



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 الأغواط

Université de Laghouat

THÈSE

Présenté à la faculté de technologie
Département de Génie Mécanique
Pour l'obtention du diplôme de

Doctorat en Sciences

Par :

Benmakhlouf Abdelfateh

THÈME:

*Contribution à l'étude des propriétés physiques et mécaniques des
composés intermétalliques CuX (X = Sc et Pd)*

Soutenue le : 10 / 04 / 2021

Devant le jury

GUERIBIZ	Djelloul	Prof.	Président	Université de Laghouat
RAYANE	Karim	M.C.A.	Examineur	Université de Laghouat
LAGGOUN	Brahim	M.C.A.	Examineur	Université de Laghouat
AISSANI	Linda	M.C.A.	Examineur	Université de Khanchela
LATRECHE	Abdelhakim	Prof.	Examineur	Université de Bordj Bou Arreridj
DAOUD	Salah	M.C.A.	Directeur de Thèse	Université de Bordj Bou Arreridj
ALLAOUI	Omar	Prof.	Co-directeur de Thèse	Université de Laghouat

Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse n'auraient pas pu être obtenus sans l'aide et le soutien de nombreuses personnes, que je tiens à saluer. Pour faire une thèse, il faut un bon accueil et soutien.

Je souhaiterais dans un premier temps exprimer ma plus grande gratitude, mes remerciements les plus sincères, mon respect le plus profond et ma reconnaissance à mes encadreurs, Dr. Salah Daoud et le Prof. Omar Allaoui, de m'avoir soutenu tout au long de mon doctorat et de m'avoir accueilli pendant toutes ces quatre années. Je voudrais également les remercier pour leurs conseils, la pleine confiance, le temps et la patience qu'ils m'ont accordés. Il est impossible de résumer ici toutes les raisons de mes remerciements, mais je voudrais souligner, l'excellence des conditions de travail et mon admiration pour leurs qualités humaines.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance au jury de thèse, qu'ils ont accepté de lire le manuscrit dans un délai très court, Prof. Djelloul Gueribiz qui m'a fait l'honneur de présider le jury ainsi que tous les autres professeurs qui ont accepté d'être des membres du jury. Ils ont également contribué par leurs nombreuses remarques et suggestions permettant d'améliorer la qualité de ce travail, et je leur en suis très reconnaissant.

Je témoigne enfin toute ma reconnaissance à ma famille, à tous mes proches et amis dont la présence et le soutien m'ont donné la volonté d'aller jusqu'au bout de ce travail. Sans oublier les docteurs: Boubaaya Rabeh et Djendel Mokhtar, qu'ils m'ont poussé et guidé vers l'université de Laghouat, où j'ai trouvé le bon accueil et soutien, à ce sujet je remercie infiniment tout le cadre administratif de cette université.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

À mes très chers parents qui ont veillé à mon bonheur durant toute ma vie

Je les remercie pour leurs aides.

À mes très chères frères et sœurs.

À toutes les personnes qui travaillent sur cet axe de recherche

Résumé:

Dans cette thèse, nous avons étudié les propriétés structurales, mécaniques et thermodynamiques des composés intermétalliques CuX (X = Sc et Pd) sous l'effet de la température et de la pression. Cette tâche est réalisée en utilisant l'approximation des ondes plane (OP) et des pseudo-potentiels (PP) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les paramètres de structure à l'équilibre, les modules d'élasticité, les critères de stabilité mécanique et la vitesse des ondes élastiques sont étudiés dans une gamme de pression de 0 à 12 GPa. En plus, la variation du volume, la capacité calorifique, le paramètre de Grüneisen, la température de Debye, l'entropie, et le coefficient de dilatation thermique sont étudiés pour différentes valeurs de la température allant de 0 à 600 K pour le CuPd, et de 0 à 1000 K pour le CuSc, respectivement. Les paramètres de l'état fondamental déterminés par un fit de l'équation d'état de Murnaghan et de Vinet sont en bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature. L'application de la pression fait augmenter la plupart des paramètres étudiés (ρ , C_{ij} , G , $E...$). La remarque commune c'est que CuPd a des propriétés plus élevées que CuSc, c'est le composé le plus rigide. L'étude des coefficients de Poisson et de Pugh nous ont permis de confirmer la nature des matériaux considérés, ils sont classés comme des matériaux ductiles. En regardant les critères de stabilité mécanique, nous prévoyons la présence d'une transition de phase de CuSc à 25.5 GPa et de CuPd à 26.5 GPa, respectivement. Les propriétés thermodynamiques, notamment la capacité thermique, la dilatation thermique, et la température de Debye sont également estimées en moyennant de l'approche quasi-harmonique de Debye implémentée dans le code GIBBS. La connaissance des propriétés thermodynamiques à haute température de ces matériaux donne des informations qui peuvent être utilisées pour l'étude des propriétés fondamentales de ces composés à des conditions extrêmes (haute températures et haute pressions).

SOMMAIRE

index	Titre	page
	Résumé	I
	Sommaire	II
	Liste des tableaux.....	V
	Liste des figures.....	VI
	Introduction générale.....	1
	Références.....	5

Chapitre I

APPROCHES THÉORIQUES

	Sommaire	8
I-1.	Introduction.....	9
I-2.	Équations et principes fondateurs.....	10
I-2-1.	Équation de Schrödinger d'un solide cristallin.....	11
I-2-2.	Approximation de Born-Oppenheimer.....	13
I-2-3.	Approximations de Hartree, Hartree-Fock, et Hartree-Fock-Slater (approximations du champ auto-cohérent)	14
I-2-3-1.	Approximation de Hartree (des électrons libres)	14
I-2-3-2.	Approximation de Hartree-Fock (AHF)	16
I-2-3-3.	Approximation de Hartree-Fock-Slater.....	16
I-3.	Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	17
I-3-1.	Introduction	17
I-3-2.	Formulation de Hohenberg et Kohn	18
I-3-3.	Formulation de Kohn-Sham	20
I-3-4.	Fonctionnelle d'échange-corrélation.....	22
I-3-4-1.	Approximation de la densité locale (LDA)	23
I-3-4-2.	Approximation du gradient généralisé (GGA)	25
I-3-5.	Auto-cohérence dans les calculs de la DFT.....	26
I-3-6.	Théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité.....	28
I-4.	Méthode des pseudo-potentiels	29
I-4-1.	Introduction	29
I-4-2.	Approximation du cœur gelé (frozen core approximation).....	30

I-4-3.	Approximation des pseudo-potentiels.....	31
I-4-3-1.	Pseudo-potentiel a norme conservée.....	32
I-4-3-2.	Pseudo-potentiel ultrasoft.....	34
I-5.	Périodicité de la structure cristalline	36
I-5-1.	Théorème de Bloch.....	36
I-5-2.	Échantillonnage de la première zone de Brillouin	37
I-5-3.	Énergie de coupure.....	38
I-6.	Conclusion	39
	Références I	41

Chapitre II

PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET MÉCANIQUES

	Sommaire	46
II-1.	Introduction	47
II-2.	Le code de CASTEP	49
II-3.	Propriétés structurales	50
II-3-1.	Équation d'état.....	50
II-3-1-1.	L'équation d'état de Murnaghan.....	51
II-3-1-2.	L'équation d'état de Vinet.....	52
II-3-2.	Paramètres de l'état fondamental	52
II-3-3.	Densité cristalline.....	56
II-4.	Propriétés mécaniques	58
II-4-1.	Contrainte, déformation et loi de Hooke.....	59
II-4-2.	Matrice des constantes élastiques.....	61
II-4-3.	Constantes élastiques des composés CuX (X=Sc, Pd).....	63
II-4-4.	Anisotropie élastique.....	68
II-4-5.	Module de cisaillement des composés CuSc et CuPd.....	70
II-4-6.	Module de Young et coefficients de Poisson et de Pugh.....	73
II-4-7.	Critères de stabilité mécanique	78
II-4-8.	Microdureté des composés CuSc et CuPd	80
II-4-9.	Vitesses de propagation des ondes élastiques.....	81
II-4-9-1.	Vitesses des ondes élastiques selon certaines directions spécifiques.....	81
II-4-9-2.	Vitesses des ondes élastiques des agrégats polycristallins.....	85
II-4-10.	Température de Debye et température de fusion.....	87

II-5.	Conclusion	90
	Références II	92

Chapitre III

PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES

	Sommaire	99
III-1.	Introduction	100
III-2.	Propriétés thermodynamiques et modèle de Debye	100
III-2-1.	Volume de la maille	104
III-2-2.	Module de compressibilité isothermique	105
III-2-3.	Capacités calorifiques.....	107
III-2-4.	Coefficient de dilatation thermique.....	110
III-2-5.	Température de Debye.....	112
III-2-6.	Vitesses des ondes élastiques.....	114
III-2-7.	L'entropie.....	115
III-2-8.	Paramètre de Grüneisen.....	117
III-2-9	Module de compressibilité adiabatique.....	118
III-3.	Conclusion	119
	Références III	121
	Conclusion générale	123

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
II-1	<i>Constante de réseau (a_0), module de rigidité (B_0), la dérivée (B'_0) de CuSc et CuPd en comparaison avec les résultats expérimentaux [17], et les autres valeurs théoriques [18-20, 46, 47], ^aE-V; ^bP-V; ^cPBE-GGA; ^dWC-GGA; ^ePBEsol-GGA</i>	54
II-2	<i>Constantes élastiques C_{ij} et pression de Cauchy C_p (en GPa) de CuX (X=Sc, Pd), en comparaison avec les autres valeurs théoriques [18, 20, 46, 68]. ^aPBE-GGA; ^bWC-GGA; ^cPBEsol-GGA.</i>	65
II-3	<i>Modules de cisaillement (en GPa) des agrégats polycristallins de CuX (X=Sc, Pd) en comparaison avec les valeurs théoriques [52]. Données avec * sont calculées en utilisant les constantes élastiques C_{ij} rapportés par Jain et al. [18]. ^aPBE-GGA; ^bWC-GGA; ^cPBEsol-GGA.</i>	71
II-4	<i>Vitesses des ondes élastiques selon certaines directions spécifiques dans un solide cristallin cubique (^LOnde longitudinale, ^TOnde transversale) [42].</i>	82
II-5	<i>Vitesses de propagation des ondes élastiques (km/s) pour certaines orientations cristallographiques spécifiques du composé CuSc. ^LOnde longitudinale, ^TOnde transversale.</i>	84
II-6	<i>Vitesses de propagation des ondes élastiques (km/s) pour certaines orientations cristallographiques spécifiques du composé CuPd. ^LOnde longitudinale, ^TOnde transversale.</i>	84
II-7	<i>Vitesses des ondes élastiques V_L, V_T et V_m des composés CuSc et CuPd en comparaison avec les valeurs de Jain et al. [52]</i>	86
II-8	<i>Température de Debye (θ_D) des composés CuSc et CuPd en comparaison avec les valeurs de Jain et al. [52]</i>	89

Liste des figures

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
I-1	<i>Différentes étapes de la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham [37, 60, 61].</i>	27
I-2	<i>Illustration schématisée le potentiel (lignes continues) et le pseudo-potentiel (lignes discontinues) et leurs fonctions d'onde correspondantes [71].</i>	32
I-3	<i>Pseudo-potentiel à norme conservée (type Trouillier-Martins) et pseudo-fonction associée pour l'orbitale atomique 3p du silicium [24]</i>	34
I-4	<i>Application de la méthode de Vanderbilt pour un état 2p de l'oxygène : pour le potentiel ultra-soft, la charge intégrée n'est pas conservée [24].</i>	35
II-1	<i>Structure des composés CuX (X=Sc et Pd)</i>	48
II-2	<i>Évolution de E_{tot} en fonction du volume des composés CuSc et CuPd.</i>	53
II-3	<i>Variation de la pression en fonction du volume normalisé du CuSc et CuPd</i>	55
II-4	<i>Variation de la densité cristalline des composés CuSc et CuPd en fonction de la pression</i>	58
II-5	<i>Composantes normales et tangentielles d'un tenseur de contraintes [55-57].</i>	59
II-6	<i>Évolution des constantes élastiques C_{ij} et du module de rigidité B de CuSc et CuPd en fonction de la pression hydrostatique.</i>	66
II-7	<i>Variation du facteur d'anisotropie A de CuSc et CuPd en fonction de la pression.</i>	70
II-8	<i>Variation de G de CuSc et CuPd en fonction de la pression</i>	72
II-9	<i>Variation du module de Young E de CuSc et CuPd en fonction de la pression.</i>	74

II-10	<i>Variation du coefficient de Poisson ν de CuSc et CuPd en fonction de la pression.</i>	75
II-11	<i>Variation du coefficient de Pugh P_u de CuSc et CuPd en fonction de la pression.</i>	76
II-12	<i>Effet de la pression sur les critères de stabilité de Born des composés CuSc et CuPd.</i>	79
II-13	<i>Dépendance de la microdureté Vickers H_V des composés CuSc et CuPd en fonction de la pression</i>	81
II-14	<i>A) Indice de Miller des plans et directions ; B) Ondes longitudinales (à gauche) et transverses (à droite) ; C) Vitesses d'ondes élastiques suivant les directions [100], [110] et [111] pour les systèmes à symétrie cubique [81, 103].</i>	83
II-15	<i>Variation des vitesses des ondes élastiques longitudinale V_L, transversale V_T et moyenne V_m des composés CuSc et CuPd en fonction de la pression.</i>	86
II-16	<i>Structure cristalline des composés binaires dans la phase CsCl (B2).</i>	88
II-17	<i>Variations de la température de Debye θ_D des agrégats polycristallins des composés CuSc et CuPd en fonction de la pression.</i>	89
III- 1	<i>Variation du volume des composés CuSc et CuPd en fonction de la pression et de la température.</i>	105
III- 2	<i>Variation du module de compressibilité isothermique B_T de CuSc et CuPd en fonction de la pression et de la température.</i>	106
III- 3	<i>Variation de la capacité calorifique à volume constant C_V de CuSc et CuPd en fonction de la température et de la pression.</i>	108
III- 4	<i>Variation de C_P des composés CuSc et CuPd en fonction de la pression et de la température.</i>	109
III- 5	<i>Variation du coefficient de dilatation thermique volumique α de CuSc et</i>	112

CuPd en fonction de la pression et de la température.

- III- 6** *Variation de la température de Debye des composés CuSc et CuPd en fonction de la pression et de la température.* **113**
- III- 7** *Variation de la vitesse des ondes élastiques V_s en fonction de la pression et de la température pour les matériaux CuSc et CuPd.* **114**
- III- 8** *Variation de l'entropie S des composés CuSc et CuPd en fonction de la pression et de la température.* **116**
- III- 9** *Évolution du paramètre de Grüneisen des composés CuSc et CuPd en fonction de la pression et de la température.* **117**
- III-10** *Variation du module de compressibilité B_s des composés CuSc et CuPd en fonction de la pression et de la température.* **119**

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La physique des matériaux joue un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques. Elle a connu dans quelques dizaines d'années un éventuel avancement dans son côté théorique.

La nécessité de comprendre le comportement de la matière à l'échelle atomique devient une discipline majeure pour les chercheurs. La théorie quantique des solides, a pour objet l'étude de leurs propriétés physiques à partir de leurs constituants microscopiques. Il s'agit de décrire et de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure microscopique, et des interactions entre particules qui le composent.

L'implémentation de l'outil informatique pour le calcul, et la prédiction des propriétés des matériaux, a permis d'obtenir avec une grande rapidité les propriétés de nombreux solides (cristaux, couches minces, amorphes...). Il s'agit de réaliser un modèle imaginaire et d'explorer son comportement. Ce modèle est décrit sur un computer, et étudié par plusieurs voies de simulation qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou «des expériences virtuelles» qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et difficilement réalisable [1, 2].

L'outil informatique a permis de mieux comprendre l'organisation de la matière à l'échelle atomique d'un grand nombre de matériaux utilisés actuellement dans l'industrie, aussi bien que la création de nouveaux matériaux pour les nouvelles technologies [3].

Le passage de la théorie aux méthodes de simulation joue un rôle important dans la détermination des différentes propriétés physiques, mécaniques et thermodynamiques des matériaux. En effet, ces méthodes donnaient une nouvelle dimension à l'investigation scientifique de nombreux phénomènes physiques et chimiques. Parmi ces méthodes, les

approches *ab-initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des différentes propriétés des systèmes les plus complexes, parfois elles ont pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire [1, 4].

Plusieurs méthodes de calculs les plus utilisées actuellement reposent sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui a valu le prix de Nobel à W. Kohn en 1998. Cette méthode fut développée par Hohenberg, Kohn et Sham entre les années 1964 et 1965. Elle présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre, d'être prédictive sur l'ensemble des matériaux et enfin d'être utilisable sur des systèmes de très grandes tailles. La DFT a connu de nombreuses réussites dans le domaine de la prédiction des propriétés des matériaux tel que les propriétés structurales, magnétiques, électroniques, élastiques, et thermodynamiques [5].

La DFT a contribué alors dans l'apparition de nouveaux matériaux. En effet, la science des matériaux est une science très large. Elle repose sur certains facteurs qui présentent la relation entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent : (métaux, polymères, semiconducteurs, céramiques, composites, etc.). Elle est au cœur de grandes révolutions technologiques.

L'évolution de la technologie peut être remarquée dans le domaine électronique et électricité: (ordinateurs, lecteurs de CD et DVD...), aéronautique, énergies renouvelables (panneaux solaires...), dans les nanosciences et les nanotechnologies....

Les composés intermétalliques qui présentent une combinaison de deux ou plusieurs éléments métalliques ou semi métalliques, possèdent des propriétés particulières, telles qu'une résistance mécanique élevée, une haute température de fusion et une assez bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation. Des études intensives des propriétés physiques et mécaniques des intermétalliques ont conduits à de potentielles suggestions d'applications structurelles et non structurelles, Ceux-ci incluent les turbines à gaz à haute température, les matériaux résistants à la corrosion, les textures de traitement thermique, les matériaux magnétiques et les matériaux

destinés au stockage d'hydrogène [6, 7]. Les composés intermétalliques constituent aussi une nouvelle classe de matériaux de structure pour des applications très variées, dans l'industrie automobile, aéronautique, turbine à gaz... [2, 8].

Les métaux de transition comme le cuivre, ont un point de fusion très élevée, ce sont de bons conducteurs de chaleur et d'électricité [9]. Les composés à base de Sc sont de grand intérêt technologique en raison de leurs applications importantes dans la production de matériaux pour engins spatiaux et appareils électroniques [10]. Ces composés possèdent également de nombreuses autres propriétés attractives telles qu'une ductilité élevée, haute résistance à la traction et haute résistance à la rupture à température ambiante [11].

Notre but dans cette thèse, est l'étude des propriétés physiques et mécaniques des composés intermétalliques à base de cuivre. Ces composés sont des membres de la famille des métaux de transition nommée du bloc «d». Les composés intermétalliques de métaux de transition appartient au bloc «d» sont complexes en raison de leurs points de fusion et d'ébullition élevés. En industrie moderne, les matériaux durs jouent un rôle principal. Ils possèdent tant de propriétés structurales, électroniques, élastiques, thermiques et mécaniques prometteuses telles que : une grande résistance à la traction, bonne ductilité, haute résistance à la corrosion et stabilité thermique [12–15]. Le cuivre et ses alliages sont les plus polyvalents et ont d'innombrables applications surtout dans le domaine microélectronique en raison de leurs meilleures propriétés et coût moindre [16].

À partir des méthodes théoriques basées sur la DFT, nous avons contribué à la détermination des propriétés structurales, mécaniques et thermodynamiques des composés intermétalliques CuX (X= Sc, Pd). Ces méthodes peuvent prédire correctement l'état fondamental de la matière ainsi que son comportement sous des sollicitations extérieures (la température et la pression). Nous avons utilisé le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package). Ce programme

est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il utilise la technique de couplage des pseudo-potentiels- ondes planes (PP-OP) [17-20].

Le premier chapitre de cette thèse se consacre sur la recherche bibliographique concernant quelques approches théoriques. L'équation de Schrödinger et les différentes approximations. Par la suite nous présentons les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui regarde la densité électronique comme variable fondamentale et toutes les propriétés physiques. Nous avons aussi discuté l'interaction électron-électron par les deux approximations (LDA) et (GGA), et pour le traitement de l'interaction électron de cœur-électron de valence nous avons utilisé la théorie des Pseudo- Potentiels (PP).

Dans le deuxième chapitre nous avons présenté nos résultats des propriétés structurales et mécaniques des composés intermétalliques CuSc et CuPd dans la phase CsCl, cela à l'état fondamental et à différentes pressions. Nous avons fait une comparaison entre les deux composés d'une part, et avec les résultats d'autres travaux expérimentaux et théoriques d'une autre part.

Nous avons ensuite utilisé les constantes élastiques pour étudier la stabilité mécanique de la phase CsCl des deux composés intermétalliques qui nous intéressent.

Un deuxième programme utilisé dans ce travail est GIBBS 2. Ce programme est élaboré pour le calcul de la dépendance des propriétés thermodynamiques (l'enthalpie, la chaleur spécifique,...) des solides en pression et en température dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique [21-23].

Une multitude de propriétés thermodynamiques sont calculées et représentées dans le troisième chapitre. Les effets de la pression et de la température sont discutés et analysés en les comparant avec le comportement des autres matériaux.

Bien sûr, cette thèse sera terminée par une conclusion générale.

Références

- [1] Y. Benmalem, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem (2019).
- [2] A. Sari, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen (2015).
- [3] G. Rhodes, *Crystallography Made Crystal Clear*, 3rd Edition, Academic Press is an imprint of Elsevier (2006).
- [4] F. Bennar, Thèse de doctorat, Université de Sidi Bel-Abbès (2017).
- [5] T. Chihi, Thèse de doctorat, Université de Sétif (2012).
- [6] N. S. Stolo, C. T. Liu, S. C. Deevi, *Intermetallics* **8** (2000) 1313-1320.
- [7] B. Cantor, F. Dunne, I. Stone, *Metal and Ceramic Matrix Composites*, IOP Publishing (2004).
- [8] D. M. Dimiduk, P. L. Martin, Y. W. Kim, *Mater. Sci. & Eng. A*, **243** (1999) 281-288.
- [9] M. Halka, Ph. D., and Brian Nordstrom, Ed. D, *periodic table of the elements , Transition Metals*, Facts On File, Inc. New York (2011).
- [10] B. G. Korshunov, A. M. Renik, S. A. Semenov, *Scandium (Metallurgiya, Moscow)* (1987).
- [11] N. Arıkan, Ş. Uğur, *Comput. Mater. Sci.* **47** (2010) 668-671.
- [12] A. Ricca, C. W. Bauschlicher, *Chem. Phys.* **200** (1995) 337–345.
- [13] S. K. Pasha, M. Sundareswari, M. Rajagopalan, *Physica B* **348** (2004) 206–212.
- [14] S. S. Chouhan, P. Soni, G. Pagare, S.P. Sanyal, M. Rajagopalan, *Physica B* **406** (2011) 339–344.
- [15] K. A. Gschneidner Jr. M. Ji, C. Z. Wang, K. M. Ho, A. M. Russell, Y. Mudryk, A. T. Becker, J. L. Larson, *Acta Mater.* **57** (2009) 5876–5881.
- [16] C. J. Hang, C. Q. Wang, M. Mayer, Y. H. Tian, Y. Zhou, H. H. Wang, *Microelectron. Rel.* **48** (2008) 416–424.
- [17] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, *J. Phys. Condens. Matter* **14** (2002) 2717-2744.
- [18] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 7892-7895.

- [19] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. j. Probert, K. Refson, M. C. Payne, *Z. Kristallogr.* **220** (2005) 567-570.
- [20] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64** (1992) 1045-1097.
- [21] P. Debye, *Ann. Phys* **39** (1912) 789–803.
- [22] M. A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **158** (2004) 57-72.
- [23] M. A. Blanco, A. M. Pendás, E. Francisco, J. M. Recio, R. Franco, *J. Molec. Struct. Theochem.* **368** (1996) 245-255.

Chapitre I

Approches théoriques

APPROCHES THÉORIQUES

Sommaire

I-1.	Introduction	9
I-2.	Équations et principes fondateurs	10
I-2-1.	Équation de Schrödinger d'un solide cristallin.....	11
I-2-2.	Approximation de Born-Oppenheimer.....	13
I-2-3.	Approximations de Hartree, Hartree-Fock, et Hartree-Fock-Slater (approximations du champ auto-cohérent)	14
I-2-3-1.	Approximation de Hartree (des électrons libres)	14
I-2-3-2.	Approximation de Hartree-Fock (AHF)	16
I-2-3-3.	Approximation de Hartree-Fock-Slater.....	16
I-3.	Théorie de la fonctionnelle de la densité	17
I-3-1.	Introduction	17
I-3-2.	Formulation de Hohenberg et Kohn	18
I-3-3.	Formulation de Kohn-Sham	20
I-3-4.	Fonctionnelle d'échange-corrélation.....	22
I-3-4-1.	Approximation de la densité locale (LDA)	23
I-3-4-2.	Approximation du gradient généralisé (GGA)	25
I-3-5.	Auto-cohérence dans les calculs de la DFT.....	26
I-3-6.	Théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité.....	28
I-4.	Méthode des pseudo-potentiels	29
I-4-1.	Introduction	29
I-4-2.	Approximation du cœur gelé (frozen core approximation).....	30
I-4-3.	Approximation des pseudo-potentiels.....	31
I-4-3-1.	Pseudo-potentiel a norme conservée.....	32
I-4-3-2.	Pseudo-potentiel ultrasoft.....	34
I-5.	Périodicité de la structure cristalline	36
I-5-1.	Théorème de Bloch.....	36
I-5-2.	Échantillonnage de la première zone de Brillouin	37
I-5-3.	Énergie de coupure.....	38
I-6.	Conclusion	39
	Références I	41

I-1. Introduction

La physique de la matière condensée et les sciences des matériaux sont intimement liées à la compréhension et à l'exploitation des systèmes d'électrons et de noyaux en interaction. Le comportement des électrons en particulier gouvernent la plupart des propriétés des matériaux. Cela est juste pour un seul ou un ensemble d'atomes, puisque la mécanique quantique peut décrire et expliquer les liaisons chimiques des matériaux condensés. Contrairement aux lois de la mécanique classique qui ne permettraient pas de décrire clairement le comportement de ces petites particules (électrons, noyaux...). Donc, c'est la mécanique quantique qui fournit le cadre idéal à cette étude, elle 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.

La résolution des problèmes quantiques des systèmes physiques de différentes natures est réalisée sur la base d'une application des concepts de la mécanique quantique et d'un certain nombre d'approximations simplificatrices de manière à permettre une description microscopiques des propriétés et des phénomènes de l'état fondamental des systèmes physiques. Le formalisme mathématique utilise plusieurs approximations afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique [1,2].

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [3] est l'une des méthodes quantiques les plus couramment employées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la prédiction des propriétés des matériaux telles que les propriétés structurales, élastiques, thermodynamiques ...etc. Pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience.

Les méthodes *ab-initio* qui reposent sur la DFT permettent de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative et de traiter des systèmes de taille importante. Elles sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des différentes propriétés des systèmes les plus complexes. On va suivre le cours historique du développement de ces approximations en bref, par le traitement quantique non relativiste d'un système composé de plusieurs particules, en passant par les grandes familles de calculs quantiques jusqu'à l'aboutissement de la DFT. Ceci constitue le sujet de ce chapitre, où l'on va exposer les différentes méthodes appliquées dans le cadre de la DFT pour traiter un milieu solide.

Toutes les équations sont écrites en unités atomiques, c'est-à-dire avec $\hbar = m_e = e^2/4\pi\epsilon_0 = 1$, \hbar : Constante de Planck réduite (appelée aussi constante de Dirac), m_e représente la masse de l'électron et e la charge élémentaire, ϵ_0 la permittivité du vide [4].

I-2. Équations et principes fondateurs

La première exploitation des calculs *ab-initio*, est faite en 1985, par Car et Parrinello [5]. Depuis, cette méthode a porté de très beaux fruits et essaimé dans de nombreuses directions de la recherche et la prédiction des différentes propriétés des matériaux, surtout avec la disponibilité d'ordinateurs de plus en plus puissants grâce aux avancées technologiques dans le domaine de la micro-informatique.

Les méthodes de calcul et les simulations quantiques permettent d'explorer les différentes propriétés de la matière sans connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés. Il est ainsi possible de calculer *ab-initio* avec des précisions croissantes et pour des systèmes de plus en plus larges des grandeurs aussi diverses que les propriétés structurales, mécaniques et thermodynamiques. L'absence de paramètres empiriques permet de plus à ces approches d'explorer la matière dans des conditions extrêmes inaccessibles à l'expérience. Leur caractère prédictif autorise finalement les simulations quantiques à proposer de nouveaux matériaux, dans l'attente d'une hypothétique synthèse expérimentale [6].

Les calculs *ab-initio* ou du premier principe, cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser des variables ajustables [7]. La base de tous les calculs repose sur la solution de l'équation de Schrödinger que nous allons la détailler dans la section suivante.

