. Boucetta, *Chinese J. Phys.* 51(4), 738 (2013).
- [4] M. Kamel, M. Ameri, I. Ameri, K. Bidai, A. Zaoui, D. Bensaid, Y. Al-Douri, *Optik* 127, 4559 (2016).
- [5] S. Hull, D.A. Keen, *J. Phys.: Condens. Matter* 8, 6191 (1996).
- [6] J.B. Boyce, T.M. Hayes, W. Stutius, J.C. Jr. Mikkelsen, *Phys. Rev. B* 23, 2876 (1981).
- [7] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, vol. 1, Wiley, New York (1965).
- [8] F. El Haj Hassan, A. Zaoui, W. Sekkal, *Mater. Sci. Eng. B* 87, 40 (2001).
- [9] W. Sekkal, A. Zaoui, A. Laref, M. Certier, H. Aourag, *J. Phys.: Cond. Matter* 12, 6173 (2000).
- [10] S. Hull, D.A. Keen, *Phys. Rev. B* 50, 5868 (1994).
- [11] L.I. Berger, *Properties of Semiconductors*, in: David R. Lide (Ed), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th ed, CRC Press Inc, USA (2006-2007). pp. 12-77.
- [12] R.C. Hanson, J.R. Hallberg, C. Schwab, *Appl. Phys. Lett.* 21, 490 (1972).
- [13] O. Madelung *Landolt-Börnstein, Numerical data and functional relationships in science and technology*, New series, Group III, semiconductors, vol. 22, Springer, Berlin (1987).
- [14] G. J. Piermarini, F.A. Mauer, S. Block, A. Jayarman, T.H. Grballe, G.W. Hull, *Solid State Commun.* 32, 275 (1979).
- [15] D. E. Gray, (ed.): *Am. Inst. of Physics Handbook*, 3rd ed., section 9, McGraw Hill Book Comp. Inc., New York, Toronto, London (1972).
- [16] J. Zhu, R. Pandey, M. Gu, *J. Phys.: Condens. Matter* 24, 475503 (2012).
- [17] The ABINIT computer code (URL <http://www.abinit.org>).
- [18] N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* 43, 1993 (1991).
- [19] S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter, *Phys. Rev. B* 54, 1703 (1996).

- [20] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [21] M. D. Segall, J. D. Philip, M. J. Lindan, C. Probert, J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, J. Phys.: Condens. Matter 14, 2717 (2002).
- [22] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Phys. Rev. B 100, 136406 (2008).
- [23] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
- [24] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 158, 57 (2004).
- [25] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, V. Luana, Comput. Phys. Commun. 182, 2232 (2011).
- [26] F. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944).
- [27] S. Hoshino, Y. Fujii, J. Harada, and J. D. Axe, J. Phys. Soc. Jpn. 41, 965 (1976).
- [28] S. Touam, M. Boukhtouta, L. Hamioud, S. Ghemid, H. Meradji, F. El Haj Hassan, Mol. Phys, 113 (22), 3637 (2015).
- [29] J. W. Kremer and K. H. Weyrich, Phys. Rev. B 40, 9900 (1989).
- [30] H- C. Hsueh, J.R. Maclean, G.Y. Guo, M-H. Lee, S.J. Clark, G.J. Ackland, J. Crain, Phys. Rev. B 51, 12216 (1995).
- [31] W. Sekkal, H. Aourag, M. Certier, J. Phys. Chem. Solids 59 (8), 1293 (1998).
- [32] H. Rekab Djabri, R. Khatir, S. Louhibi-Fasla, I. Messaoudi, H. Achour, Comput. Condens. Matter. 10, 15 (2017).
- [33] Deoshree Baghmar, N. K. Gaur, D. C. Gupta, Physica B 405, 133 (2010).
- [34] W. J. Troup, M. F. Thomas, T. J. Harris, Properties of crystals and glasses, in Handbook of Optics, Chap 33, Part 4, Vol. II, Michael Bass (Eds.), McGraw-Hill, New York (1995).
- [35] S. Adachi, Properties of group-IV, III-V and II-VI semiconductors, John Wiley & Sons (2005).
- [36] D. B. Sirdeshmukh, L. Sirdeshmukh, K. G. Subhadra, Micro-and macro-properties of solids, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2006), pages 25, 26.
- [37] A. R. Oganov, Computer simulation studies of minerals, Thesis of Doctor of Philosophy, University of London (2002).