I-2-1. Équation de Schrödinger d'un solide cristallin

L'étude quantique d'un système soumis à un potentiel indépendant du temps est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, associée à l'ensemble des particules qui constituent le solide. A ce stade, il est intéressant de passer par la définition suivante [8]:

« Toute particule, ou plus généralement tout système quantique, est complètement défini à l'instant t par une fonction complexe ψ appelée fonction d'onde. Toutes les informations accessibles concernant le système à l'instant t se déduisent de la connaissance de ψ à cet instant ». Pour un système composé de N_e électrons de coordonnées \vec{r}_i et de masse m_e et charge e , et N_N noyaux de coordonnées \vec{R}_N et de nombre atomique Z_N et de masse M_N , la fonction d'onde dépend de la position \vec{R}_i des N noyaux et de la position \vec{r}_i des électrons :

$$\psi = \psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \quad (\text{I} - 1)$$

Cette dernière pourra-être obtenue par la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Cette équation peut être écrite comme suit [9-12] :

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

Où : H représente l'Hamiltonien du système, E est l'énergie totale du système et $\psi(\vec{R}, \vec{r})$ sa fonction d'onde, qui dépend des coordonnées des noyaux \vec{R} et des électrons \vec{r} , et contient toute l'information du système.

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

$$H = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\nabla_N^2}{2M_N} + \sum_{N, N' > N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} + \sum_{i, j > i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} \quad (I-3)$$

Où : M_N représente la masse du noyau, Z_N et $Z_{N'}$, sont les charges des noyaux N et N' , 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:

$$(T_e + T_z + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N})\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots) \quad (I-4)$$

Avec :

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 : \text{est l'énergie cinétique des électrons,}$$

$$T_N = -\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\nabla_N^2}{M_N} : \text{est l'énergie cinétique de noyaux,}$$

$$V_{e-e} = \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{est l'énergie d'interaction des électrons deux par deux,}$$

$$V_{N-N} = \sum_{N \neq N'} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} : \text{est l'énergie d'interaction des noyaux deux par deux,}$$

$$V_{e-N} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} : \text{est l'énergie d'interaction noyaux-électrons,}$$

Toutes les propriétés observables du système électrons-noyaux sont contenues dans l'équation

(I-3). Il suffit donc de la résoudre pour avoir accès aux états du système et à ses propriétés physiques et chimiques. Mais, il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système à plusieurs corps. Ce qui reste impossible à résoudre par des méthodes analytiques, même dans les cas d'interactions d'un nombre de particules peu élevé. Il faut envisager différentes approximations pour contourner ce problème et réduire le nombre de degré de liberté.

I-2-2. Approximation de Born-Oppenheimer

La complexité du problème décrit par l'Hamiltonien impose qu'aucune particule ne bouge indépendamment des autres : le terme de (corrélation) traduit cette inter-dépendance. Pour simplifier le problème, on procède d'abord à l'approximation de Born-Oppenheimer [13] dite aussi approximation adiabatique. Cette approximation est basée sur la séparation des mouvements électroniques et nucléaires. En effet, les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons (environ 1800 fois). Ainsi ils se déplacent beaucoup plus lentement. L'énergie cinétique des noyaux devient négligeable devant celle des électrons et la répulsion entre noyaux devient une simple constante pour une géométrie donnée. On peut théoriquement, en première approximation, étudier séparément le mouvement des électrons et celui des noyaux, c'est-à-dire, résoudre deux équations de type Schrödinger; l'une pour la partie nucléaire et l'autre pour la partie électronique [11, 14, 15].

$$H = H_{el} + V_{N-N} \quad (I - 5)$$

$$H_{el} = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \quad (I - 6)$$

H_{el} : est l'Hamiltonien électronique.

Avec

T_e : L'énergie cinétique des électrons.

V_{e-e} : L'énergie de répulsion entre des électrons.

V_{e-z} : L'énergie d'attraction noyaux- électrons.

La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born-Oppenheimer, peut s'écrire sous forme d'un produit de deux fonctions d'onde, électronique et nucléaire :

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_e(\vec{r})\psi_z(\vec{R}) \quad (\text{I} - 7)$$

et l'Hamiltonien s'écrit d'une façon plus simple :

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

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

Cette approximation réduit d'une façon significative le degré de complexité, mais la principale difficulté pour résoudre cette équation est liée au terme bi-électronique, c'est pourquoi on a recours à des approximations supplémentaires, parmi c'elle de Hartree [16].

I-2-3. Approximations de Hartree, Hartree-Fock, et Hartree-Fock- Slater (approximations du champ auto-cohérent)

I-2-3-1. Approximation de Hartree (des électrons libres)

La résolution de l'équation (I-8) est impossible du fait qu'un grand nombre de particules est mis en jeu, à cause du terme d'interaction électron-électron. Le traitement consiste à réduire le problème de N_e corps à celui d'une seule particule. Douglas Hartree (1927) [16, 17] proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Pour cela, l'idée de base de cette approximation considère une collection de N_e électrons dont les mouvements sont indépendants les uns des autres. La fonction d'onde électronique qui permet de résoudre ce Hamiltonien est constituée d'un produit de fonctions mono-électronique. Elle est appelée produit de Hartree (HP) [16] :

$$\psi^{HP}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \prod_{i=1}^{N_e} \psi_i(\vec{r}_i) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2), \dots, \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (\text{I} - 9)$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et des états de spin. L'équation de Schrödinger à une particule, s'écrit sous la forme :

$$h_i \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I} - 10)$$

D'une manière plus développée :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ (i \neq j)}}^{N_e} \int \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I} - 11)$$

$V_{ext}(\vec{r})$: représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et électrons-noyaux dans le système, et $V_i(\vec{r}) = \int \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$: est le potentiel de Hartree pour le $i^{\text{ème}}$ électron qui remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons avec tous les autres électrons. La densité d'électrons $\rho_i(\vec{r})$ est donnée par **[1, 3, 18]** :

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{I} - 12)$$

Très souvent on suppose cette densité égale à la densité électronique totale $\rho(\vec{r})$. Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique **[6]**. Elle a quatre conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
- Chaque électron ressent sa propre charge.
- Le principe de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette dernière conséquence étant plus grave. Une autre approximation (Hartree- Fock) **[19]** prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

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

Le principe d'antisymétrie de Pauli [20, 21] impose que la fonction d'onde doit-être antisymétrique à l'échange de deux électrons :

$$\psi^{HP}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = -\psi^{HP}(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{I} - 13)$$

Principe qui provient de la condition d'indiscernabilité des électrons. Ce principe impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique.

La généralisation de la méthode de Hartree Fock est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater [21-24]; il est défini comme un déterminant d'ordre N_e formé sur N_e spin-orbitales distinctes qui sont des fonctions mono-électroniques des variables d'espace et de spin. Ce théorème permet d'exprimer les fonctions d'ondes poly-électroniques en termes de combinaison linéaire de déterminant de Slater [25], c-à-d le déterminant comprend les fonctions d'onde mono-électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree. On écrit le déterminant de Slater comme suit [1, 26]:

$$\psi_e(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{N_e}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_{N_e}(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{I} - 14)$$

Où: $\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$ est le facteur de normalisation, et $\vec{\sigma}_i$ représente le spin (moment magnétique).

I-2-3-3. Approximation de Hartree-Fock-Slater

En 1951, Slater [27] 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 [28]:

$$V_{ex}(\rho(\vec{r})) = \frac{3}{2} \alpha \left[-2 \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (\text{I} - 15)$$

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.

Pour la plupart des métaux, les valeurs de α donnant des résultats compatibles avec les mesures expérimentales sont comprises dans l'intervalle $[2/3, 1]$.

Le potentiel d'échange peut s'écrire sous une autre forme [29] :

$$V_{ex}(\vec{r}) = -6 \alpha \left(\frac{3}{4\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I} - 16)$$

On peut souligner de la méthode de Slater 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.

Cette approximation a été utilisée presque universellement dans les calculs de structure de bandes et sa validité a été vérifiée pour les états atomiques [30, 31].

On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant ψ comme une somme de déterminants de Slater. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

I-3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I-3-1. Introduction

Dans toutes les méthodes *ab-initio* décrivant un système à N_e électrons, on recherche une approximation de la fonction d'onde exacte qui contient toutes les informations accessibles du

système. Toutefois ces calculs sont très coûteux en temps et en mémoire, notamment lorsqu'on souhaite étudier des systèmes relativement grands. Par conséquent, il est légitime d'essayer de développer des théories moins coûteuses même en risque de perdre une partie de l'information. La théorie de la densité fonctionnelle a pour objet de décrire un système en considérant la densité $\rho(\vec{r})$ comme une variable de base.

Historiquement, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a comme origine les travaux de Thomas et Fermi. À la fin des années 1920, Llewellyn Thomas [32] et Enrico Fermi [33], ont développé un modèle physique postule que toutes les propriétés électroniques d'un système peut être déduite à partir de sa densité électronique. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham [3, 34] pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle [35]. Ils ont prouvé que les propriétés de l'état fondamental sont définies de façon univoque par la densité électronique.

La DFT est devenue un fil des dernières décennies. Cet outil est actuellement utiliser 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. 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 électronique à l'état fondamental. Seulement, la théorie ne nous donne pas la forme de cette fonctionnelle et en pratique nous devons avoir recours à d'autres approximations [36].

I-3-2. Formulation de Hohenberg et Kohn

La DFT est basée sur l'idée de remplacer la fonction d'onde $\psi(\vec{r})$ par celle de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Donc, elle permet de déterminer, à l'aide de la seule connaissance $\rho(\vec{r})$ 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 [11].

Le premier théorème montre la relation bijective entre la densité électronique $\rho(\vec{r})$ et le potentiel extérieur (créé par les noyaux) $V_{ext}(\vec{r})$, permettant de représenter le second comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la première [3]. Le potentiel extérieur est en effet déterminé, à une constante près, par $\rho(\vec{r})$. Puisque $\rho(\vec{r})$ fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique $\rho(\vec{r})$ 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 [36-38]:

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I} - 17)$$

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 [37]. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit [37]:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_e[\rho(\vec{r})] + V_{ez}[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I} - 18)$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_e[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I} - 19)$$

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 $T_e[\rho(\vec{r})]$ et l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons $V_e[\rho(\vec{r})]$ [37]. Cette dernière comprend l'énergie de Hartree $E_{Hartree}[\rho(\vec{r})]$ (la répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ [39].

Le deuxième postulat [3], nous pouvons énoncer de la façon suivante : l'énergie $[\rho_{test}]$, associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires $\rho_{test}(\vec{r}) \geq 0$ et $\int \rho_{test}(\vec{r}) d\vec{r} = N_e$ et associée à un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$, est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental $E[\rho_0]$.

Il s'ensuit que Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$

$$\left[\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (I - 20)$$

La fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$

I-3-3. Formulation de Kohn-Sham

L'approche de Kohn et Sham (KS) [34] a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes. L'approche de Kohn - Sham suppose que la densité électronique à l'état fondamental du système réel est égale à celui d'un autre système fictif de particules sans interactions [7]. Comme l'Hamiltonien du nouveau système est séparable, on obtient une équation de Schrödinger pour chacune des particules, ce qui constitue un problème soluble en pratique. Une révolution à ce stade a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes. Kohn et Sham (KS) [34] 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, 7] :

$$E_{KS}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{ext}[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (I - 21)$$

Alors :

$$E_{KS}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \underbrace{\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'}_{E_H} + \underbrace{\int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}}_{E_{ext}} + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (I - 22)$$

Où les quatre termes du membre de droite de l'équation (I-22) signifient respectivement :

L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons non-interagissant, noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système réel, E_H est l'énergie de répulsion électrostatique électrons-électrons, E_{ext} est l'énergie d'interaction avec le potentiel extérieur, et E_{XC} est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction interélectronique appelée énergie d'échange-corrélation.

Dans la formulation de Kohn-Sham, tous les termes de l'énergie, et leur potentiel associé, peuvent être évalués, la connaissance du vrai potentiel d'échange et corrélation reste un challenge à relever. Ce terme $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ n'est pas connu exactement même s'il apparaît comme un terme correctif [1].

Pour un gaz de N_e électrons représenté par N_e particules fictives, les fonctions d'ondes $\psi_i(\vec{r})$ sont solutions des équations de Kohn-Sham [7] :

$$\forall i \in [1, N_e]: [T_e(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r})]\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (I - 23)$$

$T_e(\vec{r})$: Opérateur d'énergie cinétique des particules fictives sans interaction, et ε_i l'énergie de l'état $\psi_i(\vec{r})$.

Les particules fictives subissent un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$, somme de trois potentiels :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (I - 24)$$

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

I-3-4. Fonctionnelle d'échange-corrélation

On a vu précédemment que tous les termes de l'énergie et leur potentiel associé peuvent être évalués, sauf celui d'échange et de corrélation qui présente la principale difficulté dont nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou des orbitales. E_{xc} peut-être écrite sous la forme [40] :

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), (\vec{r})]\rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (I - 25)$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), (\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron au point (\vec{r}) , elle dépend de $\rho(\vec{r})$ dans le voisinage de (\vec{r}) . Il faut alors avoir recours à une approximation pour qu'elle doive être applicable pour différents systèmes.

Trois catégories d'effets résultent des interactions entre les électrons [39] :

1. L'effet d'échange, encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron.

L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

2. La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $1/|\vec{r} - \vec{r}'|$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

3. Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de 'self- interaction', qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

En plus de tout cela, une correction du terme d'énergie cinétique est prise en charge par l'approche de Kohn-Sham. Ainsi, le calcul d'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations qui sont toujours d'actualité. Nous présentons ici les deux fonctionnels standards la LDA et la GGA. Historiquement, c'est l'approximation de la densité locale LDA (pour Local Density Approximation en anglais) qui apporte les premiers résultats concluants. Dans le but d'accroître la description du potentiel, de nouvelles fonctionnelles sont apparues qui, en plus de la densité locale, incorporent le gradient de la densité. Ce sont les fonctionnelles GGA (Gradient Generalized Approximation en anglais).

I-3-4-1. Approximation de la densité locale (LDA)

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 de corrélation. Elle consiste à diviser l'espace en éléments de volumes infinitésimaux dans lesquels la densité est considérée comme constante. 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) [41].

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 (\vec{r}), dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point (\vec{r}). L'interaction répulsive entre les électrons du métal crée autour de chacun d'eux un trou de corrélation dans la distribution de charge électronique. L'électron et son trou forment une quasi-particule indépendante qui peut être traitée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [28]. Kohn et Sham ont considéré que la densité varie lentement dans l'espace, alors ils ont exprimé le potentiel d'échange et de corrélation à l'aide de l'énergie d'échange et de corrélation donnée

par : $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho(\vec{r})}$. L'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est écrite avec l'approximation de la densité locale (LDA) sous la forme [42] :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (I - 26)$$

Où :

$\varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron pour un système d'électron uniforme. La densité d'énergie ε_{XC} est généralement calculée par la méthode de Monte Carlo quantique [43].

Cette énergie peut être séparée comme la somme des contributions d'échange ε_X et de corrélation ε_C .

$$\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_X(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_C(\rho(\vec{r})) \quad (I - 27)$$

De nombreuses paramétrisations de la fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par Hedin-Lundqvist [44], Wigner [45], Vosko-Wilk-Nussair (VWN) [46], Perdew-Zunger [47], et à l'aide des calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (VQMC) de Ceperley et Alder [43, 48].

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, 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, 10] :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho \downarrow(\vec{r}), \rho \uparrow(\vec{r})] d\vec{r} \quad (I - 28)$$

$\rho = \rho \downarrow + \rho \uparrow$, 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 $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ ont été paramétrées à partir des calculs Monte-Carlo quantiques 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 [10].

I-3-4-2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité au point \vec{r} , alors que dans un système réel, la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de $\rho(\vec{r})$. 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 du gradient généralisé (GGA) [48, 49]. Dans cette approximation, la fonctionnelle d'échange-corrélation peut s'écrire comme suit:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (I - 29)$$

Une autre forme Dans cette approximation, l'expression d' E_{XC} s'écrit en fonction de la densité électronique et son gradient sera sous la forme suivante [50] :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f_{XC}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (I - 30)$$

Où : $f_{XC}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$: est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité.

Les GGA regroupent un grand nombre de fonctionnelles différentes. Pour avoir une idée générale des performances des fonctionnelles, deux critères ont été retenus : la prédiction sur les énergies d'atomisation pour les propriétés énergétiques et la prédiction sur les longueurs des liaisons pour la géométrie. Parmi les plus connues, on retiendra celle de Perdew qui propose sa fonctionnelle PW86 [51] significativement plus performante que LDA sans paramètre empirique. Becke propose parallèlement sa fonctionnelle B86 [52] puis B88 [53] qui, cette fois ci, sont basées sur des paramètres empiriques.

L'approximation PW91 introduite par Perdew-Wang [43, 54, 55] corrige à la fois l'échange et la corrélation et a montré ses performances pour les atomes, les molécules et les surfaces [18]. Elle permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à équilibre et les modules de compression.

De nombreuses autres expressions pour les fonctionnelles GGA existent dans la littérature [56– 59]. Parmi les plus utilisées on citera l'approximation de Perdew, Burke et Ernzerhof qu'on note généralement PBE [49, 57].

I-3-5. Auto-cohérence 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-26) pour l'approximation de la densité locale, et l'équation (I-29) pour l'approximation du 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 [37, 60]:

$$\rho_{\text{entrée}}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{\text{entrée}}^i + \alpha\rho_{\text{sortie}}^i \quad (\text{I} - 31)$$

Où : α est le paramètre de mixage qui assure la convergence des itérations. Ainsi Plusieurs techniques de calcul ont été mises en évidence, parmi lesquelles celle de Broyden (1965) [56] qui s'effectue selon le diagramme schématisé sur la figure I-1.

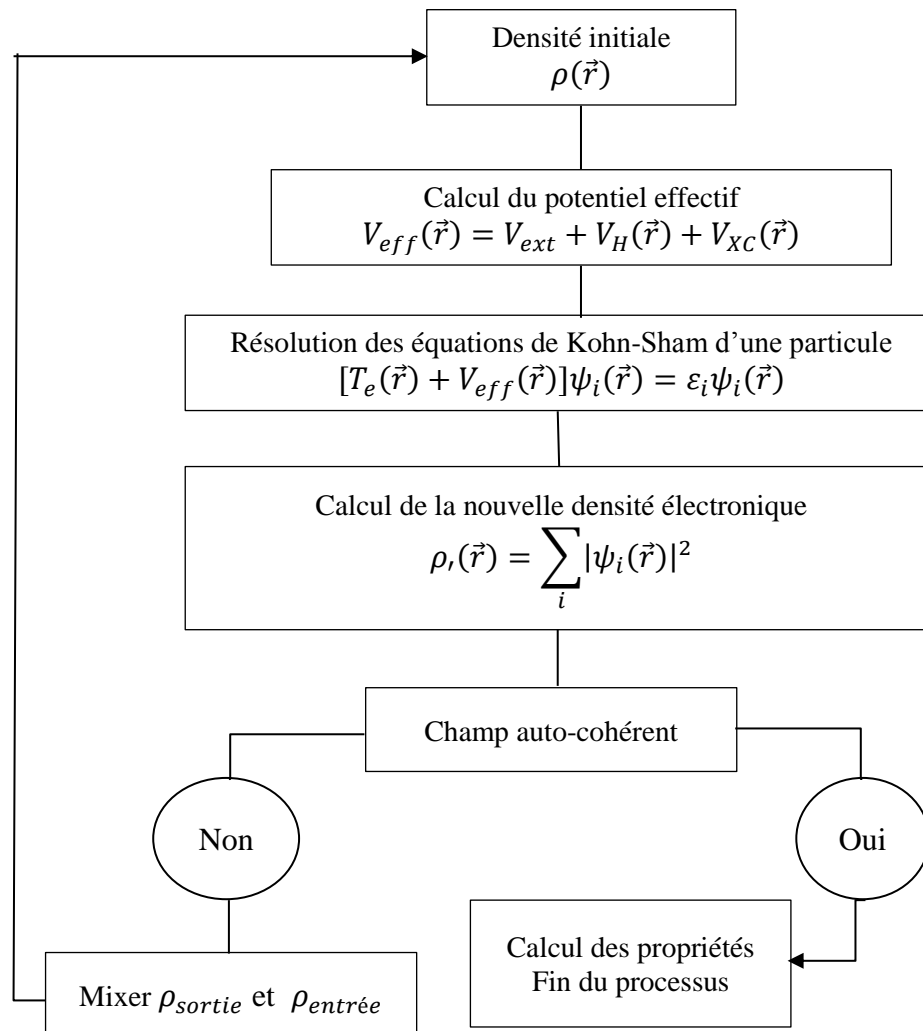


Figure I-1 : Différentes étapes de la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham. [37, 60, 61].

Ce processus commence par une superposition des densités de charge atomiques pour construire la densité de charge cristalline initiale $\rho_{entrée}(\vec{r})$ utilisée dans le calcul du potentiel $V(\vec{r})$ 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-31) et on répète le processus jusqu'à la convergence [60].

I-3-6. Théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité

La théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [58, 59, 62, 63] 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 semi-conducteurs 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 [60].

La DFPT est disponible actuellement sur le code ABINIT [57]. 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 [58, 59] 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 [64]. 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 [60, 64].

I-4. Méthode des pseudo-potentiels

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 [11, 60]. Le problème qui se pose est les calculs deviennent de plus en plus coûteux en temps au fur et à mesure que la taille des atomes augmente, à cause d'une part, de l'augmentation du nombre d'électrons, et d'autre part, du caractère localisé de certaines orbitales, comme par exemple les orbitales d. Dans ce cadre, certains éléments du tableau périodiques vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autre, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calculs extrêmement puissants [65].

La méthode de pseudo-potentiels fût introduite par Fermi en 1934 pour étudier les états atomiques des couches minces. Dans l'année suivante, Hellman proposa que cette méthode puisse être utilisée pour obtenir les niveaux énergétiques des atomes des métaux alcalins. Cependant, c'est à partir de 1950 que son utilisation fut généralisée et ceci grâce à Phillips et Kleinman en 1959 qui se sont basés sur la méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW). Et comme, la majeure partie des propriétés physiques et chimiques d'un atome sont dues aux recouvrements des fonctions d'onde des électrons de valence, contrairement aux électrons du cœur. Ces électrons sont décrits par des fonctions d'ondes ayant de grandes variations d'amplitude, nécessitant un grand nombre d'ondes planes et donc des ressources informatiques importantes. De ce fait on va considérer que les électrons de cœur restent dans leur état fondamental, comme dans l'atome isolé. La méthode du pseudo-potentiel est une approximation qui permet de remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les

effets des électrons de cœur, fortement liés, par un potentiel effectif interagissant seulement avec les électrons de valence. L'utilisation d'un pseudo-potentiel correspond alors, à une volonté de simplifier et donc d'accélérer les calculs DFT.

Le schéma qui sert à générer un pseudo-potentiel n'est pas unique ce qui explique le développement de plusieurs classes de pseudo-potentiels.

I-4-2. Approximation du cœur gelé (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, fortement liés au noyau. Ces électrons ne sont que peu affectés par les modifications de l'environnement atomique, et sont donc équivalents à ceux dans l'atome isolé.

En 1940 [66], Herring a montré que le cœur n'a aucun effet sur les électrons de valence. Il déduit ensuite que l'énergie totale de l'électron dans le cœur était presque nulle d'une part et, d'autre part, la taille du cœur avait peu d'influence sur l'énergie des électrons de valence. Cette considération permet alors de regrouper l'ensemble des électrons du cœur avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation du cœur gelé (Frozen core approximation) [67].

En terme de densité, cela revient à supposer que [24] :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\text{cœur}}^{\text{atomique}}(\vec{r}) + \rho_{\text{solide}}^{\text{valence}}(\vec{r}) \quad (\text{I} - 32)$$

Avec l'utilisation de 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 du cœur. Ainsi tous les systèmes peuvent être traités sur un même pied d'égalité, quel que soit le nombre d'électrons des espèces en présence [68].

I-4-3. Approximation des pseudo-potentiels

L'emploi du pseudo-potentiel dans le formalisme de la DFT a prouvé un succès considérable ces dernières années, dans les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamental du solide. Cette approximation permet de développer les fonctions d'onde de valence sur un nombre réduit d'ondes planes, et par conséquent une réduction dans les calculs numériques. Le principe consiste à remplacer le potentiel ionique V_{ez} par un pseudo-potentiel V_{ps} qui agit sur un ensemble de pseudo-fonctions d'ondes ψ_{ps} en lieu et place des vraies fonctions d'ondes $\psi(\vec{r})$ (voir Fig. I-2), et ayant les mêmes états propres dans l'équation de Schrodinger atomique [69]. Cette idée s'est développée depuis la fin des années 1950 par les travaux de Phillips, Kleinman et Antoncik [24, 70].

Au-delà de la région de cœur, le pseudo-potentiel se réduit au potentiel ionique de façon à ce que la pseudo-fonction d'onde soit égale à la vraie fonction d'onde, ce qui se traduit par la condition [24]:

$$\begin{aligned} V_{ps}(\vec{r}) &= V_{ez}(\vec{r}) \\ \psi_{ps}(\vec{r}) &= \psi(\vec{r}) \quad \text{pour } \|\vec{r}\| > r_c \end{aligned} \quad (\text{I} - 33)$$

Le rayon r_c est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudo-potentiel seront lisses [69].

Les pseudo-potentiels sont séparés en deux catégories selon la base utilisée pour développer les pseudo-fonctions d'ondes. Les pseudo-potentiels satisfont diverses propriétés [60, 64]:

- i. Le pseudo-potentiel est additif (le potentiel total est la somme des pseudo-potentiels de tous les atomes).
- ii. Le pseudo-potentiel 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 pseudo-potential est plus efficace par réduction du nombre d'ondes planes nécessaires à la description des fonctions d'ondes.

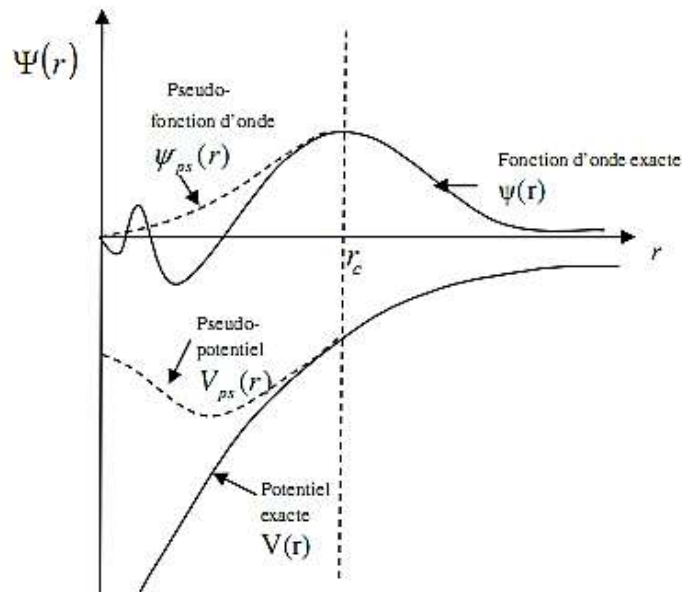


Figure I-2: Illustration schématisant le potentiel (lignes continues) et le pseudo-potential (lignes discontinues) et leurs fonctions d'onde correspondantes [71].

Il existe différents pseudo-potential, 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*).

I-4-3-1. Pseudo-potential à norme conservée

L'extraction du pseudo-potential à norme conservée à partir des calculs atomiques est établie par Hamann et al. [71], Bachelet et al. [72] et Hamann [73]. Les différents calculs de ces derniers chercheurs permettent de déterminer et de tabuler les pseudo-potentials de tous les éléments du tableau périodique [60]. Ce type de pseudo-potential 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) [60, 64]:

$$\varphi_{n,l,m}(r, \theta, \xi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \xi) \quad (\text{I} - 34)$$

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 pseudo-potentiels à norme conservée, les conditions suivantes sont satisfaites [1, 11, 60]:

1. Les valeurs propres des pseudo-fonctions d'ondes radiales et réelles sont égales.
2. Les fonctions d'ondes réelles et les pseudo-fonctions d'ondes sont identiques au-delà du rayon de coupure.
3. À l'intérieur du rayon de coupure \vec{r}_c , la pseudo-fonction 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 pseudo-potentiel varie d'une façon continue (les dérivées premières et secondes de la pseudo-fonction d'onde et de la fonction d'onde réelle sont égales pour \vec{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 pseudo-fonctions d'ondes et les fonctions d'ondes réelles pour chaque état de valence).

La figure I-3 illustre le tracé d'une pseudo-fonction d'onde, par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacts [67].

Avec le concept de conservation de la norme, la pseudo-fonction d'onde est construite de telle sorte qu'elle soit égale à la fonction d'onde et le pseudo-potentiel est construit de telle sorte qu'il soit égal au potentiel à l'extérieur du rayon \vec{r}_c autour de l'atome. À l'intérieur de \vec{r}_c la

pseudo-fonction et la fonction d'onde de valence sont différentes mais leurs normes sont conditionnées pour être identiques.

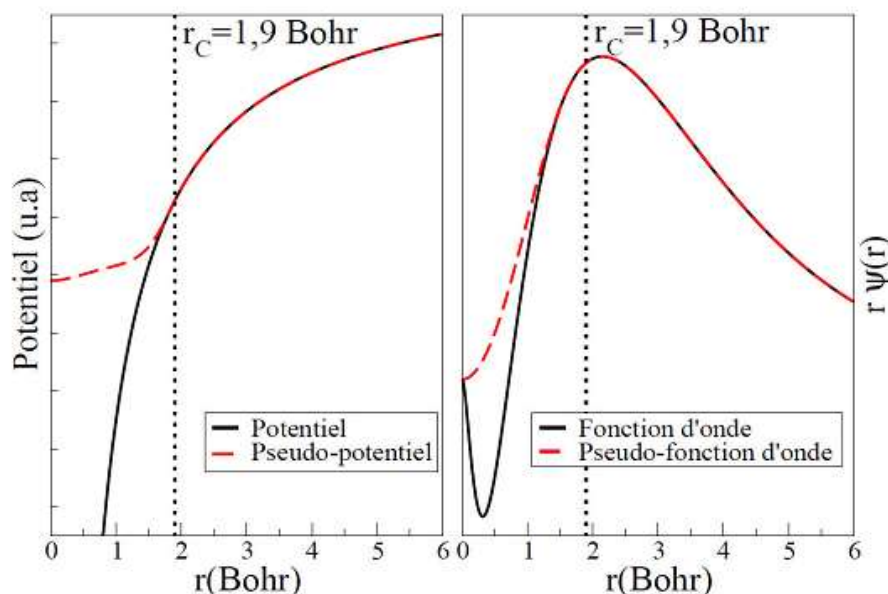


Figure I-3 : Pseudo-potential à norme conservée (type Trouillier-Martins) et pseudo-fonction associée pour l'orbitale atomique 3p du silicium [24]

Vu qu'on cherche toujours à minimiser au plus le temps de calcul, on utilise des potentiels les moins durs possibles c'est à dire nécessitant le moins d'ondes planes pour assurer une convergence. Les potentiels à norme conservée obéissent au mieux à cette exigence.

I-4-3-2. Pseudo-potential Ultrasoft

On vient de voir que les pseudo-potentiels à norme conservée sont bien transférables, mais ceci est souvent au prix d'une énergie de coupure E_c et donc d'un temps de calcul assez élevé. En effet, une énergie de coupure très élevée est nécessaire pour décrire les orbitales liantes ayant une partie importante de leur poids dans la région de cœur: dans le cadre des pseudo-potentiels à norme conservée, on ne peut pas donc diminuer l'énergie de coupure sans perdre cette information. On parle alors de pseudo-potential dur. Pour les systèmes composés de différents éléments, il suffit qu'un seul soit dur pour qu'on soit obligé d'utiliser une énergie de coupure élevée.

Une autre classe de pseudo-potentiels dits « *ultrasoft* » développés par Vanderbilt en 1990 [74, 75] ne respectent pas la conservation de la norme. Le pseudo-potentiel introduit par Vanderbilt, 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 pseudo-potentiel, les pseudo-fonctions d'ondes sont arbitrairement lisses dans la région du cœur d'où la qualification *ultrasoft* (Fig. I-4). Le pseudo-potentiel *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 pseudo-potentiels à norme conservée en augmentant la densité électronique autour des atomes, afin de récupérer la partie manquante [1, 60].

Cette approche est largement utilisée dans les calculs *ab-initio*, plus particulièrement pour les métaux de transition. Le grand avantage des pseudo-potentiels *ultrasoft* est leur convergence extrêmement rapide en fonction de l'énergie de coupure. Le temps de calcul et la mémoire nécessaire pour effectuer un calcul sont extrêmement réduits [24].

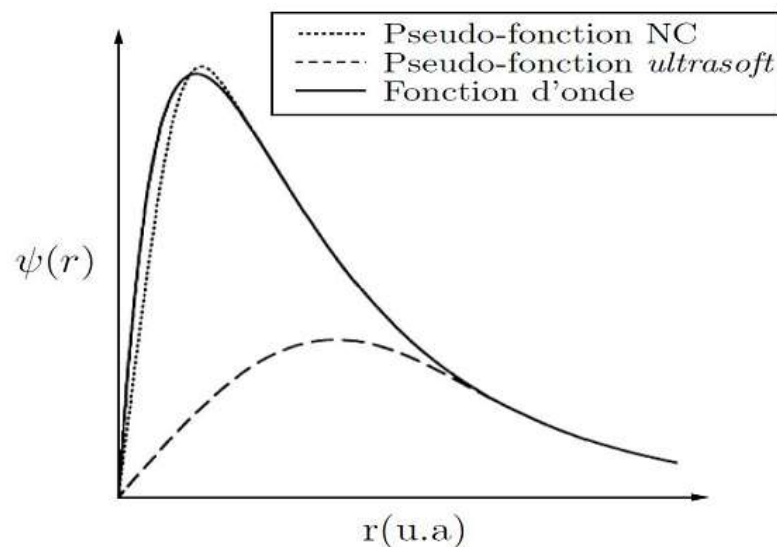


Figure I-4 : Application de la méthode de Vanderbilt pour un état 2p de l'oxygène : pour le potentiel ultra-soft, la charge intégrée n'est pas conservée [24].

I-5. Périodicité de la structure cristalline

I-5-1. Théorème de Bloch

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 une des caractéristiques fondamentales d'un cristal est la symétrie de translation. Dans un cristal les ions sont arrangés de telle façon que la structure cristalline se répète périodiquement et de façon infinie dans l'espace. Cette dernière entraîne des simplifications importantes [39, 76]. En raison de la périodicité de la structure cristalline de plusieurs solides, le potentiel $V_{ext}(\vec{r})$, la densité électronique $\rho(\vec{r})$ et la fonction d'onde $\psi(\vec{r})$ sont périodiques:

$$V_{ext}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{I} - 35 \text{ a})$$

$$\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{I} - 35 \text{ b})$$

$$\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{I} - 35 \text{ c})$$

Basé sur cette caractéristique de la périodicité du réseau cristallin, Bloch [76, 77] 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 [11, 49, 64].

Avec :

$$\psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad (\text{I} - 36)$$

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{I} - 37)$$

Où : \vec{k} est le 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 [77] :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i\vec{G}} \exp(i\vec{G}\vec{r}) \quad (\text{I} - 38)$$

Où : \vec{G} est vecteur du réseau réciproque définit par $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m$ (m est un entier)

$C_{i\vec{G}}$: représentent les coefficients de développement pour les orbitales occupées.

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 [11, 64].

$$\psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i(\vec{G}+\vec{k})} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \quad (\text{I} - 39)$$

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 . À 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 [11].

I-5-2. Échantillonnage de la première 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 k sont présents dans cette zone [11].

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 [60]. 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 [78]. (Pour plus de détail sur la méthode d'échantillonnage proposée par Monkhorst et Pack [78], SVP, voir la référence [11]).

I-5-3. Énergie de coupure

La représentation de la fonction d'onde nécessite l'utilisation d'un très grand nombre d'ondes planes, ce qui est irréalisable numériquement. Alors le choix de nombre des ondes planes utilisées est tronqué par une énergie de coupure dite ($E_{cut-off}$) [11, 60] telle que :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut-off}, \quad h=m_e=e=1, \quad \frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut-off} \quad (\text{I} - 40)$$

$$E_{cut-off} = 1/2 |\vec{k} + \vec{G}_{max}|^2 \quad (\text{I} - 41)$$

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 $|\vec{k} + \vec{G}| \leq G_{max}$. Le nombre d'ondes planes

contenu dans cette sphère est donné par l'expression suivante [60] :

$$N_{pw} \approx N_k \times \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut-off}^{3/2} \quad (\text{I} - 42)$$

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 $E_{cut-off}$ peut conduire à une bonne convergence de l'énergie totale, et il détermine le degré d'exactitude du calcul des différentes propriétés [60].

I-6. Conclusion

La théorie de la fonctionnelle de la densité s'est rapidement imposée comme un moyen relativement rapide et fiable pour simuler les propriétés électroniques et structurales pour l'ensemble des éléments du tableau périodique allant de la molécule au cristal. Cette théorie repose sur un principe d'existence démontré par Hohenberg et Kohn mais dont le défaut majeur est qu'il n'existe pas de relation analytique pour décrire le potentiel d'échange-corrélation. Soulignons que le formalisme est exact dans son principe. Bien que l'évolution des fonctionnelles nous amène à des résultats de plus en plus précis, la DFT reste une méthode moins précise que les méthodes purement *ab-initio*. Cependant, le faible coût numérique de la DFT permet de traiter des systèmes de grande taille ce qui lui permet toujours de rivaliser avec les approches de type Hartree-Fock.

La méthode du pseudo-potential a permis donc de simplifier le problème considérablement mathématique:

- Premièrement, en remplaçant l'atome par un pseudo-atome, le nombre d'orbitales qui doit être calculé est réduit.

- La taille de la base est réduite (la pseudo-fonction est plus simple que celle faisant intervenir tous les électrons).
- En plus, les effets relativistes qui sont importants pour les éléments lourds peuvent être inclus dans la construction du pseudo-potentiel.

L'approche du pseudo-potentiel est actuellement une l'approche la plus utilisée pour la détermination des structures de bandes électroniques et d'autres propriétés telles que la bande interdite, la dépendance de la température et de la pression avec la structure électronique, les propriétés chimiques...etc.

Dans le cadre de la DFT, il existe des techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes *ab-initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes et aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux.

Références I

- [1] P. S. Moussounda, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg I, France (2006).
- [2] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, *J. Phys. Condens. Matter.* **14** (2002) 2717–2744.
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** (1964) 864-871.
- [4] Y. Pouillon, Thèse de doctorat, Université de Louis Pasteur de Strasbourg I, France (2002).
- [5] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 2471-2474.
- [6] S. Matar, *Approches Monoélectronique*, Institut de chimie de matière condensée du Bordeaux (2004).
- [7] R. M. Martin, *Electronic structure basic theory and practical methods*, Combridge University Press, New York, (2004) p.135.
- [8] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*, Dover Publications, Inc. (1996).
- [9] C. Artini, *Alloys and Intermetallic Compounds From Modeling to Engineering*, CRC Press,(2017)
- [10] T. Ouahrani, Thèse de doctorat, Université Abou Bakr Bel-Kaïd, Tlemcen (2011).
- [11] N. Lebga, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif (2011).
- [12] E. Schrodinger, *Ann. Physik*, **384** (1926) 361-376.
- [13] M. Born, J. R. Oppenheimer. *Ann. Physik.* **389** (1927) 457–484.
- [14] I. Del Rosal, Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2009).
- [15] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry* 2nd edition, Wiley (2007).
- [16] D. R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* **24** (1928) 89-132.
- [17] C. J. Cramer, *Essentials of computational, chemistry theories and models*, England, John Wiley & Sons Ltd. (2004).
- [18] A. Benamrani, Thèse de doctorat, Université de Sétif (2012).

- [19] V. Fock, *Z. Phys.* **61** (1930)126-148. **62**(1930) 795-805.
- [20] W. Pauli, *Phys. Rev.* **58** (1940) 716-722.
- [21] W. Koch, Max C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Second Edition, Wiley-VCH (2001)
- [22] V. A. Fock, *Z. Phys.* **15** (1930) 126-148.
- [23] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **35** (1930) 210-211.
- [24] C. Hajlaoui, Thèse de doctorat, INSA Rennes (2014).
- [25] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L) APW Methods*, a step-by-step introduction, Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K. U. Leuven, Belgium (2002)
- [26] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **34** (1929) 1293-1322.
- [27] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **81** (1951) 385-390.
- [28] F. El Haj Hassan, Thèse de doctorat, Université de Metz, France (2000).
- [29] J. C. Slater, *Quantum theory of molecules and solids*, Vol. 4, McGraw-Hill, New York (1974).
- [30] F. Herman, S. Skillman, *Atomic structure calculations*, Prentice Hall Inc. Englewood Cliffs, N. J (1963).
- [31] F. Herman, *Proc. Int. Conf. Phys. Semicond.* Paris, Dunod (1964).
- [32] L. H. Thomas. *Proc. Cambridge Phil. Soc.***23** (1927) 542-548.
- [33] E. Fermi, *Z. Phys.***48** (1928) 73-79.
- [34] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140** (1965) 1133-1138.
- [35] D. Joubert, *Density Functionals : Theory and Applications*, Springer (1997)
- [36] E. Engel, R. M. Dreizler, *Density functional theory*, Springer-Verlag, New York (2011).
- [37] S. Lamraoui, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba (2014).
- [38] V. Sahni, *Quantal Density Functional Theory II, Approximation Methods and Applications*, Springer, (2010)
- [39] S. Lardjane, Thèse de doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard,

- France (2013).
- [40] M. Labidi, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba (2011).
- [41] K. Capelle, A Bird's-Eye View of Density Functional Theory, *Cond. Mat.*, (2006).
- [42] R. G. Parr , W. Yang, Density Functional Theory Of Atoms And Molecules, Oxford University Press, (1989)
- [43] D. M. Ceperley, B. J. Alder. *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 566-569.
- [44] L. Hedin, B. I. Lundqvist, *J. Phys.* **C 4** (1971) 2064-2083.
- [45] E. P. Wigner, *Trans. Faraday Soc.* **34** (1938) 678-685.
- [46] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58** (1980) 1200-1211.
- [47] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23** (1981) 5048-5079.
- [48] D. M. Ceperley, *Phys. Rev. B***18** (1978) 3126-3155.
- [49] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865-3868.
- [50] J. A. White, D. M. Bird, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 4954-4957.
- [51] J. P. Perdew, W. Yue, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 8800–8802.
- [52] A. D. Becke, *J.Chem. Phys.* **84** (1986) 4524–4529.
- [53] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38** (1988) 3098–3100.
- [54] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 6671-6687.
- [55] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais. *Phys. Rev. B***48** (1993) 4978.
- [56] C. G. Broyden, *Math. Comp.* **19** (1965) 577-593.
- [57] The ABINIT code computer (URL <http://www.abinit.org>).
- [58] X. Wu, D. Vanderbilt, D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **72**(2005) 035105-035117.
- [59] D. R. Hamann, X. Wu, K. M. Rabe, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **71**(2005)035117 (13 pages).
- [60] M. A. Ghebouli, Thèse de doctorat, Université Bordj Bou Arréridj (2015).
- [61] S. Daoud, Thèse de doctorat, Université de Sétif (2013).

- [62] S. Baroni, P. Pavone, P. Gianozzi, S. de Gironcoli, E. Molinari, in *Light scattering in semiconductor structure and superlattices*, ed. D. J. Lockwood, J. F. Young, Nato Advanced Study Institutes Ser. B, Plenum Press, New York (1990).
- [63] P. Giannozzi, S. Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni, *Phy. Rev. B* **43** (1991) 7231-7242.
- [64] K. Daoud, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif (2012).
- [65] N. Sebihi, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif (2010).
- [66] C. Herring, *Phys. Rev.* **57** (1940) 1169-1177.
- [67] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64** (1992) 1045-1097.
- [68] O. K. Andersen, *Phys. Rev.* **B12** (1975) 3060-3083.
- [69] W. E. Pickett, *Comput. Phys. Rep.* **9** (1989) 115-197.
- [70] E. Antoncik, *J. Phys. Chem. Solids.* **10** (1959) 314–320.
- [71] D. R. Hamman, M. Schlüter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979) 1494-1497.
- [72] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26** (1982) 4199-4228.
- [73] D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 2980-2987.
- [74] A. Sari, Thèse de doctorat, Université de Telemcen (2015).
- [75] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 7892-7895.
- [76] F. Bloch, *Z. Phys.* **52** (1928) 555-600.
- [77] H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composantes électroniques*, Dunod, (2004).
- [78] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 5188-5192.

C *Chapitre II*

Propriétés structurales et mécaniques

*Chapitre II***PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET MÉCANIQUES****Sommaire**

II-1.	Introduction	47
II-2.	Le code de CASTEP	49
II-3.	Propriétés structurales	50
II-3-1.	Équation d'état.....	50
II-3-1-1.	L'équation d'état de Murnaghan.....	51
II-3-1-2.	L'équation d'état de Vinet.....	52
II-3-2.	Paramètres de l'état fondamental	52
II-3-3.	Densité cristalline.....	56
II-4.	Propriétés mécaniques	58
II-4-1.	Contrainte, déformation et loi de Hooke.....	59
II-4-2.	Matrice des constantes élastiques.....	61
II-4-3.	Constantes élastiques des composés CuX (X=Sc, Pd).....	63
II-4-4.	Anisotropie élastique.....	68
II-4-5.	Module de cisaillement des composés CuSc et CuPd.....	70
II-4-6.	Module de Young et coefficients de Poisson et de Pugh.....	73
II-4-7.	Critères de stabilité mécanique	78
II-4-8.	Microdureté des composés CuSc et CuPd	80
II-4-9.	Vitesses de propagation des ondes élastiques.....	81
II-4-9-1.	Vitesses des ondes élastiques selon certaines directions spécifiques.....	81
II-4-9-2.	Vitesses des ondes élastiques des agrégats polycristallins.....	85
II-4-10.	Température de Debye et température de fusion.....	87
II-5.	Conclusion	90
	Références II	92

II-1. Introduction

La maîtrise de nouveaux matériaux a permis de véritables révolutions dans l'histoire des technologies. Aujourd'hui, le nombre de matériaux est considérable et en constante augmentation. Deux grandes catégories de matériaux solides sont distinguées:

La première catégorie, ce sont les matériaux dits de structure. Ils seront utilisés essentiellement pour leurs capacités à soutenir des sollicitations mécaniques et thermiques. Parmi lesquels, les matériaux utilisés dans la fabrication des organes des machines mécaniques, et dans les secteurs de la construction des bâtiments et travaux publics.

La seconde famille est celle des matériaux fonctionnels, qu'on utilise pour leurs propriétés physiques, telles que la conductivité ou la semiconductivité électrique, les propriétés optiques et diélectriques, le magnétisme ...etc. Certains matériaux se trouvent à la frontière entre les applications mécaniques et physiques, comme par exemple les matériaux piézo-électriques qui délivrent un effort lorsqu'on les soumet à une différence de potentiel électrique [1].

Malgré l'existence de nombreux travaux expérimentaux [2-10] et théoriques [11-16] consacrés aux études des propriétés physiques du cuivre, il existe très peu de données expérimentales [17] et théoriques [18-20] sur les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques des composés intermétalliques CuSc et CuPd. En utilisant trois différentes approximations pour la description de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation, Jain et al [18] ont étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermiques des composés intermétalliques CuSc et CuPd dans la phase *B2*. Parmi les approches théoriques permettant de décrire le comportement physique des matériaux et en particulier les solides cristallins, l'approche *ab-initio* est l'une des plus encourageantes.

Dans ce chapitre, nous présentons nos résultats obtenus par le calcul *ab-initio* des différentes propriétés structurales et élastiques des deux composés intermétalliques CuX (X=Sc, Pd) dans la phase CsCl.

Il est à noter que les deux composés étudiés, ont une structure cubique simple, l'atome Cu est placé à la position $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, et l'autre soit Sc ou Pd à la position $(0,0,0)$ comme présenté dans la figure II-1. Chaque atome est le centre d'un cube d'atomes de l'espèce opposé, le nombre de coordination soit huit [21]. Le groupe d'espace de cette structure est $Pm\bar{3}m$ (notation Hermann-Mauguin) [22], et du numéro 221 [23].

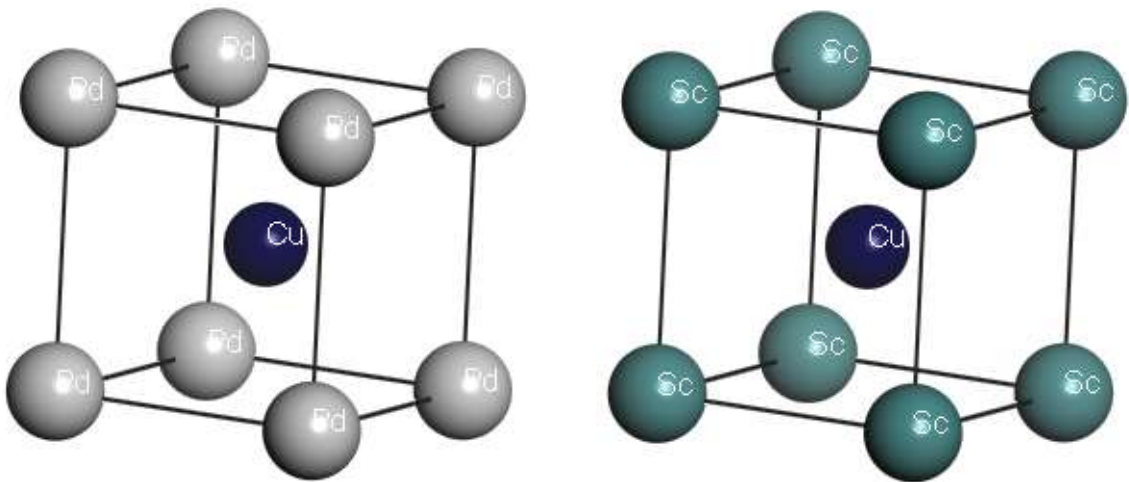


Figure II- 1: Structure des composés CuX (X=Sc et Pd).

Les différentes propriétés structurales et élastiques des deux composés qui nous intéressent sont obtenues au moyen d'utilisation du code CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package) [24-27]. 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 Erenzerhof (PBE) [28] et les pseudo-potentiels de Vanderbilt [25] pour la description des autres interactions. Les pseudo-potentiels Ultra-soft présentent un inconvénient résultant de la non-conservation de la norme qui entraîne une baisse de transférabilité des pseudo-potentiels. Malgré cet inconvénient, l'approche de Vanderbilt est très utilisée dans les calculs *ab-initio*. L'avantage de cette méthode réside dans la convergence qui est extrêmement rapide d'où la réduction du temps et du coût de calculs [29].

II-2. Le code de CASTEP

Les codes développés pour décrire l'état de la matière, utilisent les méthodes de calcul *ab-initio*, en se basant sur les constantes atomiques pour résoudre l'équation de Schrödinger, Ils sont devenus de plus en plus sophistiqués et plus simple à utiliser. La DFT implémentée dans ces codes c'est imposée comme meilleur méthode pour le calcul quantique de la structure électronique de la matière.

Le code de modélisation numérique CASTEP [24-27], est un logiciel qui a été développé par le professeur M .C. Payne [27], c'est un code de calcul *ab-initio* qui fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numériques nommé Material Studio (MS) commercialisés par Accelrys. CASTEP est développé dans le groupe de la théorie de la matière condensée à l'université de Cambridge, Royaume-Uni, c'est un programme qui emploie la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour simuler les propriétés des solides. Basé sur les méthodes Pseudo-potentiels, onde plane, énergie totale, CASTEP prend le nombre et le type d'atomes dans le système et les propriétés périodiques incluant les constantes du réseau, la géométrie moléculaire,...[30]. Il peut prédire les propriétés, y compris les constantes élastiques, les structures de bandes électroniques, la densité d'états, les densités de charge et les propriétés optiques....Ce code sert à simuler l'énergie total par l'utilisation de l'intégration spéciale des k points dans la première zone de Brillouin avec une base d'ondes planes pour l'expansion des fonctions d'ondes et la sommation dans cette zone s'effectuée sur les vecteurs d'ondes produits par la méthode dite de Monkhorst et Pack [31, 32]. Ce logiciel fonctionne sous Windows, l'interface utilisateur est conforme aux normes de Microsoft, nous permettant d'interagir avec des modèles graphiques 3D et d'analyser les calculs à travers des boîtes de dialogue simples qui nous semblera familier à tout utilisateur de Windows.

CASTEP est un logiciel souple qui apporte certaines simulations des matériaux et la technologie de modélisation les plus avancés au monde. Il exploite la puissance de votre

Microsoft Windows et les serveurs linux pour exécuter des calculs avancés et fournir des résultats directement sur votre ordinateur. Ce logiciel combine la mécanique quantique, mécanique moléculaire, modélisation, et la simulation comme instrument d'analyse et les corrélations statistiques dans un environnement de modélisation facile à utiliser. Il rend simple pour communiquer des idées liées à la structure des matériaux, aux propriétés et à résoudre des problèmes critiques dans les industries chimiques et des matériaux. CASTEP peut être utilisé efficacement pour étudier les propriétés des défauts ponctuels (lacunes, interstitiels, et les impuretés de substitution) et les défauts étendus (pour les joints de grains, par exemple et des dislocations) dans les semi-conducteurs et d'autres matériaux [26].

II-3. Propriétés structurales

II-3-1. Équation d'état

En physique, et plus particulièrement en thermodynamique, l'équation d'état (EOS) d'un système à l'équilibre est une relation entre différents paramètres physiques (appelés variables d'état) déterminent son état. Il peut s'agir par exemple d'une relation entre sa température, sa pression et son volume ou l'énergie ou chaleur spécifique. Les équations d'état caractérisent l'état de la matière d'un matériau dans un ensemble donné de conditions physiques.

Les EOSs sont utilisées pour décrire des gaz, des liquides, des mélanges de solides et fluides. Les fonctions explicites sont largement utilisées pour interpoler, extrapoler, et se différencient des données théoriques et expérimentales sur l'équation d'état EOS d'un solide. À partir de l'EOS, on peut obtenir plusieurs informations telles que : le volume d'équilibre (V_0), le module de rigidité B , sa dérivée B'_0 , la pression en fonction du volume et d'autres informations.

On compte plusieurs équations qui ont été proposées par différents auteurs et parmi les EOSs couramment disponibles sont ceux donnés par Tait [33], Murnaghan [34, 35], Birch [36, 37], Vinet [38, 39], Parsafar et Mason [40].

On introduit dans ce qui suit deux équations d'états qui sont les plus utilisées dans la littérature, l'équation de Murnaghan et celle de Vinet.

II-3-1-1. L'équation d'état de Murnaghan

L'équation d'état de Murnaghan est une relation qui lie le volume d'un corps et la pression à laquelle il est soumis. Elle porte son nom Murnaghan [41], qui l'a proposée en 1944. Les équations de Murnaghan et Birch-Murnaghan sont déduites, en moyennant certaines hypothèses, des équations de la thermodynamique et de la mécanique des milieux continus. Elle fait intervenir deux paramètres ajustables qu'on identifie au module de rigidité B_0 et à sa première dérivée par rapport à la pression, B'_0 . Tous les deux sont pris à pression nulle. L'hypothèse de Murnaghan est de supposer que le module de compressibilité volumique varie linéairement avec la pression, $B = B_0 + B'_0 P$.

Le volume d'un corps diminue lorsqu'on augmente la pression, les variations du volume V et de la pression P sont donc inversement proportionnelles. Par ailleurs, une compression sous une pression P permet de définir le module de rigidité, qui peut être exprimé comme suit [42]:

$$B = -V \frac{dP}{dV} \tag{II-1}$$

$$-V \frac{dP}{dV} = B_0 + B'_0 P = B_0 \left(1 + \frac{B'_0}{B_0} P \right) \tag{II-2}$$

Par une simple intégration, on peut avoir la formule :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'_0}{B_0} P \right)^{-1/B'_0} \tag{II-3}$$

On peut également exprimer le volume en fonction de la pression :

$$P = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \tag{II-4}$$

Dans certaines circonstances, en particulier en lien avec les calculs *ab-initio*, nous préférons l'expression de l'énergie en fonction du volume [43], qui peut s'obtenir en intégrant l'équation précédente selon la relation $P = -dE/dV$. Elle peut s'écrire, pour tout B'_0 différent de 1 [44] :

$$E(V) = E_0 + B_0 V_0 \left[\frac{1}{B'_0(B'_0 - 1)} \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1-B'_0} + \frac{1}{B'_0} \frac{V}{V_0} - \frac{1}{B'_0 - 1} \right] \quad (\text{II-5})$$

II-3-1-2. L'équation d'état de Vinet

L'équation d'état de Vinet, est l'une des nombreuses équations d'état qui décrit la relation entre le volume d'un corps et la pression à laquelle il est soumis. Ce type d'équation d'état est appliqué pour les solides simples sous très haute compressions et fournit une représentation plus précise de la variation du volume avec la pression. L'équation de Vinet s'écrit [45] :

$$P = 3B_0 \left(\frac{1 - f_V}{f_V^2} \right) \exp \left[\frac{3}{2} (B'_0 - 1)(1 - f_V) \right] \quad (\text{II-6})$$

avec : $f_V = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/3}$.

II-3-2. Paramètres de l'état fondamental

Avant de commencer la prédiction des différentes propriétés structurales et élastiques des deux composés intermétalliques CuSc et CuPd, nous avons procédé à des tests dits de convergence sur deux paramètres essentiels. À savoir, l'énergie critique "*Cutoff Energy*" E_{cut} , qui joue un rôle important pour obtenir une bonne convergence de l'énergie totale. Ce paramètre 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 paramètre. 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. Pour les deux composés CuX (X=Sc, Pd) étudiés dans ce travail, les valeurs tenues de E_{cut} et de nombre de points k sont 500 eV et (16 x 16 x 16), respectivement.

Par la suite, on utilise la variation de l'énergie totale E_{tot} en fonction du volume de la maille V (Fig. II-2) des deux composés intermétalliques CuX (X = Sc, Pd) dans la phase CsCl (B2).