- [38] A. R. Oganov, J.P. Brodholt, G.D. Price, Ab initio theory of thermoelasticity and phase transitions in minerals. *EMU Notes in Mineralogy* Vol. 4, Chapter 5 ('Energy Modeling in Minerals', edited by C.M. Gramaccioli), pp.83-170 (2002).
- [39] R. J. Angel, D. R. Allan, R. Miletich, L. W. Finger, *J. Appl. Crystallogr.* 30, 461 (1997).
- [40] D. R. Hamman, X. Wu, K. M. Rabe, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 71, 035117 (2005).
- [41] S. Baroni, P. Giannozzi, A. Testa, *Phys. Rev. Lett.* 58, 1861 (1987).
- [42] X. Gonze, *Phys. Rev. A* 52, 1096 (1995).
- [43] M.E. Fine, L.D. Brown, H. L. Marcus, *Scr. Metall.* 18, 951 (1984).
- [44] N. Bioud, *Optik.* 127, 11395 (2016).
- [45] M. Blackman, *Philos. Mag.* 42(33), 1441 (1951).
- [46] S. F. Pugh, *Philos. Mag.* 45, 823 (1954).
- [47] B. R. Pamplin. in: *Handbook of chemistry and physics*, 56th ed, Ed. R.C. Weast, The Rubber Co., Ctebetand (1975).
- [48] D. Cherrad, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif (2012).
- [49] A. Mujica, A. Rubio, A. Munoz, R. J. Needs, *Rev. Mod. Phys.* 75 (3), 863 (2003).
- [50] R.K. Singh, D.C. Gupta, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 11278.
- [51] V. Meisalo, M. Kalliomaki, *High Temp. High Pressures* 5, 663 (1973).
- [52] M. Born, *Proc. Camb. Philos. Soc.* 36, 160 (1940).
- [53] M. Born, K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices*, Clarendon, Oxford (1956)
- [54] J. Wang, J. Li, S. Yip, S. Phillpot, D. Wolf, *Phy. Rev. B* 52, 12627 (1995).
- [55] S. Yip, J. Li, M. Tang, J. Wang, *Mat. Sci. Eng A* 317, 263 (2001).
- [56] S. Lamraoui, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba (2014)
- [57] M. Born, K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices*, Oxford University Press, (1988).
- [58] C. Toher, J. J. Plata, O. Levy, M. de Jong, M. Asta, M. B. Nardelli, S. Curtarolo, *Phy. Rev. B* 90, 174107 (2014).
- [59] M. L. Shand, H. D. Hochheimer, M. Krauzman, J. E. Potts, R. C. Hanson, and C. T. Walker, *Phys. Rev. B* 14, 4637 (1976).
- [60] H. D. Hochheimer, M. L. Shand, J. E. Potts, R. C. Hanson, and C. T. Walker, *Phys. Rev. B* 14, 4630 (1976).

CONCLUSION GENERALE

L'étude des différentes propriétés physiques et chimiques des solides permet d'une part de comprendre et de prédire les comportements de matériaux existants ou nouveaux tels que : les stabilités thermique et chimique, le comportement mécanique (la fragilité et la ductilité), les constitutions de phases, la microstructure,...etc ; et d'autre part de fournir des informations essentielles pour l'optimisation des procédés d'élaboration de ces mêmes matériaux et l'analyse de leur futur comportement dans leur environnement d'applications.

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques des trois halogénures à base de cuivre CuX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) dans les phases zincblende (B3) et rock-salt (B1) à l'équilibre et sous l'effet de la pression hydrostatique et de la température.

Pour l'étude des propriétés structurales et élastiques nous avons utilisé un calcul ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) respectivement combinées avec la méthode du pseudopotentiel (PP). Les équations de Kohn et Sham ont été résolues d'une manière auto-cohérente, en utilisant une base d'ondes planes (PW) implémentée dans les codes ABINIT et CASTEP. Pour le traitement du terme d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) pour les composés CuCl et CuBr , et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le composé CuI .

Pour l'étude des propriétés thermodynamiques des ce composés, nous avons utilisé l'approximation quasiharmonique de Debye implémentée dans le code GIBBS.

Nos valeurs obtenues à une pression nulle de différentes propriétés structurales étudiées sont en générale semblables à celles trouvées dans la littérature surtout pour le composé CuI . Pour les matériaux CuCl et CuBr , les constants élastiques obtenus dans ce travail sont relativement supérieures des résultats expérimentaux cités dans la littérature, la raison de cette différence s'explique par le fait que la DFT-LDA, qui est une théorie bien indiqué pour l'étude de l'état

fondamental, elle donne en général des valeurs sous-estimées des propriétés structurales (volume de la maille) et surestimées des constantes élastiques.