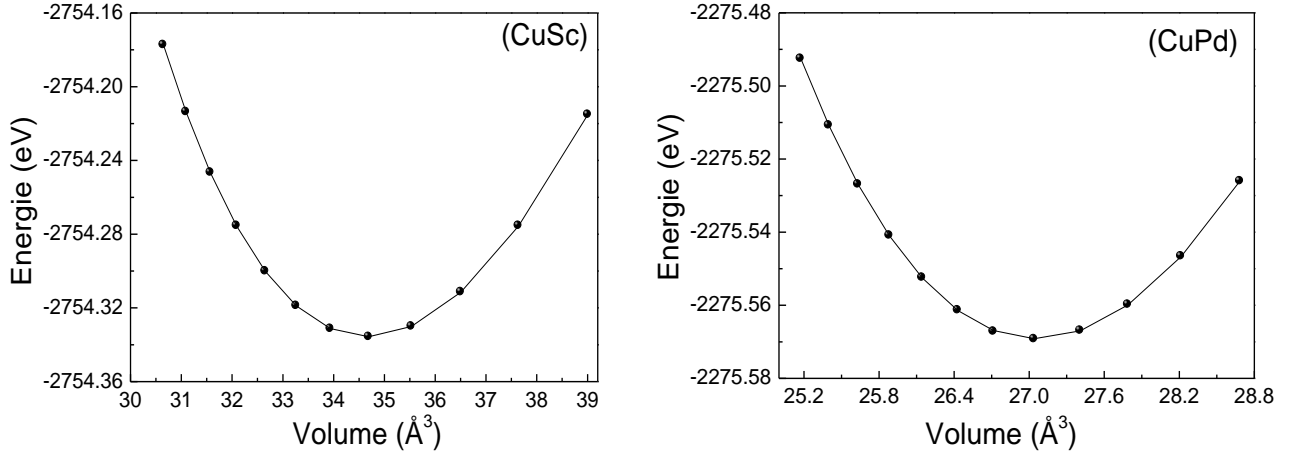


Figure II- 2: Évolution de E_{tot} en fonction du volume des composés CuSc et CuPd.

La constante du 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 d'état de Murnaghan qui peut être aussi écrite sous la forme [41, 45] :

$$E(V) - E(V_0) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (\text{II-7})$$

Où : $E(V_0)$ c'est l'énergie correspondante à V_0 le volume d'équilibre à pression et température nulles.

Les valeurs obtenues 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) sont présentées dans le tableau II-1. Afin de confronter nos résultats avec les travaux disponibles dans la littérature, ce qui valorise nos résultats, ils sont comparés avec d'autres résultats expérimentaux [17] et théoriques [18-20, 46, 47].

	Paramètre	Présent calcul	Expérience	Autres calculs		
CuSc	a_0 (Å)	3.261 ^a	3.25[17]	3.2623[18] ^c	3.2073 [18] ^d	3.2121 [18] ^e
		3.260 ^b		3.276 [19]	3,289 [46] ^c	
	B_0 (GPa)	87.15 ^a		88.20[18] ^c	92.64 [18] ^d	98.05 [18] ^e
87.24 ^b		54 [19]		92,456[47]		
	B'_0	4.25 ^a 4.25 ^b		4.32 [18] ^c	4.55 [18] ^d	4.44 [18] ^e
CuPd	a_0 (Å)	3.002 ^a	2.96 [17]	3.0145 [18] ^c	2.9663 [18] ^d	2.956 [18] ^e
		3.001 ^b		2.961 [19]	2.995 [20]	
	B_0 (GPa)	160.04 ^a		158.85 [18] ^c	184.92 [18] ^d	188.84 [18] ^e
164.83 ^b		160.37 [19]				
	B'_0	5.26 ^a 4.89 ^b		4.85 [18] ^c	4.71 [18] ^d	5.33 [18] ^e

Tableau II-1: Constante de réseau (a_0), module de rigidité (B_0), la dérivée (B'_0) de CuSc et CuPd en comparaison avec les résultats expérimentaux [17], et les autres valeurs théoriques [18-20, 46, 47], ^aE-V; ^bP-V; ^cPBE-GGA; ^dWC-GGA; ^ePBEsol-GGA

À partir de ce tableau, on remarque que nos résultats du paramètre de maille a_0 des deux composés étudiés sont en bon accord avec les valeurs expérimentales [17] et théoriques [18-20, 47], où par exemple, pour le composé CuSc, la déviation entre notre valeur (3.261Å) et la valeur expérimentale (3.25 Å) de la Réf. [17] ne dépasse pas 0.34%. En outre, nos résultats du B_0 et B'_0 sont aussi en bon accord avec les autres valeurs théoriques [18, 19, 46]. Pour le composé CuSc, la déviation entre notre valeur (87.22 GPa) de B_0 et la valeur théorique (88.20 GPa) de la Réf. [18] est estimée à 1.12%, alors que pour le composé CuPd, la déviation entre notre valeur (160.04 GPa) de B_0 et la valeur théorique (160.37 GPa) de la Réf. [19] ne dépasse pas 0.21%. Un autre exemple, la déviation entre la valeur (4.25) obtenue dans ce travail de B'_0 du composé CuSc, et la valeur théorique (4.32) obtenue dans la Réf. [18] est égale à 1.62%.

Pour déterminer la constante du réseau à l'équilibre (a_0), le module de rigidité (B_0) et sa dérivée (B'_0) des deux composés intermétalliques CuSc et CuPd, on a utilisé aussi les données pression-volume ($P - V$).

La figure II-3 montre les variations de la pression en fonction du volume normalisé (V/V_0) de ces deux composés. À partir de cette figure, on constate que les volumes normalisés diminuent d'une façon monotone avec l'augmentation de la pression jusqu'à 12 GPa. En outre, on constate sur cette figure que la compressibilité de CuPd est plus faible que celle de CuSc.

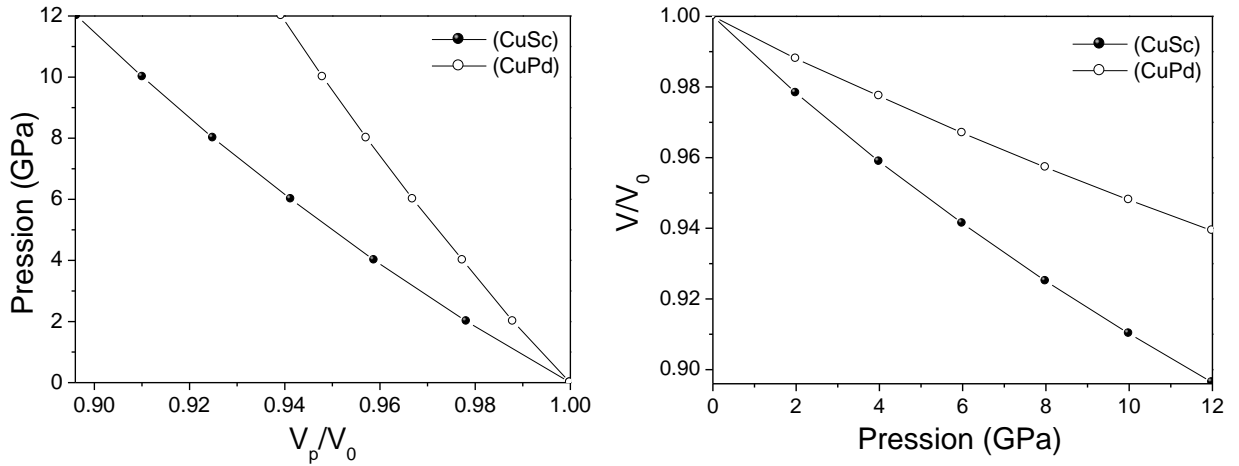


Figure II- 3: Variation de la pression en fonction du volume normalisé du CuSc et CuPd

Les valeurs de la constante de réseau à l'équilibre (a_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 [45, 48] :

$$P(V) = 3B_0 \left[\frac{1 - (V/V_0)^{1/3}}{(V/V_0)^{2/3}} \right] \exp \left\{ \frac{3}{2} (B'_0 - 1) \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right] \right\} \quad (\text{II-8})$$

Où : B_0 est le module de rigidité à $P = 0$, V_0 est le volume de maille à $P = 0$, V est le volume de maille à $P \neq 0$, et B'_0 c'est la dérivé du module de rigidité à $P = 0$.

Pour les deux composés étudiés, les valeurs obtenues de a_0 , B_0 et B'_0 sont : 3.260 Å, 87.24 GPa et 4.25 pour CuSc, et 3.001 Å, 164.83 GPa, et 4.89 pour CuPd, respectivement. On observe que nos résultats de a_0 , B_0 et B'_0 obtenus via l'équation II-8 sont aussi en bon accord avec les autres valeurs de la littérature [17-20, 46, 47]. Ainsi nos résultats valident nos choix techniques ($E_{cut-off}$ et le nombre de points k).

La valeur du module de rigidité (B_0) du composé CuPd est plus grande que celle du composé CuSc, ($B_{0(\text{CuPd})} > B_{0(\text{CuSc})}$), c'est-à-dire, le module de rigidité se change dans l'ordre inverse de la constante du réseau (a_0) ($a_{0(\text{CuPd})} < a_{0(\text{CuSc})}$). Ce comportement est en accord avec la relation bien connue entre B et la constante du réseau ($B \sim V_0^{-1}$) [49], où V_0 est le volume de la maille élémentaire. On note aussi que le même comportement a été observé dans plusieurs études précédentes ; parmi ces études, les travaux de Bioud [45] sur les composés binaires à base de cuivre CuX (X = Cl, Br, I) dans la phase (B3), ainsi que les travaux de Lamraoui [49] sur les alliages ternaires $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$, et $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$.

Cette diminution du module de rigidité revient aussi au numéraux atomiques des éléments d'après [50], c'est-à-dire que le module de rigidité décroît lorsque le numéro atomique de l'élément de même famille augmente, ce qui est le cas pour nos composés.

II-3-3. Densité cristalline

Une propriété essentielle des cristaux est leur homogénéité. Cette homogénéité se caractérise par une composition chimique et des propriétés physiques constantes au sein d'un même cristal, à l'échelle macroscopique et microscopique. Toutefois, à l'échelle atomique (par exemple lorsque le cristal est observé par la technique de diffraction des rayons X, dont la longueur d'onde est de l'ordre de grandeur de l'Angström), cette homogénéité disparaît, car les cristaux montrent alors une structure interne discontinue. Cette structure est caractérisée par un arrangement régulier des atomes ou des molécules, alors qu'un corps amorphe, même s'il montre une homogénéité à l'échelle microscopique, ne présente pas de distribution atomique régulière [51].

La densité cristalline ρ (ou la masse volumique) d'un solide correspond à sa masse moyenne par unité de volume. Elle est souvent exprimée en grammes par centimètres cube (g/cm^3), ou en kilogramme par mètre cube ($1g/cm^3 = 10^3 kg/m^3$).

Contrairement aux gaz et aux liquides, pour lesquels la masse volumique ne dépend que de la température et de la pression, la masse volumique d'une particule solide dépend également de l'assemblage moléculaire et, par conséquent, varie avec la structure et le degré de cristallinité. La densité cristalline est une caractéristique physique importante des matériaux, elle est déterminée par la composition chimique et la structure cristalline, elle est donnée par [45]:

$$\rho = ZM/N_A \left(a \cdot b \cdot c \sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \delta - 2(1 - \cos \alpha \cos \beta \cos \delta)} \right) \quad (\text{II-9})$$

Où :

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

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

N_A : Nombre d'Avogadro ($6.02214179 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$),

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

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

Dans le cas d'un système cubique, $a=b=c$ et $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$, alors :

$$\rho = ZM/a^3 N_A \quad (\text{II-10})$$

Les variations de la densité cristalline en fonction de la pression des deux composés intermétalliques CuSc et CuPd sont présentées sur la figure II-4. À partir de cette figure, on constate que la densité augmente sous forme quadratique avec l'augmentation de la pression. Pour le composé CuSc elle commence avec la valeur de 5.194 g/cm^3 pour la pression nulle, et atteint une valeur d'environ 5.794 g/cm^3 à une pression de 12 GPa, alors que pour le composé CuPd elle commence avec la valeur de 10.438 g/cm^3 pour une pression nulle, et atteint une valeur d'environ 11.112 g/cm^3 à une pression de 12 GPa. Nos résultats de la densité cristalline calculés à l'équilibre sont en excellent accord avec les valeurs théoriques 5.18938 g/cm^3 et 10.30304 g/cm^3 , respectivement rapportés par Jain et al. [52].

Pour le matériau CuSc, la déviation entre notre valeur calculée (5.194 g/cm^3) et la valeur (5.18938 g/cm^3) rapportée par Jain et al. [52] est estimée à 0.09%.

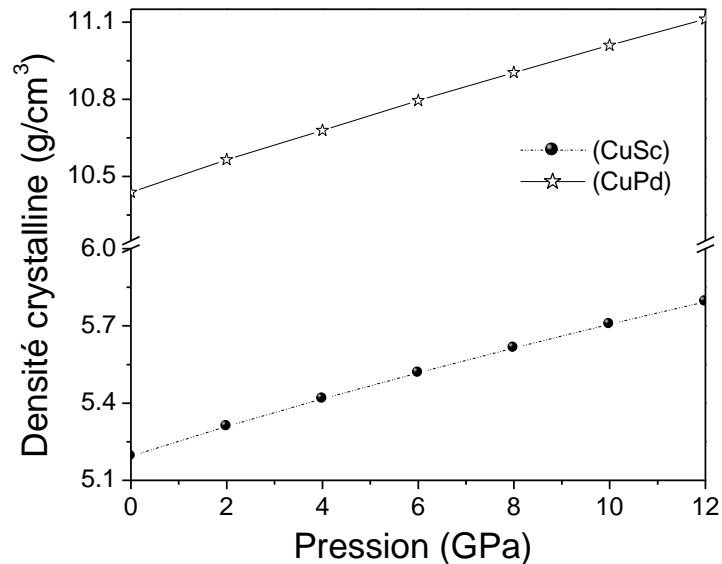


Figure II- 4: Variation de la densité cristalline des composés CuSc et CuPd en fonction de la pression.

II-4. Propriétés mécaniques

Les propriétés élastiques des matériaux solides ont une importance considérable en science et en technologie. Leur mesure apporte des informations concernant les forces liant les atomes ou les ions constituant un solide, les informations qui sont fondamentales pour l'interprétation et la compréhension de la nature des liaisons chimiques dans l'état solide. Parce que les propriétés élastiques décrivent le comportement mécanique des matériaux, leur étude est également importante pour le domaine de l'ingénierie [53]. Enfin, l'étude des propriétés mécaniques tient compte obligatoirement de l'élasticité des solides. A ce stade, nous allons basés sur l'étude de ces propriétés, qui dépendent de ces constantes élastiques. Ces dernières établissent un lien entre le comportement mécanique et dynamique d'un cristal et donnent des informations importantes sur la nature des forces qui opèrent dans le solide cristallin. En particulier, elles fournissent des informations sur la stabilité, la rigidité et l'anisotropie des

matériaux. L'effet de la pression hydrostatique nous permet de comprendre les interactions interatomiques, la stabilité mécanique et les mécanismes de transition de phase.

II-4-1. Contrainte, déformation et loi de Hooke

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 [54]. Une contrainte est une force divisée par une surface, et les réponses sont appelés déformations qui sont données aussi par des tenseurs. Le tenseur des contraintes noté σ , est une matrice 3×3 symétrique [55-57]. La figure II-5 montre les neuf composantes σ_{ij} du tenseur de contrainte σ .

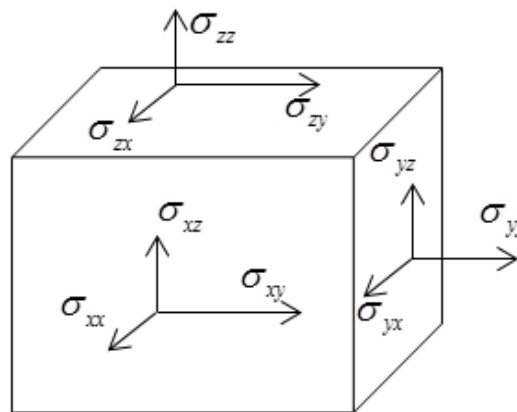


Figure II-5: Composantes normales et tangentes d'un tenseur de contraintes [55-57].

Les trois composantes σ_{ii} sont appelés contraintes normales, car elles agissent perpendiculairement aux différentes faces du cube. Les 6 autres composantes sont appelées contraintes tangentes 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 [57, 58]. Le tenseur des contraintes est symétrique et il s'écrit [58]:

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{II-11})$$

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 [56] :

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{II-12})$$

On définit la déformation ε de la manière suivante [59, 60]:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{II-13})$$

Avec ($x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z$) et ($u_1 = u, u_2 = v, u_3 = w$)

Donc :

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}; \quad \varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y}; \quad \varepsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z}$$

$$\varepsilon_{yx} = \varepsilon_{xy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right); \quad \varepsilon_{zx} = \varepsilon_{xz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right); \quad \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right)$$

u, v, w : les déplacements suivant les trois directions x, y, z

Avant de parler sur la loi de Hooke, il est intéressant de passer par la définition de l'élasticité des solides qui peut être expliqué par la réponse du matériau aux sollicitations appliquées, ces sollicitations peuvent provoquées des déformations réversibles (retour à l'état initial). Ainsi la loi de Hooke s'applique seulement aux faibles déformations et établit que dans un solide élastique, la déformation est proportionnelle à la contrainte. Ce qui signifie « telle extension,

telle force », ou bien en termes modernes « l'allongement est proportionnel à la force ».

Hooke désirait obtenir une théorie des ressorts, en soumettant ces derniers à des forces croissantes successives. De sa loi deux aspects sont importants:

1. La linéarité.
2. L'élasticité .

Ces deux aspects ne sont pas identiques, la linéarité exprime « l'allongement est proportionnel à la force », l'élasticité exprime que cet effet est réversible et permet donc de revenir à l'état initial tel un ressort soumis à de faibles forces. En effet, si l'on reste en dessous de la limite élastique, les déformations subies par un cristal sont réversibles. De plus, pour de faibles déformations, on constate que la déformation est proportionnelle aux contraintes appliquées, ce qui explique la loi dite de Hooke.

II-4-2. Matrice des constantes élastiques

Les propriétés des matériaux dépendent dans une large mesure de leur état de contrainte et des déformations locales ou globales du réseau cristallin. En effet, toute déformation entraîne une modification des positions relatives des atomes les uns par rapport aux autres. Il s'ensuit alors une modification de leurs propriétés dans le cas général.

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 La loi de Hooke. On définit ainsi un tenseur de rang 4, $[C]$ 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 [56]:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{II-14})$$

Où $\sigma_{ij}, \varepsilon_{kl}$ et C_{ijkl} sont les tenseurs respectifs de contraintes, de déformations et d'élasticités.

En raison de la symétrie des tenseurs de déformations et de contraintes, font que ce tenseur de rang 4 C_{ijkl} se ramène généralement à une matrice C_{ij} 6×6 (notation de Voigt) [61]:

Notation tensorielle	11	22	33	23 ≡ 32	31 ≡ 13	12 ≡ 21
Notation matricielle	1	2	3	4	5	6

Le tenseur des contraintes devient une matrice σ_i telle que [56]:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix} \quad (\text{II-15})$$

Le tenseur des déformations devient une matrice ε_j telle que :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad (\text{II-16})$$

Dans la notation matricielle, la loi de Hooke donc peut s'exprimer comme suit [56, 62]:

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^6 C_{ij} \varepsilon_j \quad (\text{II-17-a})$$

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (\text{II-17-b})$$

Les C_{ij} 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, certaines constantes élastiques deviennent nulles. Pour les systèmes cubiques, il n'y en a plus que trois éléments indépendants non nuls [63]: C_{11} , C_{12} et C_{44} . La matrice des constantes élastiques $[C]$ s'écrit dans ce cas [56, 62] :

$$[C] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (\text{II-18})$$

Ces trois constantes élastiques peuvent être définies comme suit [58, 64]:

- ✓ La constante élastique C_{11} reflète la résistance du cristal à la compression unidirectionnelle suivant les directions principales. C'est la mesure de la résistance à la déformation produite par une contrainte appliquée sur les plans (100), (010) et (001) suivant les directions $\langle 100 \rangle$
- ✓ La constante C_{12} n'a pas de signification physique simple, mais par une combinaison avec d'autres constantes fournit des informations supplémentaires au sujet du comportement élastique des matériaux cubiques. Comme exemple la constante de cisaillement tétragonal C' , qui présente la résistance à la déformation de cisaillement à travers le plan (110) le long de la direction [110], cette constante peut être estimée en combinant entre C_{12} et C_{11} via la relation : $C' = (C_{11} - C_{12}) / 2$.
- ✓ La constante C_{44} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (100) suivant la direction [010].

II-4-3. Constantes élastiques des composés CuX ($X= Sc, Pd$)

Toutefois, il est difficile voire impossible de réaliser des mesures expérimentales des propriétés physiques des intermétalliques tels que les constantes élastiques, le coefficient de dilatation thermique à cause de leur fragilité à basse température [29].

D'autre part, il est bien connu que les études du premier principe basées sur la DFT sont utilisées pour obtenir des résultats fiables concernant les propriétés élastiques des composés intermétalliques [18]. Dans cette approche, on modifie la structure de l'état fondamental selon le modèle de déformation recommandé tout en prenant en considération la symétrie géométrique de la structure et en variant les amplitudes. Le tenseur de contraintes est calculé après avoir optimisé les paramètres internes de la structure.

Les différentes constantes élastiques C_{ij} des composés CuSc et CuPd sont déterminées grâce à l'utilisation du code CASTEP [24-27]. Le tenseur des constantes de rigidité élastique 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 [65, 66]:

$$E = E_0 + V_0 \left[\sum_{ij} C_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \right] \quad (\text{II-19})$$

$$C_{ij} = \left(\frac{1}{V_0} \right) \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{\varepsilon=0}, \quad \text{et} \quad C_{ijkl} = \left(\frac{1}{V_0} \right) \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right)_{\varepsilon=0} \quad (\text{II-20})$$

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

De plus, le théorème de Schwartz [5] permet d'écrire l'égalité des dérivées croisées :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \quad (\text{II-21-a})$$

$$C_{ijkl} = C_{klij} \quad (\text{II-21-b})$$

A la pression nulle, les différentes valeurs obtenues des constantes C_{11} , C_{12} et C_{44} des deux composés intermétalliques CuSc et CuPd sont portées dans le tableau II-2. La pression de Cauchy ($C_p = C_{12} - C_{44}$) est aussi déterminée, les valeurs calculées sont aussi portées dans

ce tableau. En plus quelques autres résultats théoriques [18] sont aussi portés dans le tableau II-2. D'une manière générale, on peut voir que nos résultats sont en accord avec les autres valeurs de la littérature [18]. Nous avons trouvé que les valeurs de la constante C_{11} des deux composés étudiés sont plus grandes par rapport aux autres constantes (C_{12} et C_{44}). On peut dire que les matériaux CuSc et CuPd présentent des résistances à la déformation en longueur un petit peu plus importantes que les résistances aux changements de forme et du volume.

Si la pression de Cauchy C_p est positive la liaison métallique est prédominante dans le matériau étudié, par contre si C_p est négative, ceci implique que la liaison est principalement directionnelle. Dans notre cas, les valeurs de C_p sont positives indiquant le caractère métallique de la liaison dans ces matériaux. Ces résultats sont compatibles avec la nature des composés intermétalliques CuSc et CuPd étudiés dans ce travail.

	Paramètre	Présent calcul	Autres calculs			
CuSc	C_{11}	126.10	123.31 [18] ^a	137.11 [18] ^b	142.72 [18] ^c	118.96 [46] ^a
	C_{12}	67.78	68.65 [18] ^a	77.15 [18] ^b	74.89 [18] ^c	56.04 [46] ^a
	C_{44}	46.95	48.86 [18] ^a	31.19 [18] ^b	37.68 [18] ^c	49,11 [46] ^a
	C_p	20.83	19.79 [18] ^a			
CuPd	C_{11}	181.07	184.03 [18] ^a	217.54 [18] ^b	208.66 [18] ^c	173.8 [68]
	C_{12}	150.40	144.12 [18] ^a	173.72 [18] ^b	185.01 [18] ^c	143.5 [68]
	C_{44}	97.10	60.87 [18] ^a	94.11 [18] ^b	69.47 [18] ^c	88.9 [68]
	C_p	53.30	76.10 [18] ^a			

Tableau II-2: Constantes élastiques C_{ij} et pression de Cauchy C_p (en GPa) de CuX (X=Sc, Pd), en comparaison avec les autres valeurs théoriques [18, 20, 46, 68]. ^aPBE-GGA; ^b WC-GGA; ^c PBEsol-GGA.

Les valeurs du module de rigidité B obtenues via l'utilisation de la formule $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ [53, 67] sont 87.22 GPa pour CuSc et 160.62 GPa pour CuPd, respectivement. Ces valeurs sont aussi en bon accord avec les valeurs théoriques de la Réf. [18], où par d'exemple, pour le CuPd, la déviation entre notre valeur (160.62 GPa) et la valeur (157.42 GPa) rapportée par Jain et al. [18] est estimée à environ 2.03%. On peut constater aussi un très bon accord entre les valeurs de B calculées à partir des C_{ij} et celles calculées à partir des EOS, ce qui donne une idée générale concernant la fiabilité et l'exactitude de nos calculs de ces constantes.

Le comportement élastique sous l'effet de la pression a été étudié dans la gamme de pression 0 -12 GPa, avec un pas de 2 GPa. Les variations des constantes élastiques C_{ij} et du module de rigidité B en fonction de la pression des matériaux CuSc et CuPd sont montrées dans la figure II-6. À travers cette figure, on constate que les valeurs des constantes C_{11} , C_{12} , et B augmentent d'une manière presque linéaire avec l'augmentation de la pression. Les valeurs de C_{44} augmentent aussi quasi-linéairement, mais très légèrement avec l'augmentation de la pression pour les deux composés étudiés.

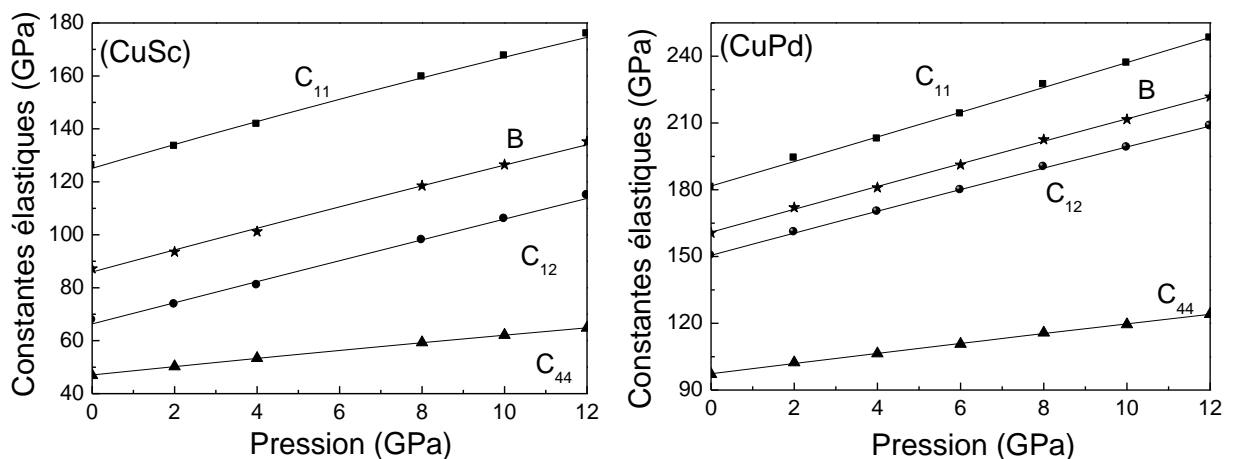


Figure II- 6: Évolution des constantes élastiques C_{ij} et du module de rigidité B de CuSc et CuPd en fonction de la pression hydrostatique.

La figure II-6 montre aussi que les valeurs de la constante C_{11} sont plus grandes en les comparant avec les autres valeurs de C_{12} et C_{44} , signifiant qu'ils sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement. Le module de compressibilité B peut mesurer la rigidité des matériaux [69]. Son évolution avec l'augmentation de la pression indique que ces composés deviennent plus résistants au changement de volume. D'après cette figure, on constate aussi que le composé CuPd est le plus résistant. De plus, on peut constater que ces propriétés élastiques sont inversement proportionnelles aux paramètres de mailles.

Pour le composé CuSc, les différentes courbes des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , ainsi que du module de rigidité B peuvent être interpolées en utilisant l'approximation aux moindres carrés. Ces courbes ont de formes linéaires et les équations caractéristiques sont données, respectivement :

$$C_{11} = 125.49 + 4.20 P \quad (\text{II-22-a})$$

$$C_{12} = 66.30 + 3.98 P \quad (\text{II-22-b})$$

$$C_{44} = 47.21 + 1.49 P \quad (\text{II-22-c})$$

$$B = 86.03 + 4.06 P \quad (\text{II-22-d})$$

Où toutes les C_{ij} , le module de rigidité B et la pression P sont exprimés en GPa.

Les variations des constantes élastiques C_{ij} et du module de rigidité B en fonction de la pression nous ont permis de déterminer les dérivés $\partial C_{ij}/\partial P$ et $\partial B/\partial P$. Pour le composé CuSc, nos résultats des dérivés: $\partial C_{11}/\partial P$, $\partial C_{12}/\partial P$, $\partial C_{44}/\partial P$ et $\partial B/\partial P$ sont : 4.20, 3.98, 1.49 et 4.06, respectivement.

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

$$C_{11} = 181.49 + 5.58 P \quad (\text{II-23-a})$$

$$C_{12} = 150.95 + 4.81 P \quad (\text{II-23-b})$$

$$C_{44} = 97.53 + 2.21 P \quad (\text{II-23-c})$$

$$B = 161.13 + 5.07 P \quad (\text{II-23-d})$$

Où toutes les C_{ij} , le module de rigidité B et la pression P sont exprimés en GPa.

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: 5.58, 4.81, 2.21 et 5.07, respectivement. À notre connaissance, il n'y a aucune donnée disponible dans la littérature sur les dérivés des constantes élastiques C_{ij} des matériaux CuSc et CuPd.

II-4-4. Anisotropie élastique

Le mot indexé dans les dictionnaires, *anisotropie*, dont l'origine grecque de ses syllabes est (*a* = non, *iso* = égal, *tropos* = direction), veut figurer le fait qu'un objet physique ne possède pas les mêmes propriétés dans toutes les directions de l'espace. Autrement dit, l'anisotropie élastique d'un cristal signifie que ses propriétés mécaniques dépendent de la direction cristallographique.

Pour le cas d'une structure cubique, on parle d'anisotropie cubique, exprimée par les trois coefficients indépendants C_{11} , C_{12} et C_{44} [70].

La connaissance de l'anisotropie élastique d'un cristal est d'une grande importance, soit en science d'ingénierie où en science de la matière. Il est utilisé pour mesurer le degré d'anisotropie des matériaux. Dans la littérature géophysique et la science des cristaux, différentes mesures d'anisotropie sont proposées suivant les comparaisons quantitatives visées. L'éventuelle première définition de cette sorte de mesure remonte au rapport de Zener proposé par Zener [71] et réutilisé dans la référence [72], et fonction des constantes élastiques C_{ij} [55, 73] :

$$A = \frac{C_{44}}{C'} = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{II-24})$$

On peut retrouver le modèle isotrope (2 coefficients indépendants) en adaptant la condition $C_{44} = C' = (C_{11} - C_{12})/2$. 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 la structure cubique.

Si $A < 1$, ceci signifie que le cristal est plus rigide le long des axes $\langle 100 \rangle$ du cube (c-à-d : le long des directions les plus denses), et quand $A > 1$, cela 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 (CC), 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 $\langle 100 \rangle$ [55, 74].

À une pression nulle, les valeurs obtenues du facteur d'anisotropie A sont 1.61 pour le composé CuSc et 6.33 pour CuPd, respectivement. Pour le composé CuSc, notre résultat calculé à l'équilibre est en général en accord avec la valeur 1.788 rapportée par Jain *et al.* [52] et la valeur 1.56 rapportée dans la Réf [46], alors que pour le composé CuPd, on note une différence considérable avec la valeur 3.05 rapportée par Jain *et al.* [52]. Cela est dû au fait que notre valeur (97.1 GPa) de la constante C_{44} est très élevée en la comparant avec la valeur (60.87 GPa) rapportée par Jain *et al.* [52]. La remarque commune entre ces deux composés est qu'ils sont plus rigides suivant les directions diagonales $\langle 111 \rangle$.

La figure II-7 montre les variations du facteur d'anisotropie A en fonction de la pression des deux matériaux étudiés.

Pour le composé CuSc, on constate que A augmente d'une façon presque linéaire avec l'augmentation de la pression, alors que pour le CuPd, les variations de A ne prennent pas une seule tendance en fonction de l'augmentation de la pression. La remarque commune entre les deux composés CuSc et CuPd, c'est qu'ils sont anisotropes pour toute la gamme de pressions appliquées.

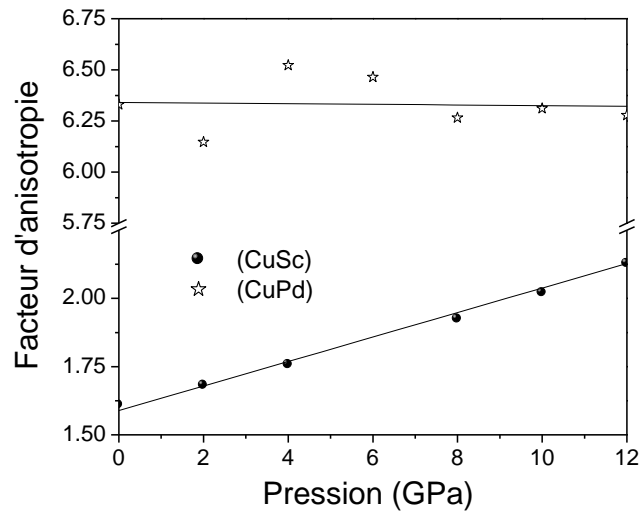


Figure II- 7: Variation du facteur d'anisotropie A de CuSc et CuPd en fonction de la pression

II-4-5. Module de cisaillement des composés CuSc et CuPd

En général, la déformation dans les solides se décompose en changement de volume ou en changement de forme. Ces deux phénomènes se caractérisent par les deux modules d'élasticités appelés module de compressibilité B et module de cisaillement G , respectivement. Chaque'un d'eux représente une contrainte différente. Le module de compressibilité caractérise la déformation volumique lors de l'application d'une contrainte isotrope (compression hydrostatique), tandis que le module de cisaillement caractérise le comportement élastique du matériau lorsqu'on le soumit à une contrainte de cisaillement.

Le module de cisaillement est alors, une quantité qui représente le rapport entre la contrainte de cisaillement appliquée et l'angle de déformation résultant dans un matériau. Ce module est alors une grandeur propre à chaque matériau et intervient dans la caractérisation des déformations causées par les efforts de cisaillement. On exprime ce paramètre en fonction des constantes élastiques et en fonction du module d'Young et du coefficient de Poisson par l'expression [75]:

$$G = \frac{\tau}{\theta} = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (\text{II-25})$$

Pour des agrégats polycristallins, l'approximation de Voigt-Reuss-Hill [76-78] est souvent la plus utilisée. Dans cette approximation, le module de cisaillement est rapproché par la moyenne arithmétique des deux limites bien connues pour des monocristaux selon Voigt [77] (limite supérieure) et Reuss [78] (limite inférieure). Les différents modules sont donnés par les expressions suivantes [77- 82]:

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (\text{II-26-a})$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})]} \quad (\text{II-26-b})$$

$$G = G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (\text{II-26-c})$$

Où, G_H est appelé module de Hill, G_V module de Voigt, et G_R module de Reuss.

A la pression nulle, les différentes valeurs obtenues des modules de cisaillement G_V , G_R , et G_H des agrégats polycristallins des composés CuSc et CuPd sont portées dans le tableau II-3

	Paramètre	Présent calcul	Autres calculs		
CuSc	G_V	39.84	40.25* ^a	30.71* ^b	36.17* ^c
	G_R	37.74	37.15* ^a	30.69* ^b	36.08* ^c
	G	38.79	38.70[52] ^a	30.70* ^b	36.13* ^c
CuPd	G_V	64.40	44.50* ^a	65.23* ^b	46.41* ^c
	G_R	31.00	33.44* ^a	40.60* ^b	23.55* ^c
	G	47.70	38.97[52] ^a	52.91* ^b	34.98* ^c

Tableau II-3: Modules de cisaillement (en GPa) des agrégats polycristallins de CuX (X=Sc, Pd) en comparaison avec les valeurs théoriques [52]. Données avec * sont calculées en utilisant les constantes élastiques C_{ij} rapportés par Jainet al. [18]. ^a PBE-GGA; ^b WC-GGA; ^c PBEsol-GGA.

Nos résultats de G calculés à l'équilibre sont en bon accord avec les valeurs théoriques 38.70 et 38.97 GPa, rapportés par Jain et al. Pour le matériau CuSc, la déviation entre notre valeur (38.79 GPa) et la valeur (38.70 GPa) rapportée par Jain et al. [52] est estimée à 0.23%.

Les variations du module de cisaillement G en fonction de la pression hydrostatique des agrégats polycristallins de CuSc et CuPd sont montrées sur la figure II-8.

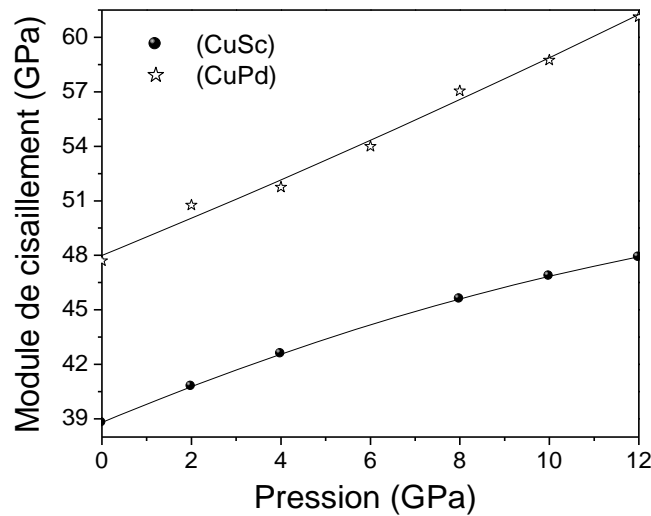


Figure II- 8: Variation de G de CuSc et CuPd en fonction de la pression.

Pour les deux matériaux étudiés, on constate que le module de cisaillement G augmente avec l'augmentation de la pression. Pour le composé CuSc, G commence par la valeur 38.79 GPa pour la pression nulle, et il atteint une valeur d'environ 47.89 GPa à une pression de 12 GPa ; alors que pour le composé CuPd, il commence par la valeur 47.70 GPa pour $P=0$ GPa, et il atteint la valeur 61.13 GPa à une pression de 12 GPa. Les différentes courbes illustrées sur la figure II-8 peuvent être interpolées par des fonctions quadratiques. Pour le composé CuSc, l'équation obtenue est donnée par:

$$G = 38.80 + 1.03 P - 2.26 \cdot 10^{-2} P^2 \quad (\text{II-27})$$

Tandis que pour le composé CuPd, les résultats obtenus sont ajustés par la fonction quadratique suivante :

$$G = 48.00 + 1.00 P + 8.16 \cdot 10^{-3} P^2 \quad (\text{II-28})$$

Où : le module de cisaillement G et la pression P sont exprimés en GPa.

II-4-6. Module de Young et coefficients de Poisson et de Pugh

Pour des agrégats polycristallins, le module de Young E , les coefficients de Poisson ν et de Pugh Pu , sont fréquemment employés pour l'investigation du comportement mécanique des matériaux polycristallins. Ils sont donnés par les expressions suivantes [82-84]:

$$E = \frac{9BG}{(3B + G)} = \frac{9B}{(1 + 3B/G)} \quad (\text{II-29-a})$$

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} = \frac{(3B - 2G)}{2(3B + G)} \quad (\text{II-29-b})$$

$$Pu = \frac{B}{G} \quad (\text{II-29-c})$$

Où, B c'est le module de rigidité, et G c'est le module de cisaillement.

Ces modules d'élasticité sont aussi reliés entre eux par les expressions suivantes [81, 85, 86] :

$$B = \frac{E}{3(1 - 2\nu)} \quad (\text{II-30-a})$$

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (\text{II-30-b})$$

$$\nu = \frac{\left(3\frac{B}{G} - 2\right)}{2\left(3\frac{B}{G} + 1\right)} \quad (\text{II-30-c})$$

Le module de Young E décrit la réponse linéaire à la contrainte dite de traction ou de compression dans les matériaux, et utilisé pour fournir une mesure de la rigidité du solide. Les variations de ce module en fonction de la pression hydrostatique des agrégats polycristallins CuSc et CuPd sont montrées sur la figure II-9.

Pour les deux composés étudiés, on constate que E augmente avec l'augmentation de la pression. Pour le composé CuSc, E commence par la valeur 101.34 GPa à la pression nulle, et il atteint la valeur 128.51 GPa à la pression 12 GPa ; alors que pour le composé CuPd, E commence par la valeur 130.21 GPa à $P = 0$ GPa, et il atteint une valeur d'environ 167.95 GPa à une pression de 12 GPa. Nos résultats du module de Young E calculés à l'équilibre sont en bon accord avec les deux valeurs théoriques 101.09 et 126.31 GPa, respectivement rapportées par Jain et al. [18]. Pour le matériau CuSc, la déviation entre la valeur (101.34 GPa) obtenue dans ce travail et la valeur théorique (101.09 GPa) rapportée par Jain et al est estimée à 0.25 %. En outre, une valeur (109.63 GPa) très proche que celle calculée dans ce travail est rapportée dans la Réf [18].

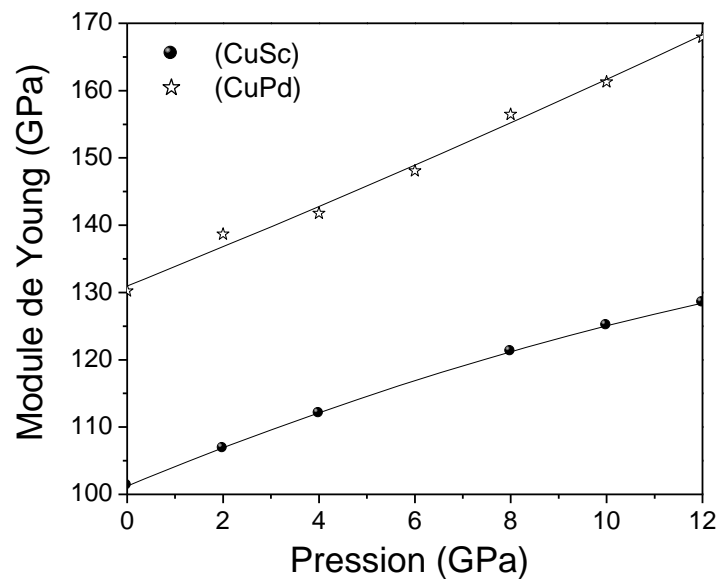


Figure II-9: Variation du module de Young E de CuSc et CuPd en fonction de la pression

Pour les deux composés étudiés, les différentes courbes illustrées sur la figure II-9 peuvent être interpolées par des fonctions quadratiques. Pour le composé CuSc, l'équation obtenue est donnée par:

$$E = 101.24 + 2.95 P - 5.71 \times 10^{-2} P^2 \quad (\text{II-31})$$

Tandis que pour le matériau CuPd, les résultats obtenus peuvent être ajustés par la fonction suivante :

$$E = 130.97 + 2.87 P + 1.96 \times 10^{-2} P^2 \quad (\text{II-32})$$

Où : le module de Young E et la pression P sont tous exprimés en GPa.

Les variations du coefficient de Poisson ν en fonction de la pression des agrégats polycristallins de CuSc et CuPd sont montrées sur la figure II-10. Pour les deux composés étudiés, on constate que ν augmente aussi avec l'augmentation de la pression. Pour le composé CuSc, ν commence par la valeur 0.306 pour la pression $P = 0$ GPa, et il atteint la valeur 0.342 à $P = 12$ GPa ; alors que pour le composé CuPd, il commence par la valeur 0.365 à $P = 0$ GPa, et il atteint une valeur d'environ 0.374 à une pression de 12 GPa.

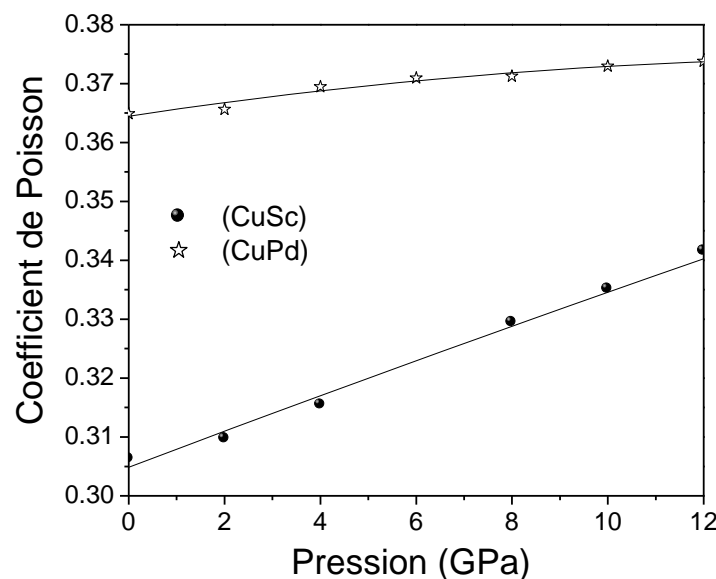


Figure II-10: Variation du coefficient de Poisson ν de CuSc et CuPd en fonction de la pression.

Nos résultats du coefficient de Poisson ν calculés à l'équilibre sont en général en accord avec les valeurs théoriques rapportées par Jain et al. [18]. Pour le matériau CuSc, notre valeur (0.306) est égale exactement à la valeur rapportée par Jain et al, alors que pour le matériau CuPd, la déviation entre notre valeur (0.365) et la valeur (0.386) rapportée par Jain et al est

estimée à 5.44 %. Il est à noter qu'un matériau covalents possède un coefficient de poisson faible ($\nu = 0.1$), tandis que pour les matériaux métalliques ($\nu = 0.33$) [87], ce qui favorise le caractère métallique des composées CuSc et CuPd. En plus, le coefficient de Poisson fournit également plus d'informations sur les caractéristiques des forces de liaison [88]. Pour les forces centrales dans les solides, la limite inférieure de ν est 0.25 et la limite supérieure de ν est 0.5 [88]. Nos valeurs de ν pour les deux composés étudiés se trouvent entre ces deux limites, ce qui montre que les forces interatomiques dans ces composés sont des forces centrales.

Pour nos composés étudiés, les différents résultats de ν illustrés sur la figure II-10 peuvent être interpolés par des fonctions quadratiques. Pour le composé CuSc, l'équation obtenue est donnée par: $\nu = 0.305 + 3.07 \times 10^{-3}P - 1.05 \times 10^{-2}P^2$, tandis que pour le composé CuPd, les résultats obtenus sont ajustés par la fonction suivante : $\nu = 0.365 + 1.22 \times 10^{-3}P - 3.77 \times 10^{-5}P^2$, où la pression P est exprimée en GPa.

Les variations du coefficient de Pugh Pu en fonction de la pression appliquée des agrégats polycristallins de CuSc et CuPd sont montrées sur la figure II-11.

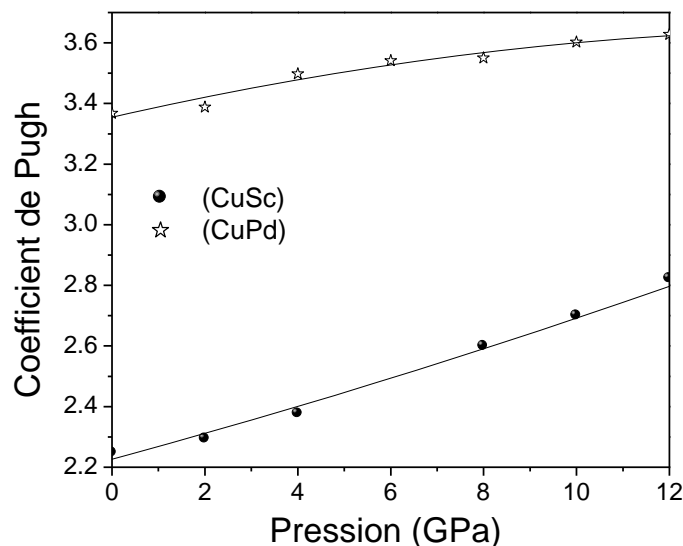


Figure II- 11: Variation du coefficient de Pugh Pu de CuSc et CuPd en fonction de la pression.

Pour les deux composés étudiés, on constate que le coefficient de Pugh augmente avec l'augmentation de la pression. Pour CuSc, Pu commence par la valeur 2.25 à $P = 0$ GPa, et il atteint la valeur 2.82 à $P = 12$ GPa ; alors que pour CuPd, Pu commence par la valeur 3.37 pour une pression nulle, et il atteint une valeur d'environ 3.63 à une pression de 12 GPa. Nous essayons maintenant de développer d'avantages de connaissances sur la nature ductile ou fragile de ces composés. Le rapport entre le module de compressibilité et le module de cisaillement (B/G) des phases polycristallines pourrait être utilisé comme mesure pour quantifier si un matériau a un caractère ductile ou fragile. Soit, d'après le critère de Pugh [85, 89] qui propose une valeur critique qui sépare la ductilité et la fragilité des matériaux.

Si $Pu > 1.75$, le matériau est ductile ; et si $Pu < 1.75$ le matériau est fragile. Nos valeurs du rapport de Pugh sont supérieures à 1.75 montrant bien que les matériaux CuSc et CuPd sont ductiles dans toute la gamme de pression 0 – 12 GPa. On note que le même comportement est observé jusqu'à 60 GPa pour le composé CuSc [46].

Nos valeurs montrent que le matériau CuPd est plus ductile que CuSc. Nos résultats obtenus du rapport B/G sont en très bon accord avec les valeurs théoriques 2.244 et 3.405, respectivement rapportées par Jain et al. [18]. Pour le matériau CuSc, la déviation entre notre valeur (2.25) et la valeur (2.244) rapportée par Jain et al ne dépasse pas 0.27 %.

Pour les deux composés étudiés, les différents résultats du coefficient de Pugh Pu illustrés sur la figure II-11 peuvent être ajustés par des fonctions quadratiques. Pour les composés CuSc et CuPd, les deux équations obtenues sont respectivement:

$$Pu_{(CuSc)} = 2.223 + 4.15 \times 10^{-2}P + 4.99 \times 10^{-4}P^2 \quad (\text{II-33-a})$$

$$Pu_{(CuPd)} = 3.355 + 3.52 \times 10^{-2}P - 1.06 \times 10^{-3}P^2 \quad (\text{II-33-b})$$

Où : la pression P est exprimée en GPa.

Le coefficient de Poisson (ν) peut aussi être utilisé comme critère de ductilité ou de fragilité.

La valeur critique de ν qui sépare la nature ductile et fragile du matériau est 0.26 [84]. Pour les matériaux fragiles, ν est inférieur à 0.26; Sinon le matériau se comporte de manière ductile. Les coefficients de Poisson calculés pour CuSc et CuPd sont supérieurs à 0.26, ce qui confirme le comportement ductile de ces matériaux.

II-4-7. Critères de stabilité mécanique

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. À partir d'une certaine valeur de pression, un nouvel arrangement atomique devient impératif et une nouvelle structure est plus appropriée que la structure initiale [45]. Les critères de stabilité de Born et Huang [90,91] 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 suivantes [92-94] :

$$(C_{11} + 2C_{12}) > 0, \quad C_{44} > 0, \quad \text{et} \quad (C_{11} - C_{12}) > 0 \quad (\text{II-35})$$

Les deux premiers critères sont reliés au module de compressibilité $B = \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3}$ et au module de cisaillement $G = C_{44}$. Le troisième critère tient compte de l'existence d'un module gérant le comportement du cristal vis-à-vis d'un cisaillement tétragonal $C' = (C_{11} - C_{12})/2$.

Dans notre cas, la propriété de stabilité mécanique à $P = 0$ GPa est satisfaisante, et les constantes élastiques obéissent à la condition $C_{12} < B < C_{11}$.

Il s'est avéré que ces critères ne sont valables que dans le cas de la pression nulle [95]. 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.

Pour les systèmes cubiques, les critères de stabilité mécanique sous la pression se résument comme suit [96] :

$$K = \frac{(B_{11} + 2B_{12})}{3} > 0, \quad G = \frac{(B_{11} - B_{12})}{2} > 0, \quad \text{et} \quad G' = B_{44} > 0 \quad (\text{II-36})$$

Où : les paramètres B_{11} , B_{12} , et B_{44} sont exprimés en fonction de la pression et des constantes élastiques comme suit [37] :

$$B_{11} = (C_{11} - p), \quad B_{12} = (C_{12} + p), \quad \text{et} \quad B_{44} = (C_{44} - p) \quad (\text{II-37})$$

En substituant dans l'équation (II-35) les valeurs de B_{11} , B_{12} , et B_{44} données dans l'équation (II-36), on obtient les conditions de stabilité mécanique pour des pressions non nulles. Les critères généralisés pour le système cubique sont donnés maintenant en fonction de la pression P par les équations suivantes [97-100] :

$$K = (C_{11} + 2C_{12} + p)/3 > 0 \quad (\text{II-38-a})$$

$$G = (C_{11} - C_{12} - 2p)/2 > 0 \quad (\text{II-38-b})$$

$$G' = C_{44} - p > 0 \quad (\text{II-38-c})$$

Les C_{ij} représentent les constantes élastiques à la pression P .

La figure II-13 représente la dépendance en pression des critères de stabilité généralisés de Born, obtenus pour les deux composés étudiés. À partir de ces courbes, on remarque qu'un comportement similaire est obtenu pour les deux composés. Il apparaît clairement que la condition de l'équation (II.37-b) est violée lorsqu'on applique une pression d'environ 25.5 GPa pour le composé CuSc, et 26.5 GPa pour CuPd, respectivement. Ceci signifie qu'une transition de phase aura lieu à ces pressions. À notre connaissance, il n'y a aucune donnée disponible dans la littérature sur les trois critères de stabilité de Born des matériaux CuSc et CuPd.

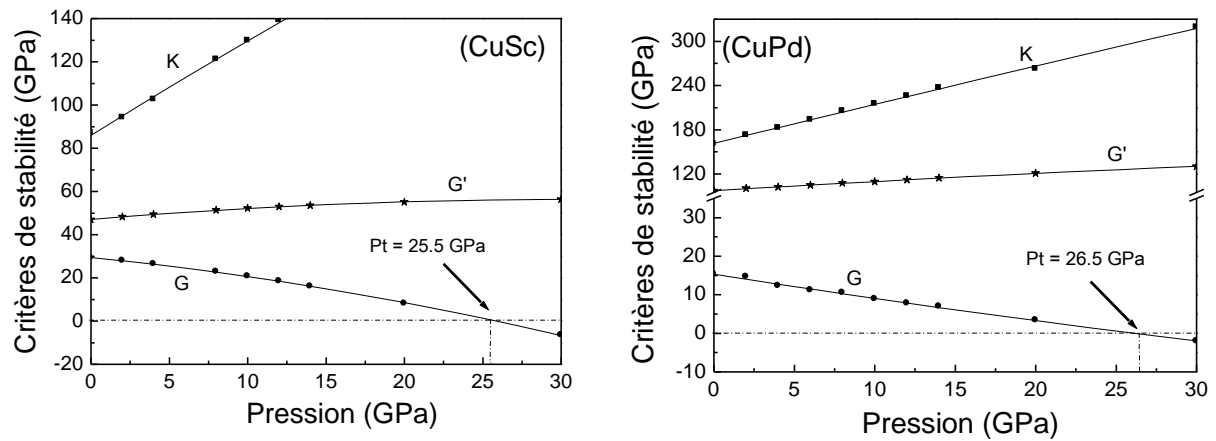


Figure II- 12 : Effet de la pression sur les critères de stabilité de Born des composés CuSc et CuPd.

Expérimentalement, l'étude de l'évolution des constantes élastiques en fonction d'une pression peut être effectuée par la diffusion Brillouin, qui utiliserait une enclume diamant (Diamond Anvil Cell), et la détermination de la transformation de phase, nécessite l'utilisation d'un microscope en focalisant le laser sur quelques microns [56].

II-4-8. Microdureté des composés CuSc et CuPd

L'essai de dureté est l'un des essais employés depuis longtemps en tant que un simple moyen de caractériser le comportement mécanique des matériaux solides. Il consiste à mesurer la pression moyenne de contact des matériaux, lors de l'enfoncement d'un indenteur sur une surface plane. La dureté est évaluée après retrait de l'indenteur, à partir de la mesure de la dimension de l'empreinte de l'indenteur, ou pendant l'essai à partir de la courbe d'indentation qui lie la profondeur d'indentation à la charge appliquée, c'est donc bien une manière de caractériser le comportement plastique du matériau. Il existe plusieurs relations empiriques de proportionnalité entre les modules d'élasticité (G , B , et E) du matériau et sa microdureté H . Parmi les relations empiriques qui relient la microdureté Vickers H_V et le module de cisaillement G (en GPa), on trouve la formule suivante [101].

$$H_V = 0.1769 G - 2.899 \quad (\text{II-34})$$

Les différents résultats de la microdureté Vickers H_V pour CuSc et CuPd, sont illustrés sur la figure II-12. Pour les composés étudiés, on constate que les valeurs de la microdureté Vickers H_V augmentent avec l'augmentation de la pression. Les valeurs de la dureté pour CuPd sont plus grandes que celles de CuSc, cela pour toute la gamme de pressions, ce qui implique que CuPd est le plus dur.

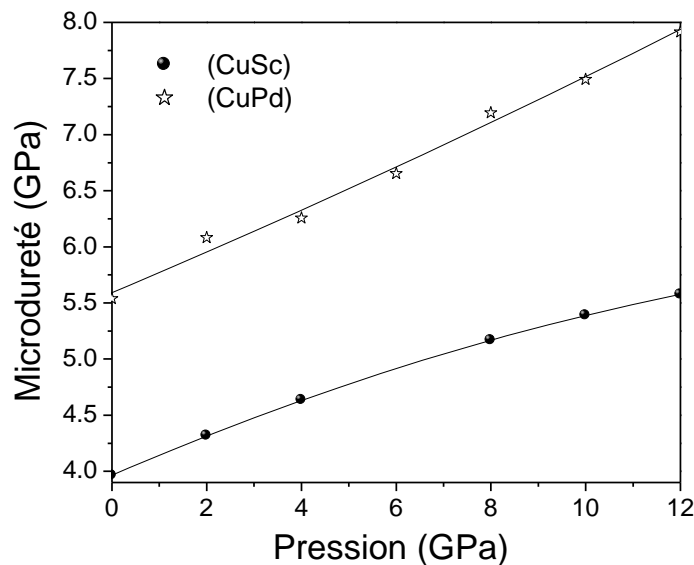


Figure II- 13 : Dépendance de la microdureté Vickers H_V des composés CuSc et CuPd en fonction de la pression.