Les vitesses de propagation des ondes élastiques (ondes acoustiques) pour certaines orientations cristallographiques spécifiques, ainsi que pour des agrégats polycristallins du composé CuI sont aussi calculées. Pour la phase B1, c'est observé que les trois vitesses (v_L , v_T et v_m) longitudinales augmentent avec l'augmentation de la pression, alors que pour la phase B3, les valeurs de la vitesse longitudinale augmentent avec l'augmentation de la pression, et les vitesses de propagation des ondes élastiques transversales et moyennes diminuent avec l'augmentation de la pression appliquée.

Nous avons ensuite déterminé les pressions de la transition de phase. Nos résultats sont en général en accord avec ceux obtenus par d'autres méthodes théoriques et les résultats expérimentaux existants. Les résultats obtenus indiquent que les trois composés avaient des valeurs très proches (entre 6.9 et 7.9 GPa) de la pression de transition de phase.

Nous avons aussi étudié l'effet de la pression hydrostatique sur les variations de différentes propriétés structurales et élastiques. L'approche quasiharmonique de Debye implémentée dans le code GIBBS est utilisée pour étudier les propriétés thermodynamiques de ces trois matériaux sous l'effet de la pression et de la température. Nos résultats sont aussi en général en accord avec les résultats expérimentaux existants et les autres résultats théoriques obtenus par d'autres méthodes de calculs. La connaissance des propriétés thermodynamiques à haute température des ces matériaux donne des informations qui peuvent être utilisé pour l'étude des propriétés fondamentales de ces composés à des conditions extrêmes (haute températures et haute pressions).

La plupart des résultats obtenus pour le composé CuI dans sa phase NaCl sont nouveaux et servent comme des prédictions. En outre, de nombreux progrès restent à faire dans l'étude d'autres propriétés physiques, dont les applications pourront confirmer l'avenir de ces matériaux.

Résumé :

Dans cette thèse, nous avons étudié les propriétés structurales, thermodynamiques et élastiques des halogénures cuivreux CuX ($X=Cl, Br, I$) dans les phases ZnS et $NaCl$. Ces semiconducteurs se caractérisent par un grand gap optique. Ils sont intéressants pour des applications surtout en optique non linéaire. Dans cette l'étude, nous avons utilisé un calcul ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) combinée avec la méthode du pseudopotentiel (PP). Les équations de Kohn-Sham ont été résolues d'une manière auto-cohérente en utilisant une base d'ondes planes implantée dans les codes ABINIT et CASTEP. Dans le traitement du terme d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et celle du gradient généralisé (GGA). Les propriétés thermodynamiques sont obtenues au moyen d'utilisation du code GIBBS. Nos résultats sont en général en accord avec les données expérimentales et les autres valeurs théoriques.

Abstract:

In this thesis, we studied the structural, thermodynamic and elastic properties of copper halides CuX ($X=Cl, Br, I$) in the ZnS et $NaCl$ phases. These semiconductors were characterized by wide optical gap; they are interesting for applications especially in nonlinear optics. In this study, we used ab-initio calculations based on the density functional theory (DFT) combined with the pseudopotential (PP) method. The resolution of Kohn-Sham equations was performed self-consistently using a plane wave basis as implemented in the ABINIT and CASTEP softwares. For the exchange-correlation potential term, we used both the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA) schemes. The thermodynamic properties are obtained by means of GIBBS software. Our obtained results are in general in agreement with the experiment and other theoretical values.

ملخص:

في هذا العمل قدمنا بدراسة الخواص البنيوية، الترمودنامكية و المر ونية للمركبات CuX ($X=Cl, Br, I$) في الشكل البلوري ZnS و $NaCl$. في هذه الدراسة قمنا باستعمال حساب من المبدأ الأول الذي استخدمنا فيه نظرية DFT مركبة مع طريقة الكمون الكاذب. معادلات كوهن و شام حلت بطريقة التناسق الذاتي باستعمال الأمواج المستوية المدخلة في الشفرتين ABINIT و CASTEP. لقد استعملنا في هذه الدراسة التقريبين LDA و GGA من اجل تمثيل التفاعل التبادلي و التداخلي. لحساب الخواص الترمودنامكية استخدمنا الشفرة GIBBS. على العموم حصلنا على نتائج متفقة مع النتائج التجريبية و النتائج النظرية الأخرى.