II-4-9. Vitesses de propagation des ondes élastiques

II-4-9-1. Vitesses des ondes élastiques selon certaines directions spécifiques

Les solides cristallins ne sont pas isotropes dans leurs propriétés élastiques. Les vitesses de propagation des ondes élastiques (appelées aussi des ondes de pression ou des ondes acoustiques) dans ces matériaux, changent avec la direction de propagation de ces ondes dans ces matériaux [42].

Les ondes élastiques dans les matériaux résultent des vibrations du réseau cristallin. Si la densité ρ et les constantes élastiques C_{ij} d'un solide cristallin sont connues, les vitesses de propagation des ondes élastiques selon quelques 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.4.

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

Tableau II-4: Vitesses des ondes élastiques selon certaines directions spécifiques dans un solide cristallin cubique (L Onde longitudinale, T Onde transversale) [42].

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 [102].

La figure II-14 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} .

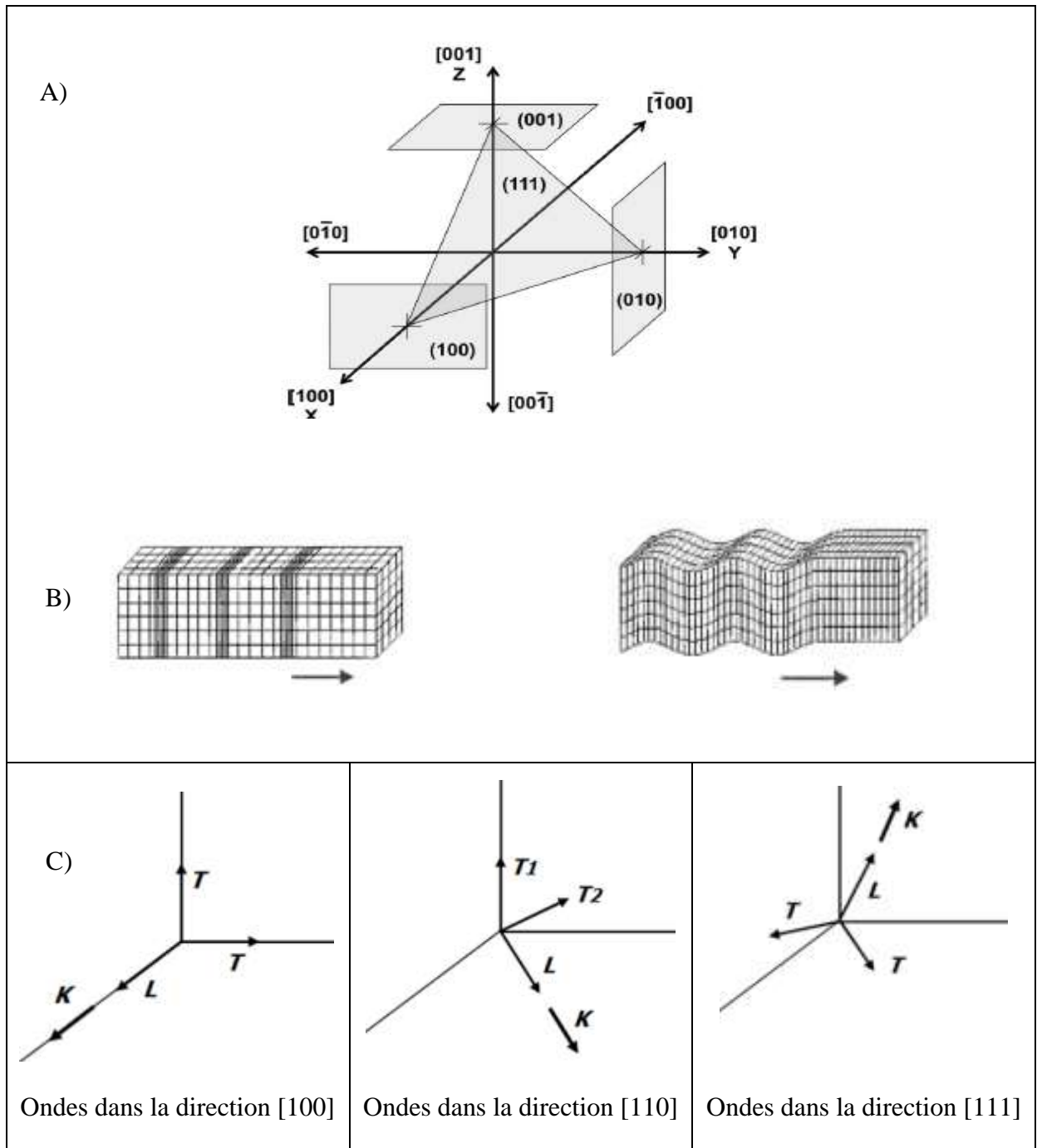


Figure II- 14: A) Indices de Miller des plans et directions ; B) Ondes longitudinales (à gauche) et transverses (à droite) ; C) Vitesses d'ondes élastiques suivant les directions $[100]$, $[110]$ et $[111]$ pour les systèmes à symétrie cubique [81, 103].

Nous avons calculé les vitesses de propagation des ondes élastiques selon certaines directions spécifiques des composés CuSc et CuPd. Les résultats sont portés dans le tableau II-5 et le tableau II-6 respectivement.

P(GPa)	[100]		[110]			[111]	
	V_L	$V_{T1, T2}$	V_L	V_{T1}	V_{T2}	V_L	$V_{T1, T2}$
0	6.218	3.794	6.642	3.794	2.990	6.778	3.280
2	6.419	3.939	6.892	3.939	3.038	7.042	3.365
4	6.638	4.074	7.157	4.074	3.074	7.321	3.440
8	7.087	4.320	7.693	4.320	3.114	7.885	3.561
10	7.280	4.434	7.932	4.434	3.119	8.138	3.611
12	7.478	4.541	8.176	4.541	3.113	8.396	3.652

Tableau II-5: Vitesses de propagation des ondes élastiques (km/s) pour certaines orientations cristallographiques spécifiques du composé CuSc. ^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	4.165	3.050	5.018	3.050	1.212	5.272	2.020
2	4.288	3.113	5.147	3.113	1.255	5.404	2.069
4	4.357	3.156	5.237	3.156	1.236	5.498	2.083
6	4.453	3.202	5.338	3.202	1.259	5.602	2.115
8	4.565	3.258	5.455	3.258	1.302	5.721	2.160
10	4.638	3.294	5.536	3.294	1.311	5.804	2.182
12	4.725	3.342	5.632	3.342	1.334	5.903	2.216

Tableau II-6: Vitesses de propagation des ondes élastiques (km/s) pour certaines orientations cristallographiques spécifiques de CuPd. ^L Onde longitudinale, ^T Onde transversale.

À travers les tableaux II-5 et II-6, on observe que toutes les vitesses de propagation des ondes élastiques longitudinales et transversales des deux composés augmentent avec l'augmentation de la pression appliquée. On voit aussi, que les vitesses transversales sont plus petites que les vitesses longitudinales, ce qui revient à la petite énergie des phonons TA en comparaison avec les phonons LA [65]. Il peut être constaté aussi, à partir de ce tableau, que les ondes élastiques longitudinales sont plus rapides suivant la direction [111] comparée aux directions [110] et [100], confirmant ainsi qu'effectivement que [111] est la direction la plus rigide [81].

II-4-9-2. Vitesses des ondes élastiques des agrégats polycristallins

Pour des agrégats polycristallins, la vitesse moyenne V_m des ondes élastiques est souvent utilisée. Elle est donnée par [45, 104, 105]:

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_T^3} + \frac{1}{V_L^3} \right) \right]^{-1/3} \tag{II-39}$$

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 V_L et transversales V_T peuvent être obtenues en utilisant le module de rigidité B , le module de cisaillement G et la densité cristalline ρ , elles sont notées équations de Navier [45, 53, 82, 105] :

$$V_L = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2}, \quad V_T = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \tag{II-40}$$

À une pression nulle, les valeurs des vitesses de propagation longitudinale V_L , transversale V_T et moyenne V_m des composés CuSc et CuPd sont portées dans le tableau II-7. D'autres

résultats rapportés par Jain et al. sont aussi rassemblés dans ce tableau. Pour les deux composés CuSc et CuPd, nos résultats des vitesses de propagation V_L , V_T et V_m s'accordent parfaitement avec les résultats théoriques rapportés par Jain et al. [52].

Paramètre	CuSc		CuPd	
	Nos résultats	Jain et al	Nos résultats	Jain et al
V_L (m/s)	5172.15	5203.95	4634.84	4586.79
V_T (m/s)	2732.82	2784.93	2137.74	2078.34
V_m (m/s)	3054.97	3110.42	2408.35	2343.30

Tableau II-7: Vitesses des ondes élastiques V_L , V_T et V_m des composés CuSc et CuPd en comparaison avec les valeurs de Jain et al. [52]

Les valeurs des vitesses de propagation des ondes élastiques V_L , V_T et V_m des agrégats polycristallins des composés CuSc et CuPd sont illustrées sur la figure II-15.

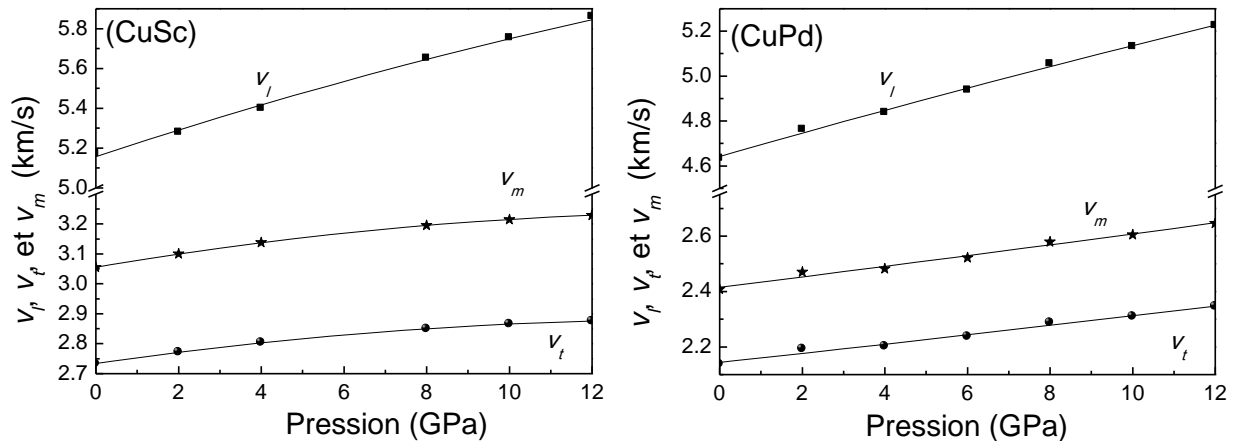


Figure II-15: Variation des vitesses des ondes élastiques longitudinale V_L , transversale V_T et moyenne V_m des composés CuSc et CuPd en fonction de la pression.

À 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. Pour le composé CuSc, les différentes courbes illustrées sur la figure II-15 peuvent être interpolées par les équations suivantes:

$$V_L = 5.1573 + 6.854 \times 10^{-2}P - 9.419 \times 10^{-4}P^2 \quad (\text{II-41-a})$$

$$V_T = 2.7337 + 1.992 \times 10^{-2}P - 6.729 \times 10^{-4}P^2 \quad (\text{II-41-b})$$

$$V_m = 3.0554 + 2.351 \times 10^{-2}P - 7.524 \times 10^{-4}P^2 \quad (\text{II-41-c})$$

Tandis que pour le matériau CuPd, les résultats obtenus peuvent être ajustés par des fonctions quadratiques ci-dessous :

$$V_L = 4.6420 + 5.273 \times 10^{-2}P - 3.326 \times 10^{-4}P^2 \quad (\text{II-42-a})$$

$$V_T = 2.144 + 1.619 \times 10^{-2}P - 0.6514 \times 10^{-4}P^2 \quad (\text{II-42-b})$$

$$V_m = 2.4153 + 1.865 \times 10^{-2}P - 0.617 \times 10^{-4}P^2 \quad (\text{II-42-c})$$

Où : V_L , V_T et V_m sont toutes exprimées en km/h , et la pression P est exprimée en GPa.

II-4-10. Température de debye et température de fusion

La température de Debye est par définition, la température à partir de laquelle, on ne peut pas exciter des modes de plus haute énergie [106]. C'est un paramètre fondamental important étroitement lié à diverses propriétés physiques telles que la chaleur spécifique et la température de fusion. Elle est employée pour distinguer les limites haute et basse température pour un solide. En tant que règle générale, une valeur élevée de θ_D implique une conductivité thermique et une température de fusion associées élevées. Cette température peut être calculée à partir de la chaleur spécifique ou encore à partir des propriétés élastiques. 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 [45].

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \omega_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[\frac{6\pi^2 N K V_m^3}{V} \right]^{1/3} \quad (\text{II-43})$$

Où : $\hbar = h/2\pi$, h : est la constante de Planck, k_B :est la constante de Boltzmann ($k_B = 1.38062 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$), 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.

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, peut être donc simplifiée comme suit [107, 108]:

$$\theta_D = \frac{h}{2\pi k_B} \left[\frac{6\pi^2 NK V_m^3}{V} \right]^{1/3} = \frac{h}{k_B} \left[\frac{6\pi^2 V_m^3}{8\pi^3 \left(\frac{V}{NK}\right)} \right]^{1/3} = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3}{4\pi V_a} \right]^{1/3} V_m \quad (\text{II-44})$$

Dans le cas de la phase B2, la maille primitive contient seulement une seule molécule, les atomes étant placés aux positions $(0, 0, 0)$ et $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ 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.

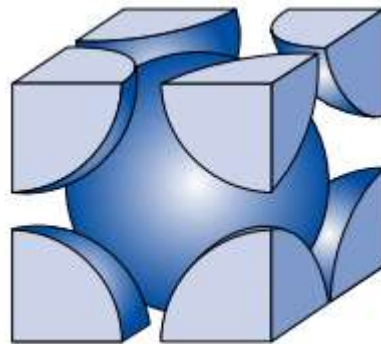


Figure II- 16: Structure cristalline des composés binaires dans la phase CsCl (B2).

Dans ce cas, le volume atomique peut se calculer par : $V_a = V/2$, où : V présente le volume de la maille conventionnelle.

D'où, l'équation (II-43) peut se simplifier comme suit [45]:

$$\theta_D = 375.1 \frac{V_m}{a} \quad (\text{II-45})$$

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).

À une pression nulle, les valeurs de la température de Debye θ_D des composés CuSc et CuPd sont portées dans le tableau II-8. D'autres résultats rapportés par Jain et al. sont aussi rassemblés dans ce tableau. Pour les deux composés étudiés, nos résultats de θ_D s'accordent parfaitement avec les résultats théoriques rapportés par Jain et al. [52]. La déviation entre notre résultat (351.4 K) du composé CuSc et le résultat théorique (357.58 K) [52] est seulement de l'ordre de 1.73 %.

Paramètre	CuSc		CuPd	
	Notre résultat	Jain et al. [52]	Notre résultat	Jain et al. [52]
θ_D (K)	351.4	357.58	301	291.49

Tableau II-8: Température de Debye (θ_D) des composés CuSc et CuPd en comparaison avec les valeurs de Jain et al. [52]

L'effet de la pression sur les variations des valeurs de la température de Debye des agrégats polycristallins des composés CuSc et CuPd sont illustrées sur la figure II-17.

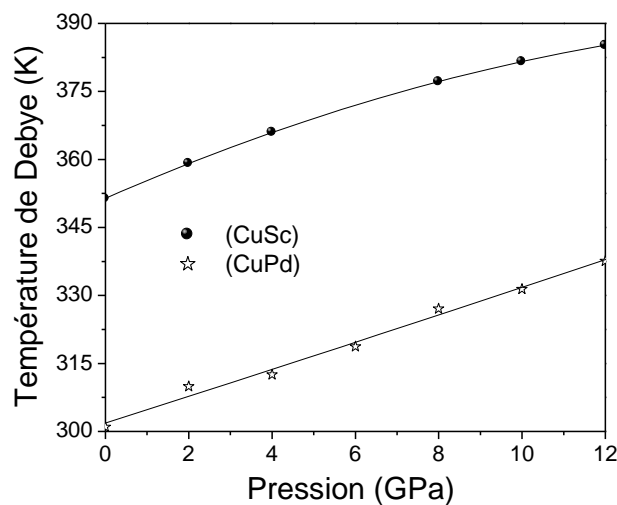


Figure II- 17: Variations de la température de Debye θ_D des agrégats polycristallins des composés CuSc et CuPd en fonction de la pression.

À travers cette figure, on constate que la température de Debye θ_D augmente d'une façon monotone avec l'augmentation de la pression pour les deux composés. Cette augmentation de θ_D s'explique par la décroissance du volume des composés étudiés sous l'application de la pression ($\theta_D \propto 1/V$). Les courbes illustrées sur la figure II-17 peuvent être ajustées par les deux équations suivantes, respectivement :

$$\theta_{D(\text{CuSc})} = 351.42 + 4.03 P - 10.13 \times 10^{-2} P^2 \quad (\text{II-46-a})$$

$$\theta_{D(\text{CuPd})} = 301.86 + 2.93 P - 0.61 \times 10^{-2} P^2 \quad (\text{II-46-b})$$

Où θ_D est exprimée en K, et P est exprimée en GPa.

Pour le systèmes cubique, la température de fusion T_m peut être exprimée en fonction de la C_{11} comme suit [45] : $T_m = 553 + (5,91 / \text{GPa}) C_{11} \pm 300 \text{ K}$. Les résultats obtenus de la température de fusion T_m sont : $1298 \pm 300 \text{ K}$ pour CuSc et $1623 \pm 300 \text{ K}$ pour CuPd, respectivement. À notre connaissance, il n'y a aucune donnée disponible dans la littérature sur la température de fusion T_m pour les matériaux CuSc et CuPd dans la phase CsCl.

II-5. Conclusion

Dans ce deuxième chapitre, nous avons étudiés les propriétés structurales et mécaniques des composés CuSc et CuPd.

On se servant des équations d'états de Murnagan et de Vinet, nous avons déterminés les propriétés de l'états fondamental, (le volume à pression nulle V_0 , le paramètre de maille a_0 , le module de rigidité B_0 et sa dérivé B'_0). Nos résultats sont en bon accord avec ceux des autres chercheurs, nous avons trouvés aussi que CuPd et plus rigide que CuSc.

En calculant les différentes valeurs des constantes élastiques, les résultats obtenus sont en accord avec les autres valeurs de la littérature. Nous avons constaté aussi que le composé

CuPd a des propriétés mécaniques supérieures en le comparant à CuSc. Les valeurs de la pression de Cauchy confirment la liaison métallique des deux matériaux étudiés.

En utilisant les critères de stabilité à l'état fondamental, les calculs montrent la stabilité mécanique à l'équilibre de ces deux composés.

Les variations des propriétés structurales et mécaniques sont étudiées en fonction de la pression isostatique. A ce stade, nous avons suivi le changement du volume en fonction de la pression. Le changement du volume des deux composés a la même allure, mais CuSc est plus compressible que CuPd. Cela est confirmé par l'étude des autres paramètres tels que, le module de compressibilité, et le module de Young.

Sans oublier les constantes élastiques, qui ont une très grande importance dans l'étude et le calcul d'autres paramètres, en particulier, le facteur d'anisotropie, le module de cisaillement, et les critères de stabilité mécanique. Nous avons trouvé que CuSc est stable mécaniquement jusqu'à une pression de 25.5 GPa, tandis que CuPd est stable jusqu'à une pression de 26.5 GPa.

En outre, un modèle mathématique est déterminé pour la plupart des propriétés mécaniques afin de simuler son évolution en fonction de la pression.

Références II

- [1] S. Pommier, Mécanique des Matériaux, Polycopié de cours, Université Pierre et Marie Curie (2009-2010).
- [2] D. Bijl, H. Pullan, *Physica* **21** (1955) 285-298.
- [3] R. F. Cooper, B. Yates, *Cryogenics* **10** (1970) 442-444.
- [4] T. Rubin, H.W. Altman, H.L. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 5289-5293.
- [5] G. V. Bunton, S. Weintroub, *Cryogenics* **8** (1968) 354-360.
- [6] G. K. White, J.G. Collins, *J. Low Temp. Phys.* **7** (1972) 43-75.
- [7] K. O. McLean, C. A. Swenson, C. R. Case, *J. Low Temp. Phys.* **7** (1972) 77-98.
- [8] D. L. Martin, *Can. J. Phys.* **38** (1960) 17-24.
- [9] R. A. Robie, B. S. Hemingway, W. H. Wilson, *J. Res. US Geol. Surv.* **4** (1976) 631-644.
- [10] O. Prakash, A. Rao, P. N. Dheer, *P. J. Phys.* **39** (1992) 655-660.
- [11] F. Jona, P. M. Marcus, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 094113 (8 pages).
- [12] F. Jona, X. Z. Ji, P. M. Marcus, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 172101 (4 pages).
- [13] C. Bercegeay, S. Bernard, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 214101 (9 pages).
- [14] Z. Tang, M. Hasegawa, Y. Nagai, M. Saito, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 195108 (8 pages).
- [15] Y. B. Liu, X. S. Li, Y. L. Feng, Y. L. Cui, X. Han, *Physica B* **394** (2007) 14-17.
- [16] H. Kangarlou, A. Abdollahi, *Int. J. Thermophys.* **35** (2014) 1501-1511.
- [17] R. P. Elliott, Constitution of binary alloys, 1-2, McGraw-hill Book Company, New-York, St. Louis, San Francisco, (1979).
- [18] E. Jain, G. Pagare, S. S. Chouhan, S. P. Sanyal, *Comput. Mater. Sci.* **83** (2014) 64-69.
- [19] M. A. Baranov, *Elektron. Fiz. Tekh. Zh.* **1**(1), (2006) 34-48 [EPHJTJ **1**, (2006) 49-62].
- [20] T. Fu, X. Peng, C. Feng, Y. Zhao, Z. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **356** (2015) 651-658.
- [21] H. F. Franzen, A. V. Hariharan, *J. Chem. Thermodynamics*, **12** (1980) 975-984.
- [22] C. Hammond, The Basics of Crystallography and Diffraction, Third Edition, Oxford University Press (2009).

- [23] W. Xue, Y. Yu, Y. Zhao, H.L. Han, T. Gao, *Comput. Mater. Sci.* **45** (2009) 1025-1030.
- [24] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, *J. Phys. Condens. Matter* **14** (2002) 2717-2744.
- [25] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 7892-7895.
- [26] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, *Z. Kristallogr.* **220** (2005) 567-570.
- [27] M. C. Payne, M. P. Teter, D.C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64** (1992) 1045-1097.
- [28] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865-3868.
- [29] A. Sari, Thèse de doctorat, Université Abou Bakr Belkaïd de Tlemcen (2015).
- [30] CASTEP. User's manual (2005).
- [31] J. D. Pack, H.J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* **16** (1977) 1748-1749.
- [32] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 5188-5192.
- [33] R. E. Gibson, O. H. Loffer, *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 898-906.
- [34] F. D. Murnaghan, *Proc. Symp. Appl. Math.* **1** (1949) 158-174.
- [35] F. D. Murnaghan, Finite deformation of an elastic solid, John Wiley and Sons, Inc., New York (1951).
- [36] F. Birch, *Phys. Rev.* **7**(1947) 809-824.
- [37] F. Birch, *J. Geophys. Res.* **83** (1978) 1257-1268.
- [38] P. Vinet, J. Ferrante, J. R. Smith, J. H. Rose, *J. Phys. C* **19**, (1986) L 467-L473.
- [39] P. Vinet, J. Ferrante, J. R. Smith, J. H. Rose, *J. Phys. Cond. Matter* **1**, (1989) 1941-1963.
- [40] G. Parsafar, E. A. Mason, *Phys. Rev.* **349** (1994) 3049-3060.
- [41] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* **30** (1944) 244-247.
- [42] S. Adachi, Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors, John Wiley & Sons, New York, (2005).
- [43] B. Silvi, P. D'Arco, Modelling of Minerals and Silicated Materials, Kluwer Academic

- Publishers, (1997).
- [44] B. Silvi, P. D'Arco, Topics In Molecular Organization and Engineering, Volume 15, Modelling of Minerals and Silicated Materials, Kluwer Academic Publishers, (2002)
 - [45] N. Bioud, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif (2018).
 - [46] Md. Lokman Ali, Md. Z. Rahaman, Md. A. Rahman, *Int. J. Comp. Mat.* **5**(4) (2016) 1650024-16.
 - [47] M. Rajagopalan, M. Sundareswari, *AIP Conference Proceedings* **1349** (2011) 801-802.
 - [48] S. Daoud, R. Mezouar, A. Benmakhlouf, *International Journal of Physical Research*, **6** (1) (2018) 49-52. DOI: 10.14419/ijpr.v6i1.10754
 - [49] S. Lamraoui, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba (2014).
 - [50] C. Sifi, Thèse de doctorat, Université de Anaba (2010).
 - [51] F. Hatert, Géologie-Minéralogie, Connaître et reconnaître les minéraux, Cristallographie, cristalochimie, techniques d'identification (niveau B), Technosup (2015).
 - [52] E. Jain, G. Pagare, S. S. Chouhan, S. P. Sanyal, [*Comput. Mater.Sci.* **83** (2014) 64-69], *Comput.Mater.Sci.* **118** (2016) 365- 366.
 - [53] E. Schreiber, O. L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and their Measurement, McGraw-Hill, New York, (1973).
 - [54] A. P. Boresi, R. J. Schmidt, Advanced Mechanics Of Materials, 6th Edition, John Wiley & Sons, Inc, (2003).
 - [55] R. E. Newnham, Properties of Materials, Anisotropy, Symmetry, Structure, Oxford University Press (2005).
 - [56] N. Lebga, Thèse de doctorat, Université de Sétif (2011).
 - [57] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 8th edition, John Wiley & Sons, New York (2005).
 - [58] Y. Chaouche, Thèse de doctorat, Université de Tébessa (2017).
 - [59] V. Trinite, Thèse de doctorat, Ecole polytechnique, France (2006).
 - [60] J. Lubliner : Plasticity theory. University of California, Berkeley (2008).

- [61] T. H. K. Barron, M. L. Klein, *Proc. Phys. Soc.* **85** (1965) 523-532.
- [62] J. Nye, Propriétés physiques des cristaux, Edition Dunod, Paris (1961).
- [63] S. Jhi, J. Ihm, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Nature* **399** (1999) 132-134.
- [64] O. Youb, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem (2019).
- [65] W. Sekkal, H. Aourag, M. Certier, *J. Phys. Chem. Solids* **59** (8) (1998) 1293-1301.
- [66] T. Chihi, Thèse de doctorat, Université de Sétif (2012)
- [67] J. Du, B. Wen, R. Melnik, Y. Kawazoe, *J. Alloys and Compounds* **588** (2014) 96–102.
- [68] M. C. Gao, L. Ouyang, O. N. Dogan, *J. Alloys. Compd.* **574** (2013) 368–376.
- [69] D. M. Teter, *MRS Bull.* **23** (1998) 22-27.
- [70] Q. A. Ta, Thèse de doctorat, Autre. Ecole Centrale Paris (2011).
- [71] C. Zener, Elasticity and anelasticity of metals. University of Chicago Press, Chicago (1948).
- [72] B. A. Auld, Acoustic fields and waves in solids, volume 1-2. John Wiley & Sons, (1973).
- [73] S. Adachi, Physical properties of III-V semiconductor compounds, John Wiley & Sons, New York (1992).
- [74] R. E. Newnham, Properties of Materials; Anisotropy, Symmetry, Structure, Oxford University Press, New York (2005).
- [75] S. Bouras, Thèse de doctorat, Université de Sétif (2015).
- [76] G. Grimvall, Thermophysical properties of materials, North-Holland, Amsterdam (1999).
- [77] W. Voight, L. Der Kristallphysik, Johnson Reprint Corp, (1928).
- [78] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* **9** (1929) 49-58.
- [79] H. Zhao, A. Chang, Y. Wang, *Physica B, Condens. Matter.* **404**, (2009) 2192-2196.
- [80] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Lond.* **65** (1953) 909.
- [81] K. Haddadi, Thèse de doctorat, Université de Sétif (2013) ;
- [82] B. Romanowski, D. Chrobak, J. Räisänen, R. Nowak, *Comput. Mater. Sci.* **109** (2015)

- [83] M. W. Barsoum, T. El-Raghi, W. D. Porter, H. Wang, *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 6313-6316.
- [84] M. W. Mohamedi, Thèse de doctorat, Université Djilali Liabes, Sidi Bel Abbes (2018)
- [85] S. F. Pugh, *Philos. Mag.* **45** (1954) 823-843.
- [86] D. Varshney, G. Joshi, M. Varshney, S. Shriya, *Solid State Sci.* **12** (2010) 864-872.
- [87] J. haines, J. Leger, G. Bocquillon. *Annu. Rev. Mater. Res.* **31** (2001) 1-23.
- [88] H. Fu, D. Li, F. Peng, T. Gao, X. Cheng, *Comput. Mater. Sci.* **44** (2008) 774-778.
- [89] I. R. Shein, A. L. Ivanovskii, *J.Phys. condens. Matter* **20** (2008) 415218-415222.
- [90] M. Born, *Proc. Camb. Philos. Soc.* **36** (1940) 160-172.
- [91] M. Born, K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices*, Clarendon, Oxford, (1956).
- [92] B. B. Karki, L. Stixrude, R. M. Wentzcovitch, *Rev. Geophys.* **39**(4) (2001) 507-534.
- [93] M. Born, in *On the stability of crystal lattices. I*, Cambridge University Press, (1940), p. 160.
- [94] Z. J. Wu, E. J. Zhao, H. P. Xiang, X. F. Hao, J. Meng, *Phys. Rev. B* **76** (2007) 054115-054129.
- [95] J. Wang, J. Li, S. Yip, *Phy. Rev. B.* **52** (1995) 12627-12635.
- [96] K. Mizushima, S. Yip E. Kaxiras, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 14952-14959.
- [97] S. Yip, J. Li, M. Tang, J. Wang, *Mat. Sci. Eng.* **A317** (2001) 236-240.
- [98] G. V. Sinko, A. Smirnov, *J. Phys. Condens.Matter.***14** (2002) 6989-7005.
- [99] K. Bouamama, N. Lebga, K. Kassali, *High Pressure Res.* **25** (3) (2005) 217-225.
- [100] M. F. M. Taib, M. K. Yaakob, A. Chandra, A. K. Arof, M. Z. A. Yahya, *Adv. Mater. Res.* **501** (2012) 342-346.
- [101] A. Bouhemadou, D. Allali, S. Bin-Omran, *Mater. Sci. Semicond. Process*, **38** (2015) 192-202.
- [102] M. A. Ghebouli, Thèse de doctorat; Université Bordj Bou Arréridj (2015)
- [103] S. Ayrinhac, *Introduction à l'élastostatique et à l'élastodynamique dans les solides*,

Polycopié de cours, Sorbonne Université, (U.E. 4P062). http://www-ext.imPMC.upmc.fr/~ayrinhac/documents/Acoustique_des_materiaux_cours.pdf

- [104] S. Daoud, *International Journal of Advanced Research in Physical Science*, **1**(6) (2014) 1-11. www.arcjournals.org/pdfs/ijarps/v1-i6/1.pdf
- [105] O. L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* **24** (1963) 909-917.
- [106] F. Boukabrine, Thèse de doctorat, Université de Sidi Bel Abbès (2017).
- [107] S. Boucetta, T. Chihi, B. Ghebouli, M. Fatmi, *Mater. Sci. Poland.* **28** (1) (2010) 347-355.
- [108] P. Wachter, M. Filzmoser, J. Rebisant, *J. Phys. B.* **293** (2001) 199-223.

C *Chapitre III*

Propriétés thermodynamiques

Chapitre III**PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES****Sommaire**

III-1.	Introduction	100
III-2.	Propriétés thermodynamiques et modèle de Debye	100
III-2-1.	Volume de la maille	104
III-2-2.	Module de compressibilité isothermique	105
III-2-3.	Capacités calorifiques.....	107
III-2-4.	Coefficient de dilatation thermique.....	110
III-2-5.	Température de Debye.....	112
III-2-6.	Vitesses des ondes élastiques.....	114
III-2-7.	L'entropie.....	115
III-2-8.	Paramètre de Grüneisen.....	117
III-2-9	Module de compressibilité adiabatique.....	118
III-3.	Conclusion	119
	Références III	121

III-1. Introduction

Les propriétés thermodynamiques sont très importantes pour expliquer certaines caractéristiques des matériaux, en particulier à des températures et pressions élevées.

Les calculs des propriétés structurales et élastiques effectués précédemment dans ce travail ont été réalisés par une méthode basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, où la température est prise égale à zéro, donc cette méthode nous permet d'avoir les propriétés à $T = 0K$. Alors que de nombreuses applications technologiques impliquent l'application de sévères contraintes, (telles que de hautes pressions et de hautes températures), ce qui nous a motivé à étudier les propriétés thermodynamiques de ces deux composés considérés.

En outre, 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, à savoir les stabilités chimique et thermique, la stabilité et le comportement mécanique, la formation des phases et changement de la microstructure, ...etc; 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 [1, 2].

Dans la suite de cette section nous allons présenter et discuter les résultats obtenus concernant l'évolution du volume V , les capacités calorifiques (C_p et C_V), le coefficient de dilatation thermique α , la température de Debye (θ_D), le module de compressibilité B , et autres propriétés des deux composés CuX (X=Sc, Pd) en fonction de la température et la pression.

III-2. Propriétés thermodynamiques et modèle de Debye

À une température $0K$, les atomes ont une énergie minimale. Quand la chaleur est fournie au matériau, les atomes gagnent de l'énergie thermique et vibrent à une amplitude et une fréquence particulière. Cette vibration produit une onde élastique appelée un « phonon ».

Les propriétés thermodynamiques d'un matériau sont étroitement liées à ce phénomène [3], et leur détermination est basée sur la connaissance de l'équation d'état (EOS). L'équation d'état d'une phase cristalline décrit le comportement de celle-ci en fonction du changement des paramètres macroscopiques tels que la pression et la température.

Les propriétés thermodynamiques des matériaux étudiés dans ce travail sont obtenues en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye [4-9], implémenté dans le code GIBBS [5, 10, 11]. Ce programme a été élaboré par Blanco et ces collègues [12, 13] et sa méthode de calcul est bien décrite dans la Réf [12]. Le programme se concentre sur l'obtention d'autant que possible de renseignements thermodynamiques à partir d'un ensemble minimal de données (E, V).

Habituellement, les propriétés thermodynamiques des solides sont très utiles dans plusieurs domaines d'applications technologiques et industrielles. Pour calculer les propriétés thermodynamiques moyennant GIBBS, on intègre un tableau de data énergie totale du système en fonction du volume $E(V)$. Ces datas s'obtiennent par optimisation de la géométrie d'équilibre du cristal pour des pressions constantes en utilisant un code de calcul *ab-initio*, CASTEP par exemple, (le programme que nous avons utilisé). L'effet thermique peut être ensuite introduit dans les calculs via l'énergie vibrationnelle libre de Helmholtz F_{vib} qui se présente dans l'expression de l'énergie libre de Gibbs $G^*(V; P, T)$ définie sous la forme suivante [5, 10, 14]:

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + F_{vib}[\theta(V); T] \quad (\text{III-1})$$

Où, V : est le volume, P : la pression, T : la température, et $E(V)$ représente l'énergie totale par cellule élémentaire, qu'est obtenue directement à partir du calcul *ab-initio*, PV : c'est une quantité qu'est correspond à la condition de pression hydrostatique constante, F_{vib} : c'est les

contributions des vibrations de réseau à l'énergie libre (l'énergie libre de Helmholtz), et $\theta(V)$ représente la température de Debye.

Dans le modèle quasi-harmonique de Debye, le terme des contributions des vibrations de réseau à l'énergie libre (Énergie libre de Helmholtz) F_{Vib} peut être donnée par [10, 15]:

$$F_{Vib}(\theta; T) = n k_B T \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T) \right] \quad (\text{III-2})$$

Où : $D(\theta/T)$ représente l'intégrale de Debye, et n c'est le nombre d'atomes par cellule.

Alors, ce sont les vibrations du réseau qui assurent le transfert de la chaleur dans le matériau.

Sous l'action d'un changement de température, les atomes gagnent une énergie thermique qui conduit à une vibration dont la fréquence est une fonction du module élastique et de la masse volumique du solide. La vibration de chaque atome est transmise aux atomes voisins et produit l'onde élastique quantifiable (le phonon).

Pour un solide isotrope, la température de Debye θ est donnée par l'expression suivante [6,10] :

$$\theta = \frac{\hbar}{k_B} \left[6\pi^2 V^{\frac{1}{3}} n \right]^{\frac{1}{3}} f(\nu) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (\text{III-3})$$

Où : \hbar c'est la constante de Planck réduite, k_B c'est la constante de Boltzmann, M étant la masse moléculaire par cellule unitaire, et B_s c'est le module de compressibilité adiabatique.

Le module de compressibilité adiabatique B_s est approximé par la compressibilité statique, il peut être écrit comme suit [9, 10]:

$$B_s \cong B(V) = V \left[\frac{d^2 E(V)}{d V^2} \right] \quad (\text{III-4})$$

Où : $E(V)$ est l'énergie totale du cristal à $T= 0K$.

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

La quantité $f(\nu)$ est donnée en fonction de (ν) comme suit [8, 16] :

$$f(\nu) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\nu}{1-2\nu} \right)^{\frac{3}{2}} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (\text{III-5})$$

Le coefficient de Poisson est pris égal à 0.25 [1, 17]. Ainsi, la fonction de Gibbs $G^*(V; P, T)$ en fonction de $(V; P, T)$ peut être minimisée par rapport au volume V .

$$\left[\frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right]_{P,T} = 0 \quad (\text{III-6})$$

La capacité calorifique C_V , l'entropie S et le coefficient de dilatation thermique α sont donnés par les expressions suivantes [1, 4, 5] :

$$C_V = 3nk_B \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (\text{III-7})$$

$$S = nk_B \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (\text{III-8})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{III-9})$$

Où B_T et γ sont le module de compressibilité isothermique et le paramètre de Grüneisen, respectivement. Ils sont définis comme suit [5, 10] :

$$\gamma = -\partial \ln \theta(V) / \partial \ln V \quad (\text{III-10})$$

$$B_T = V(\partial^2 F_{vib} / \partial V^2)_T \quad (\text{III-11})$$

Donc à partir du modèle quasi-harmonique de Debye, on peut calculer les grandeurs thermodynamiques pour toute température et pression à partir des données $E - V$ calculées à $T = 0K$.

Les propriétés thermodynamiques ont été déterminées dans la gamme de pression 0 – 12 GPa pour les deux composés, et des gammes de températures ente 0 – 1000 K pour le composé intermétallique CuSc et de 0 à 600K pour le composé CuPd, respectivement.

III-2-1. Volume de la maille

L'utilisation des données volumétriques permet l'estimation d'autres propriétés physiques des solides. D'un point de vue thermodynamique, la connaissance du volume en fonction de la température et de la pression (équation d'état) nous a permis de comprendre les équilibres entre les phases d'un côté, et d'un autre côté de calculer des autres grandeurs énergétiques, à savoir : l'enthalpie, la capacité calorifique, l'entropie ...etc.

Afin d'examiner l'effet de la pression et de la température sur le volume des deux composés CuSc et CuPd, nous avons tracé la variation du volume en fonction de la pression à différentes valeurs de la température, et en fonction de la température à différentes valeurs de la pression (Fig. III-1). On constate que les deux composés ont des allures presque similaires avec une petite différence de volume. 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. Pour une pression nulle, le volume du composé CuSc augmente de sa valeur $34,96\text{Å}^3$ pour $T = 0\text{K}$ à $35,95\text{Å}^3$ pour $T = 600\text{K}$, avec une augmentation de 2,84 %. Pour la pression 12 GPa, il varie de $31,27\text{Å}^3$ à $31,78\text{Å}^3$ avec une augmentation de 1,54 %.

Pour le composé CuPd, le volume pour une pression nulle, augmente de la valeur $27,28\text{Å}^3$ pour $T = 0\text{K}$ à $27,97\text{Å}^3$ pour $T = 600\text{K}$, avec une augmentation de 2,55 %, alors que à $P = 12\text{ GPa}$, il varie de $25,5\text{Å}^3$ à $25,89\text{Å}^3$ avec une augmentation de 1,02 %.

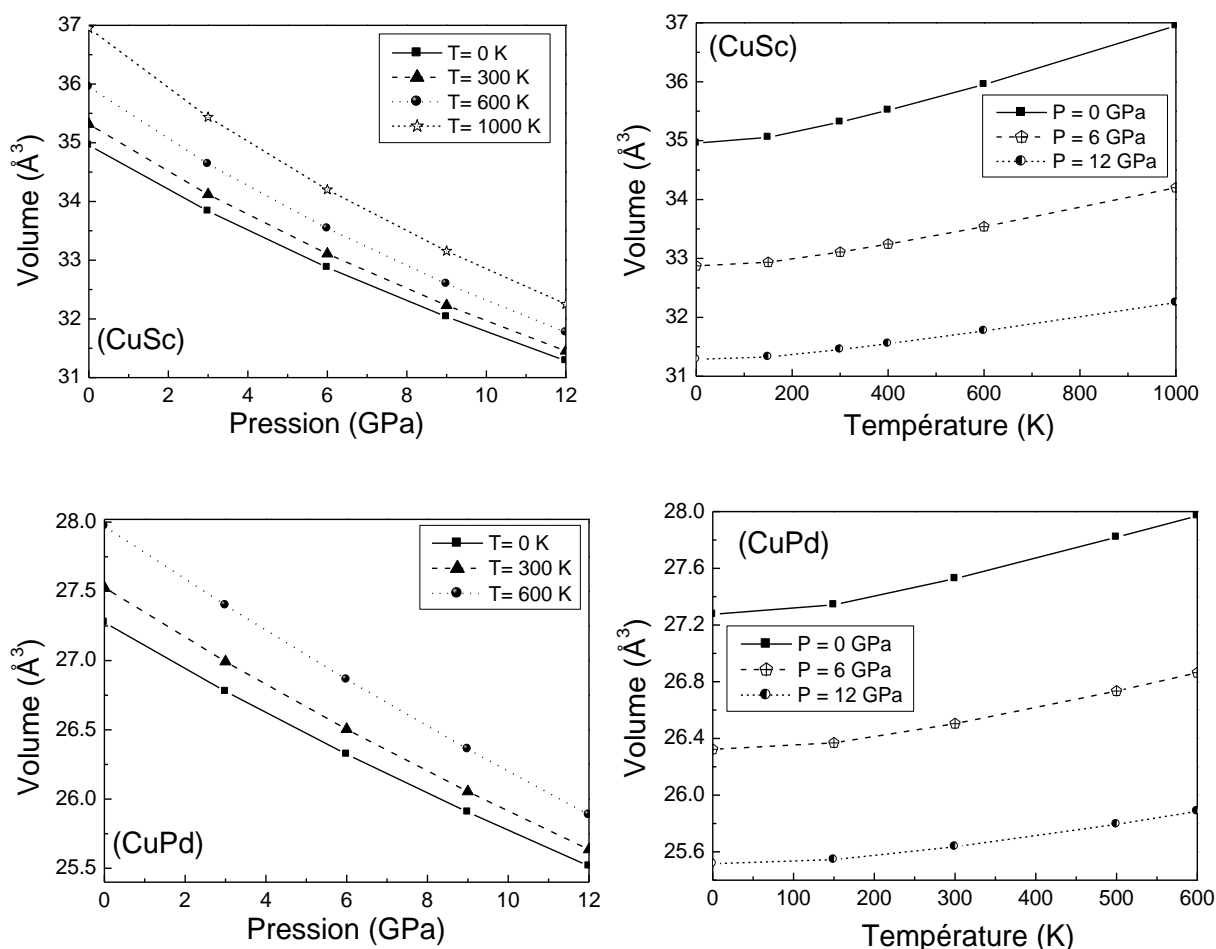


Figure III-1: Variation du volume des composés CuSc et CuPd en fonction de la pression et de la température.

De l'autre côté, nous avons trouvé que le volume de CuSc a diminué de 10,5 % pour une pression 12 GPa par rapport à la pression nulle, cela pour la température 0K, et a diminué de 11,6% pour la pression 12GPa par rapport à la pression nulle, cela pour la température 600K.

Tandis que la diminution est de 6,45 % et 7,45 % pour le composé CuPd. De ces valeurs, nous avons conclu que CuSc est plus compressible que CuPd.

III-2-2. Module de compressibilité isothermique

La figure III-2 présente l'effet de la température et la pression sur les variations du module de compressibilité isothermique B_T des deux composés CuSc et CuPd dans la phase CsCl.

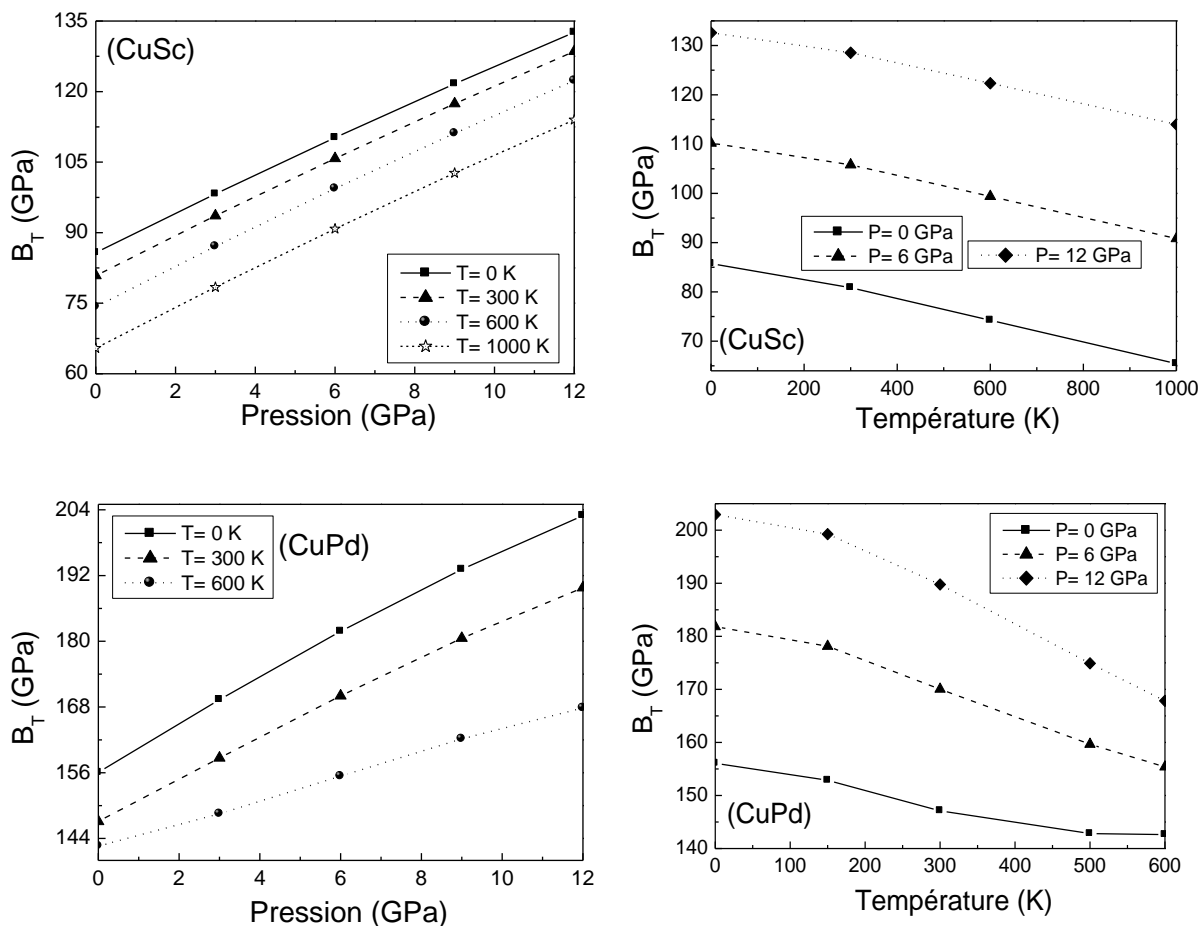


Figure III-2: Variation du module de compressibilité isothermique B_T de CuSc et CuPd en fonction de la pression et de la température.

À travers cette figure, il peut être remarqué facilement que B_T décroît graduellement en fonction de la température, par contre lorsque la pression augmente, les valeurs de B_T augmentent pour une température donnée. La décroissance de la température et l'augmentation de la pression ont des effets similaires.

Le taux de diminution de B_T avec la température décroît lorsque nous faisons augmenter la pression. À une pression nulle, la diminution de B_T pour CuSc est estimée à 11.5 GPa durant le passage de 0 à 600K, alors qu'à une pression $P = 12$ GPa, la différence entre les deux valeurs pour les mêmes températures est estimée à 10.3 GPa.

En confrontant ces courbes à celles de la figue III- 1 relative à la variation du volume V , nous remarquons un comportement inversé, c'est-à-dire que B_T et V évoluent d'une manière contraire ($B \sim V^{-1}$).

III-2-3. Capacités calorifiques

La capacité calorifique, appelée aussi chaleur massique ou chaleur spécifique d'un matériau est une propriété physique très importante, qui permet de relier les variations de la température du réseau au nombre de phonons présents. Elle est définie comme la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter sa température d'un degré, exprimée en joules par Kelvin (J/K). C'est une grandeur extensive : plus la quantité de la matière est importante, plus la capacité thermique est grande [18].

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 [1, 19].

On définit deux grandeurs macroscopiques qui sont les capacités calorifiques à pression et à volume constants soient respectivement C_P et C_V telles que [20] :

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad \text{et} \quad C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \quad (\text{III-12})$$

La capacité calorifique à pression constante, C_P est égale à la dérivée partielle de l'enthalpie par rapport à la température à pression constante. De même, La capacité calorifique à volume constant C_V , est égale à la dérivée partielle de l'énergie interne par rapport à la température à volume constant. La différence entre la C_P et C_V est liée au travail qui doit être fourni pression externe. On sait aussi que :

$$H = E + PV \quad (\text{III-13-a})$$

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dE}{dT} + \frac{dPV}{dT} \quad (\text{III-13-b})$$

Soit

$$C_P = C_V + \frac{dPV}{dT} \quad (\text{III-14})$$

En phase condensée, les capacités calorifiques à volume et à pression constante ont des valeurs voisines vu que la variation du produit PV avec la température est négligeable [20]

$C_p = C_v$. La figure III-3 illustre la dépendance en température et en pression de C_v pour les composés CuSc et CuPd.

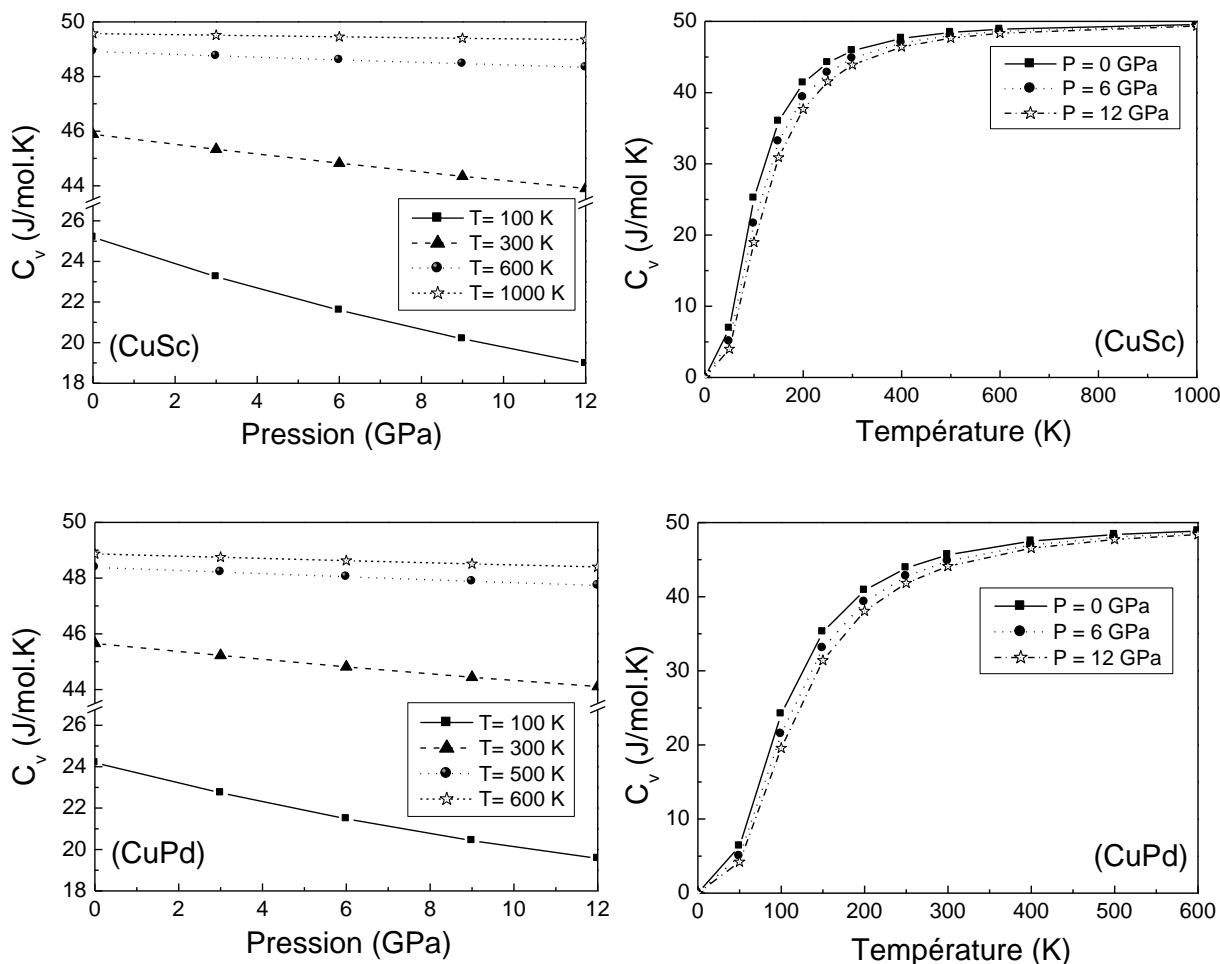


Figure III-3: Variation de la capacité calorifique à volume constant C_v de CuSc et CuPd en fonction de la température et de la pression.

D'après cette figure, on remarque que les capacités thermiques ont le même comportement sous l'effet de la température. À basse température ($T \ll 400$ K), la capacité calorifique C_v dépend fortement de T et légèrement de la pression, elle augmente rapidement, ce qui est proportionnel à T^3 [21]. En revanche, pour des températures $\gg 400$, elle augmente lentement et converge vers la limite de Dulong-Petit, elle est d'environ 49.86 J/molK ($C_v \approx 3nR = 6R$) [22, 3] ou Rest la constante du gaz parfait ($R = 8.31451$ J/mol). Pour cette

gamme de températures ($T > 400 \text{ K}$), l'effet de la pression sur C_V est faible, elle conduit à des valeurs proches de C_V pour différentes valeurs de la pression [1, 19]. Malgré leur composition chimique (nature des espèces atomiques qui les constituent) et leur microstructure (organisation des atomes constitutifs) sont différents, on note aussi que le même comportement a été observé dans le travail de Lamraoui [19] pour les alliages ternaires $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ et $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$, pour le composé binaire BSb [2], pour le semiconducteur BAs [23], ainsi que pour les semiconducteurs binaires CuI [24] et AlN [25]. Les variations de C_p en fonction de la température et de la pression pour les deux composés qui nous intéressent sont montrées sur la figure III-4. On constate que les variations de C_p sont similaires à celles de C_V précisément à basses températures.

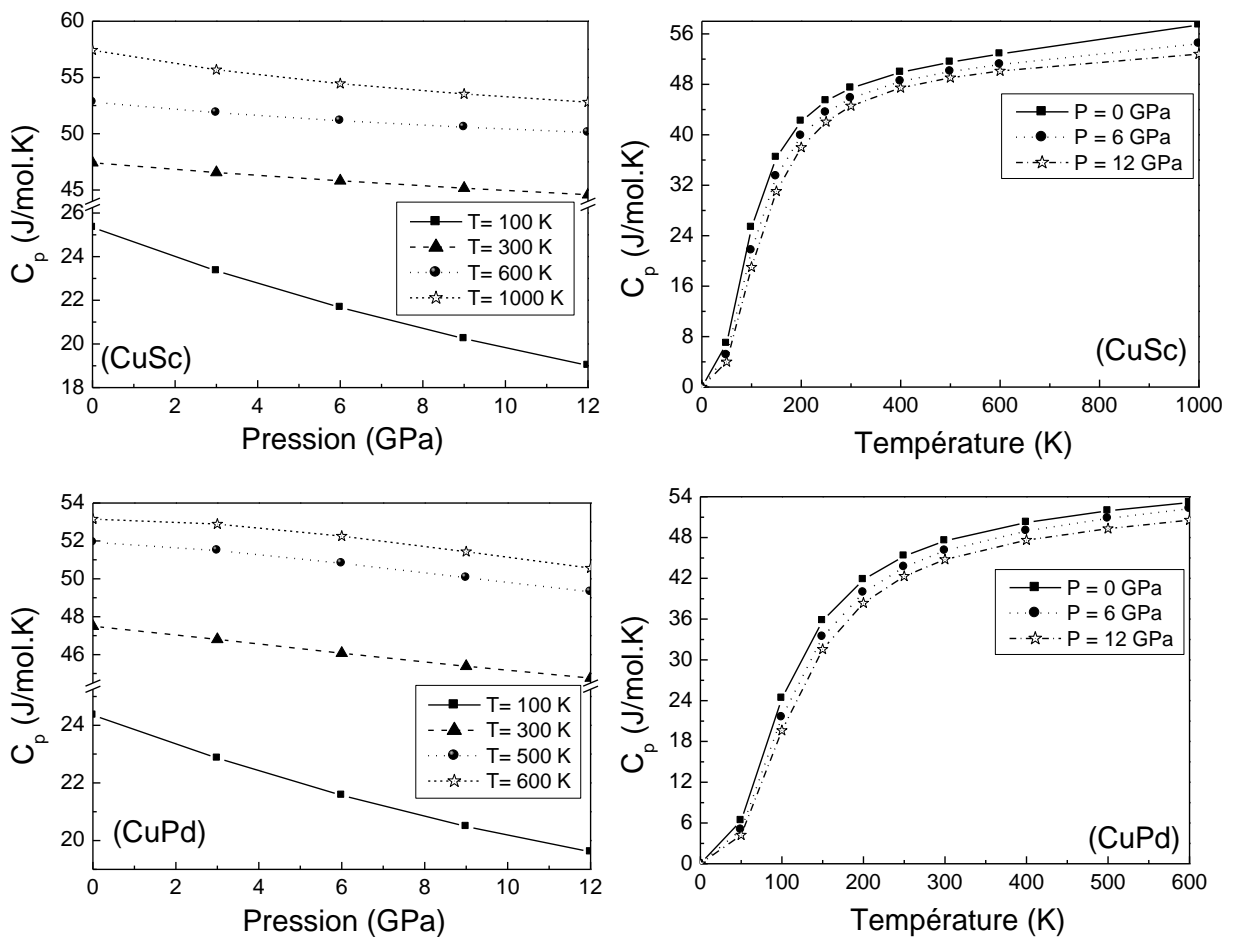


Figure III-4: Variation de C_p des composés CuSc et CuPd en fonction de la pression et de la température.

Pour de hautes températures, C_p se comporte un petit peu différemment par rapport à C_v , elle ne tend pas vers une valeur constante. D'une manière générale, l'effet de la pression sur C_p est similaire à celui de C_v .

On note aussi que le même comportement de C_p est observé pour les composés binaires CuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ et I) [1], pour les alliages ternaires $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ et $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ [19], et pour les semiconducteurs binaires BSb [2] et BAs [23].

III-2-4. Coefficient de dilatation thermique

Lorsqu'un atome gagne de l'énergie thermique, il commence à vibrer et la distance moyenne entre les atomes et les dimensions globales du matériau augmentent [26]. Cela provoque la dilatation thermique. Le coefficient de dilatation thermique d'un solide noté α , est un paramètre représentant l'aptitude d'un matériau soumis à une variation de température à se dilater ou à se contracter. Donc, il représente la tendance de la matière à changer de taille avec la variation de la température. Plus le coefficient de dilatation est faible, moins le matériau se déforme.

Au niveau microscopique, tous les solides sont formés d'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 [1, 19].

À basse température, les potentiels interatomiques peuvent être décrits de façon harmonique, c-à-d : pour des températures proches de $T = 0 \text{ K}$, les atomes restent centrés sur leur position moyenne r_0 . Ce n'est plus le cas pour des températures 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 [1, 19]. Cette dilatation s'explique par l'augmentation de l'agitation thermique des particules qui constituent le corps. Si le corps est long, sa dilatation sera surtout visible dans le sens de la longueur, on a une dilatation linéaire.

Quand la variation volumique est positive, le coefficient de dilatation volumique (cubique) est nommé isobare (volumique ou cubique signifie que la dilatation concerne trois directions). Le coefficient de dilatation thermique volumique 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 le coefficient de dilatation thermique volumique α a un comportement anharmonique, nous n'attendons pas à ce que la variation de ce paramètre soit linéaire [1, 19].

Pour objet d'étudier l'influence de la température et la pression sur la dilatation thermique des deux matériaux CuX (X= Sc, Pd), les variations du coefficient de dilatation thermique volumique α des deux composés sont illustrées sur la figure III-5.

Pour les deux matériaux étudiés, nous pouvons constater qu'à une pression donnée, α varie en T^3 pour les basses températures et tend progressivement à croître sous forme exponentielle (surtout pour des pressions élevées) 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. On note aussi que le même comportement de α a été observé pour les semiconducteurs binaires CuX (X = Cl, Br et I) [1], BSb [2] et BAs [23].

A la pression nulle, les variations de α avec la température sont plus importantes, où par exemple pour le CuSc, α commence par une valeur nulle à $T = 0K$, et il atteint sa valeur d'environ $7.34 \times 10^{-5} K^{-1}$ à $T = 1000 K$.

À une température donnée, le coefficient de dilatation de CuPd est plus faible que celui de CuSc, puisque le module de compression (rigidité) de CuPd est relativement plus grand que celui du composé CuSc. La même relation entre le coefficient de dilatation thermique volumique α et le module de compression a été observé en comparant les deux composés binaires CuCl et CuBr [1].

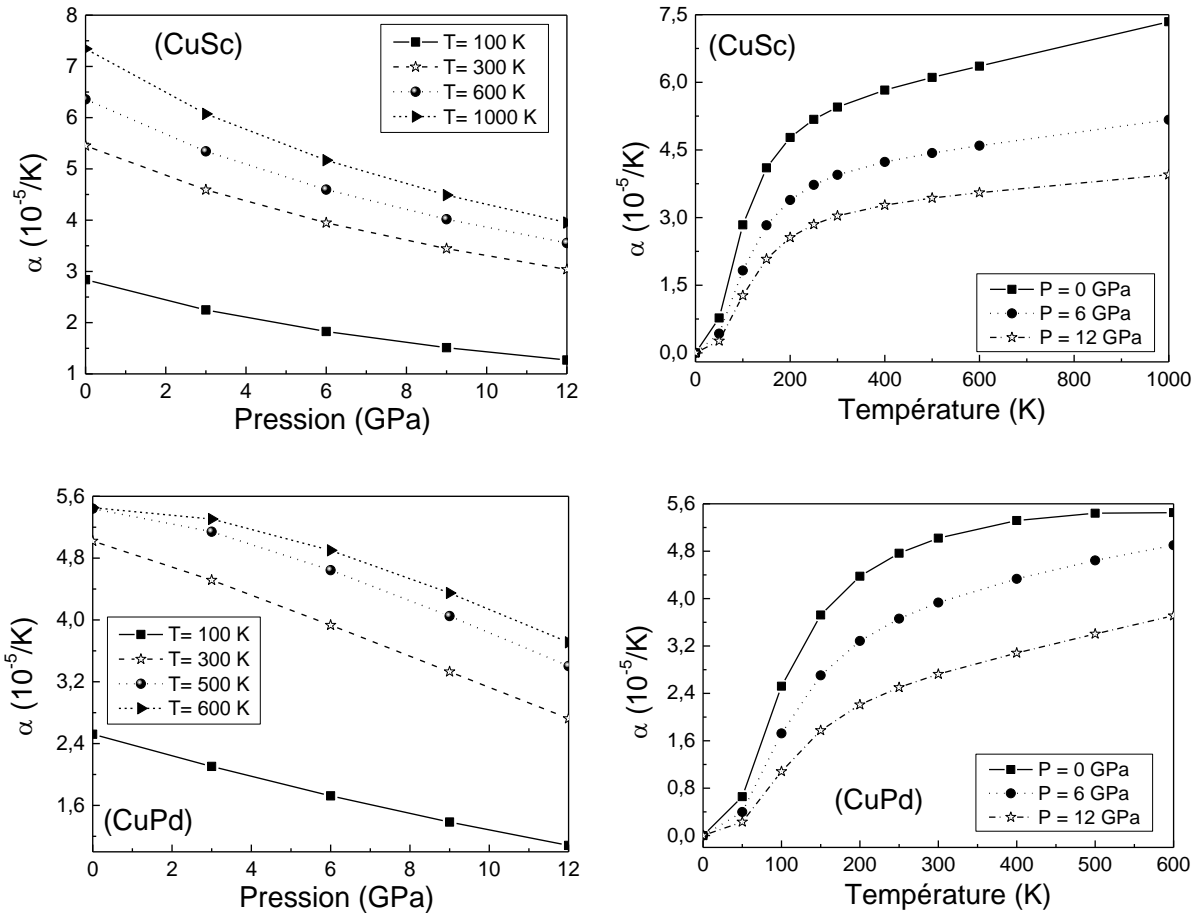


Figure III-5: Variation du coefficient de dilatation thermique volumique α de CuSc et CuPd en fonction de la pression et de la température.

En confrontant ces courbes aux celles des figures III-3 et III-4 relatives aux capacités calorifiques C_V et C_P , respectivement, on remarque qu'un comportement est similaire.

III-2-5. Température de Debye

Les différentes propriétés thermiques calculées sont très sensibles aux vibrations du réseau. La température de Debye est définie comme la température la plus élevée qui peut être atteinte grâce à une seule vibration normale des atomes du réseau [18]. Dans le modèle quasi-harmonique de Debye, la température de Debye est un paramètre clé. Elle nous fournit des informations précieuses sur diverses propriétés physiques, notamment les constantes élastiques, la chaleur spécifique et la température de fusion.

La figure III-6 montre les variations de θ_D en fonction de la pression, et de la température

pour les deux matériaux considérés. Pour les composés étudiés, on constate une diminution de la température de Debye θ_D avec la croissance de la température et ceci pour toutes les pressions appliquées, alors que l'augmentation de la pression, implique une croissance de θ_D pour une température donnée. En confrontant ces courbes à celles de la figure III-2 relatives au module de compressibilité B_T , on observe un comportement similaire, c'est-à-dire le module de compressibilité B_T et la température de Debye θ_D évoluent de la même manière. À une pression nulle, la température de Debye du composé CuSc commence par la valeur 399,56 K à $T = 0K$, puis elle diminue graduellement vers la valeur 377,21 K à $T = 600K$; alors que pour une pression de 12 GPa, elle commence par 490,59 K à $T = 0K$, et elle chute vers 478,04K à $T = 600K$.

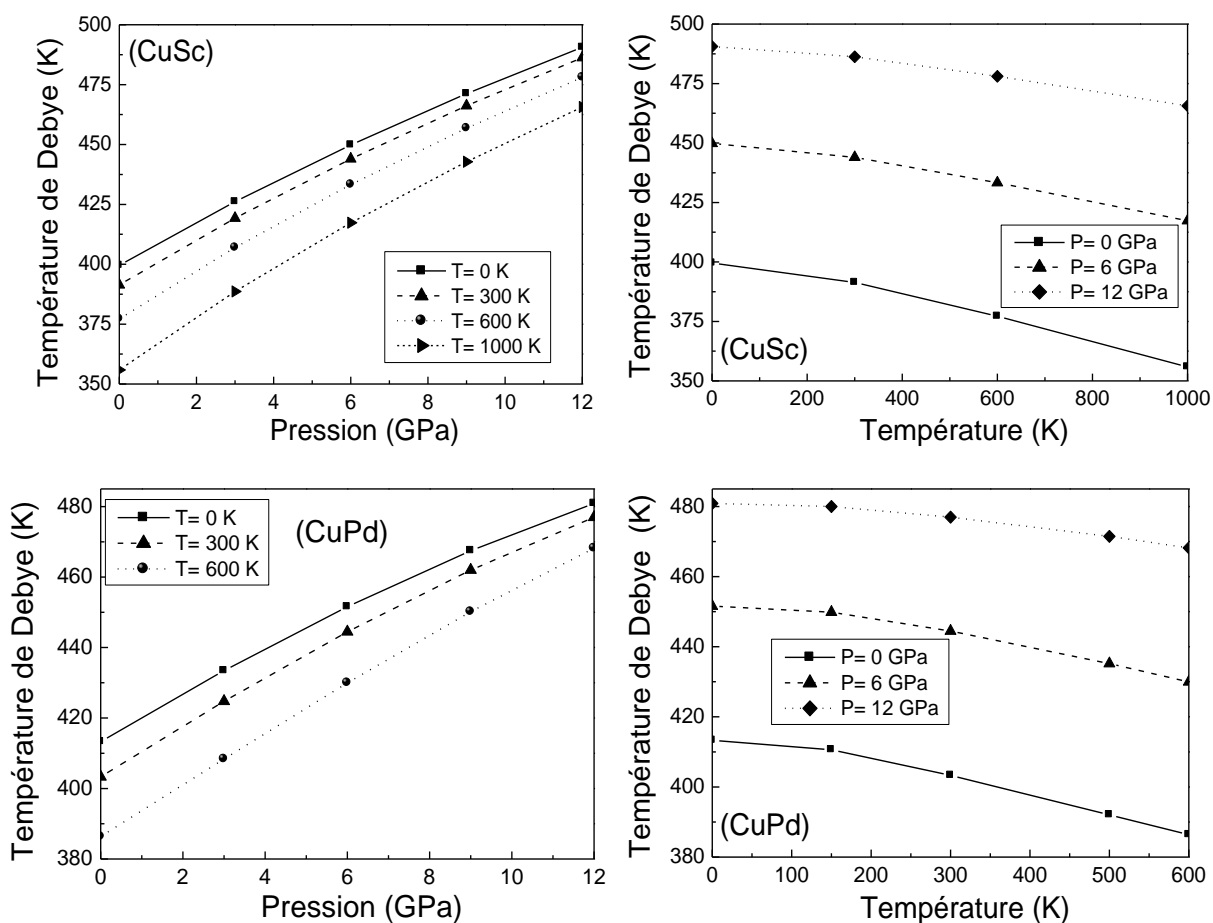


Figure III-6: Variation de la température de Debye des composés CuSc et CuPd en fonction de la pression et de la température.

Ce comportement est similaire pour le composé CuPd. À $P = 0$ GPa, θ_D commence par une valeur de 413.3 K à $T = 0$ K, elle atteint 386.4 K à $T = 600$ K, alors que pour une pression de 12 GPa, elle débute par 480.9 K à $T = 0$ K, et elle prend la valeur 468.2 K à $T = 600$ K.

III-2-6. Vitesses des ondes élastiques

Dans le model de Debye, la vitesse des ondes élastiques V_s et la température the Debye θ_D sont reliées par cette expression [27, 28, 29]:

$$V_s = \frac{k_B \theta_D}{\sqrt[3]{6\pi^2 \hbar^3 N/V}} \tag{III-15}$$

Où : N/V représente la concentration atomique dans le solide.

La figue III-7 montre les variations de la vitesse des ondes élastiques V_s en fonction de la pression et de la température des deux composés CuSc et CuPd.

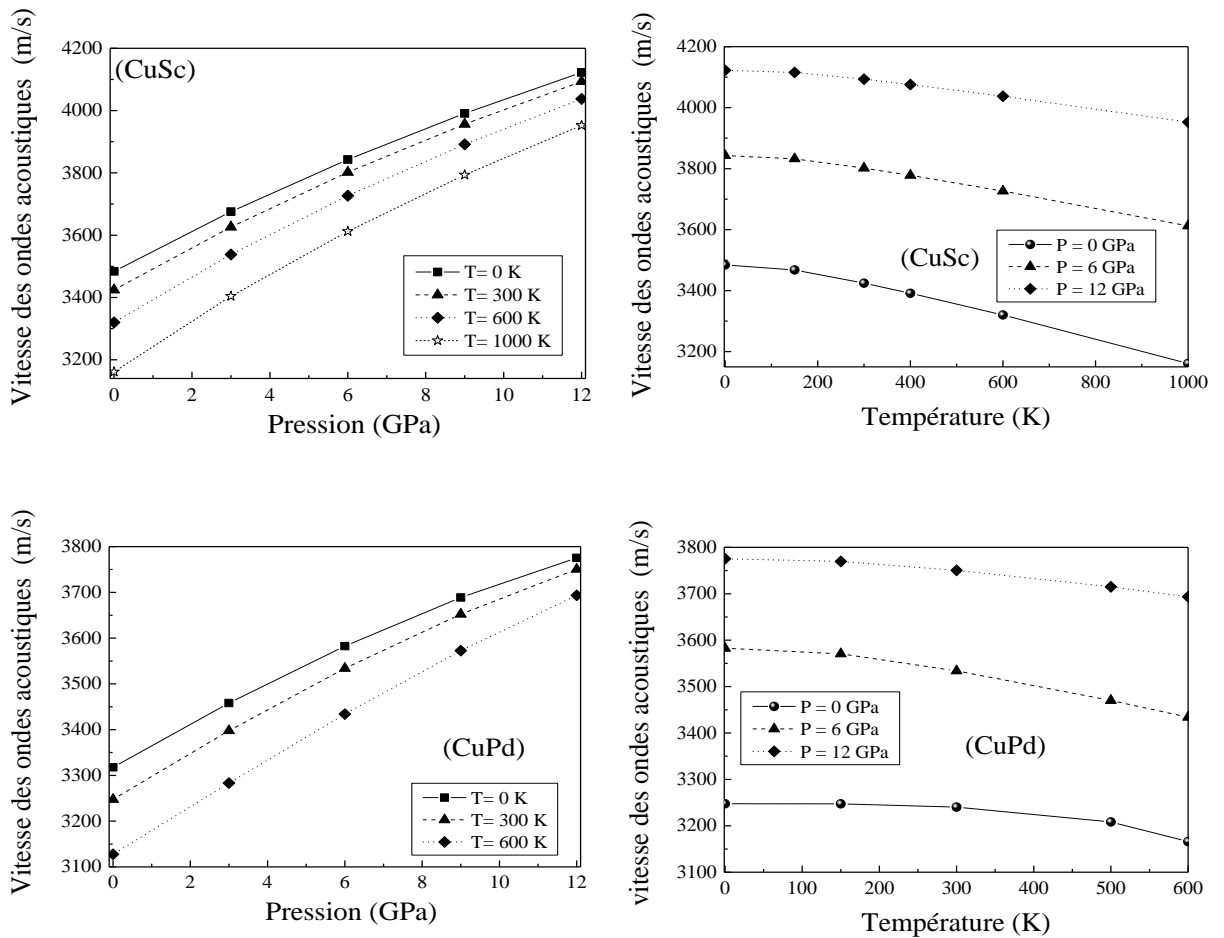


Figure III-7: Variation de la vitesse des ondes élastiques V_s en fonction de la pression et de la température pour les matériaux CuSc et CuPd.

Pour les composés étudiés, on constate que lorsque la température augmente la vitesse des ondes élastiques V_s diminue, alors que si la pression augmente, la vitesse des ondes élastiques V_s augmente aussi pour une température donnée. En confrontant ces courbes à celles de la figure III- 6 relative à la température de Debye θ_D , on observe un comportement similaire. On peut dire donc que la vitesse des ondes élastiques V_s et la température de Debye θ_D évoluent de la même manière.

À une pression nulle, on note que V_s du composé CuSc commence par 3484 m/s à $T = 0K$, et elle atteint la valeur 3161.2 m/s à $1000K$, alors que pour une pression de 12 GPa , V_s prend une valeur 4122.5 m/s à $T = 0K$, et elle atteint la valeur 3952.7 m/s à $T = 1000 K$.

III-2-7. L'entropie

Dans les solides cristallins, les atomes s'organisent pour former des structures cristallines bien définies. Si on se place au zéro absolu de l'échelle Kelvin ($0K$), les atomes deviennent rigoureusement immobiles (ils sont fixes dans leurs positions d'équilibre). Si on augmente la température, les atomes vont vibrer autour de leurs positions d'équilibre.

Du point de vu 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 $0K$ les atomes ne bougent pas, ce qui correspond à une certaine configuration. En augmentant la température, les atomes vibrent autour de leur position moyenne à la fréquence de Debye f_D , et par conséquent des nouvelles configurations deviennent possibles pour les atomes, ce qui correspond à une augmentation de l'entropie S du système [1, 19].

On peut dire alors, que l'entropie mesure le désordre pour une structure cristalline, et l'augmentation de l'entropie correspond à l'accroissement du désordre microscopique du

système. Ceci se traduit par une diminution de l'énergie libre de Gibbs G du système. Cette décroissance de G est compensée par la variation d'enthalpie nécessaire à la formation de ces défauts. Sur la figure III-8, on présente les variations de l'entropie S en fonction de la température T et de la pression P des deux composés intermétalliques CuSc et CuPd.

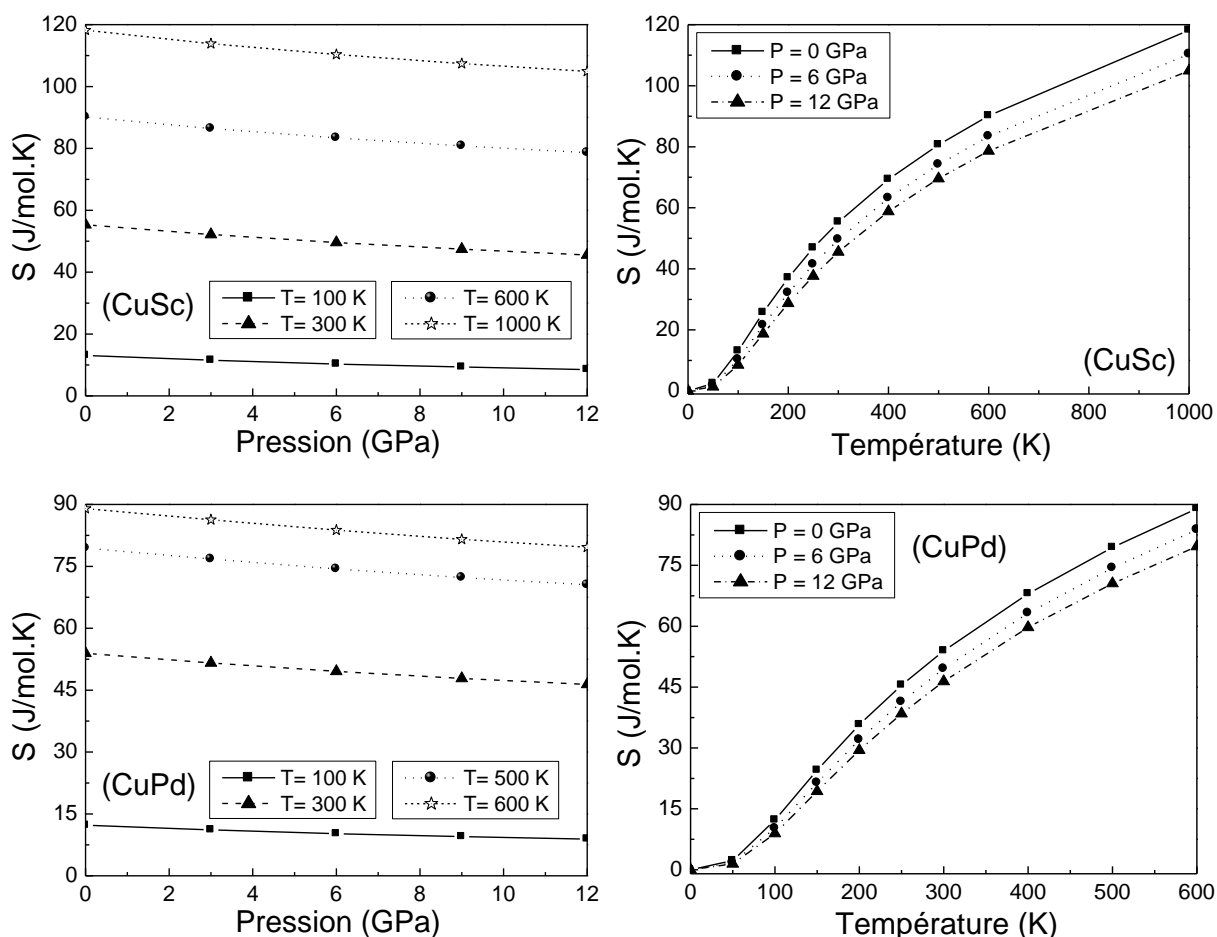


Figure III-8: Variation de l'entropie S des composés CuSc et CuPd en fonction de la pression et de la température.

Pour les deux composés étudiés, on constate que l'entropie S augmente fortement lorsque la température augmente à une pression donnée; et elle diminue légèrement avec l'augmentation de la pression à une température donnée. Lorsque la température augmente, les vibrations du réseau augmentent et par conséquent l'entropie du système augmente aussi avec la température.

À $P = 0\text{ GPa}$, l'entropie S de CuSc commence par une valeur nulle à $T = 0\text{ K}$, puis elle augmente rapidement pour atteindre une valeur $90.16\text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à $T = 600\text{ K}$, et la

valeur $118.2 J.mol^{-1}.K^{-1}$ à $T = 1000K$; alors que l'entropie S de CuPd commence par une valeur nulle à $T = 0K$, elle atteint une valeur d'environ $89 J.mol^{-1}.K^{-1}$ à $600K$. À $600K$, la différence en entropie S des deux composés est estimée à environ $1.2 J.mol^{-1}.K^{-1}$.

On note aussi que le même comportement de S est observé pour les semiconducteurs binaires CuX (X = Cl, Br et I) [1], BSb [2], PbTe, SrTe, BaTe [3] et BAs [23].

III-2-8. Paramètre de Grüneisen

Le paramètre de Grüneisen γ décrit comment les propriétés thermiques d'un matériau changent avec la taille de la maille élémentaire. Il est défini en fonction de la dépendance des fréquences des phonons et du volume de la maille élémentaire [1, 19].

Dans le modèle de Debye, toutes les fréquences des modes normaux varient linéairement avec la fréquence limite f_D et par conséquent, le paramètre de Grüneisen γ change de la même manière que celle du volume du matériau étudié [1].

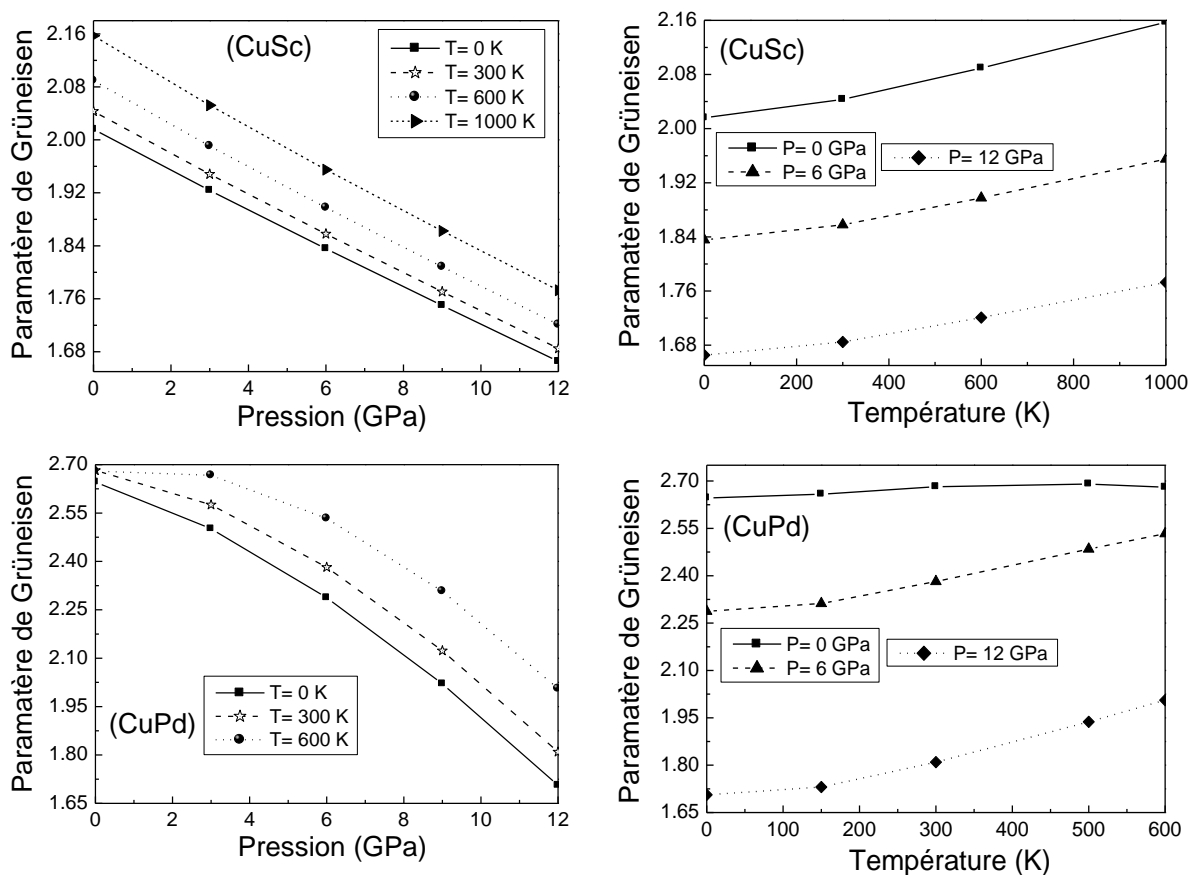


Figure III-9: Évolution du paramètre de Grüneisen des composés CuSc et CuPd en fonction de la pression et de la température.

Sur la figure III-9 précédente, on a présenté les variations du paramètre de Grüneisen γ des deux composés CuSc et CuPd en fonction de la pression et de la température. D'après cette figure, on constate que lorsque la température augmente le paramètre de Grüneisen γ augmente aussi, mais dans le cas contraire, lorsque la pression augmente, le paramètre de Grüneisen diminue pour une température donnée. On note aussi que le même comportement de γ en fonction de la pression et de la température est observé dans le cas des composés CuCl et CuBr [1].

III-2-9. Module de compressibilité adiabatique

Une déformation adiabatique se fait sans échange de chaleur entre les différentes parties du corps ni avec le milieu extérieur. En pratique, ce sont des déformations rapides : les échanges de chaleur n'ont pas le temps de s'établir. Grâce aux relations issues de la thermodynamique, les modules de compressibilité adiabatique B_S et isotherme B_T sont liés entre eux comme suit [5, 10]:

$$B_S = B_T(1 + \alpha\gamma T) \quad \text{(III-16)}$$

La figure III-10 présente l'effet de la température et de la pression sur les variations du module de compressibilité B_S des deux composés CuSc et CuPd. A travers cette figure, on peut constater que lorsque la température augmente, les valeurs de B_S diminuent, par contre lorsque la pression augmente, les valeurs de B_S augmentent pour une température donnée. Cette décroissance du module de compressibilité avec l'augmentation de la température s'explique par l'accroissement du volume de la maille élémentaire de ces composés étudiés. On remarque aussi une diminution du taux de décroissance de B_S en fonction de la température quand la pression augmente, cela signifie que l'effet de la pression sur ce paramètre est plus important comparé à celui de la température.

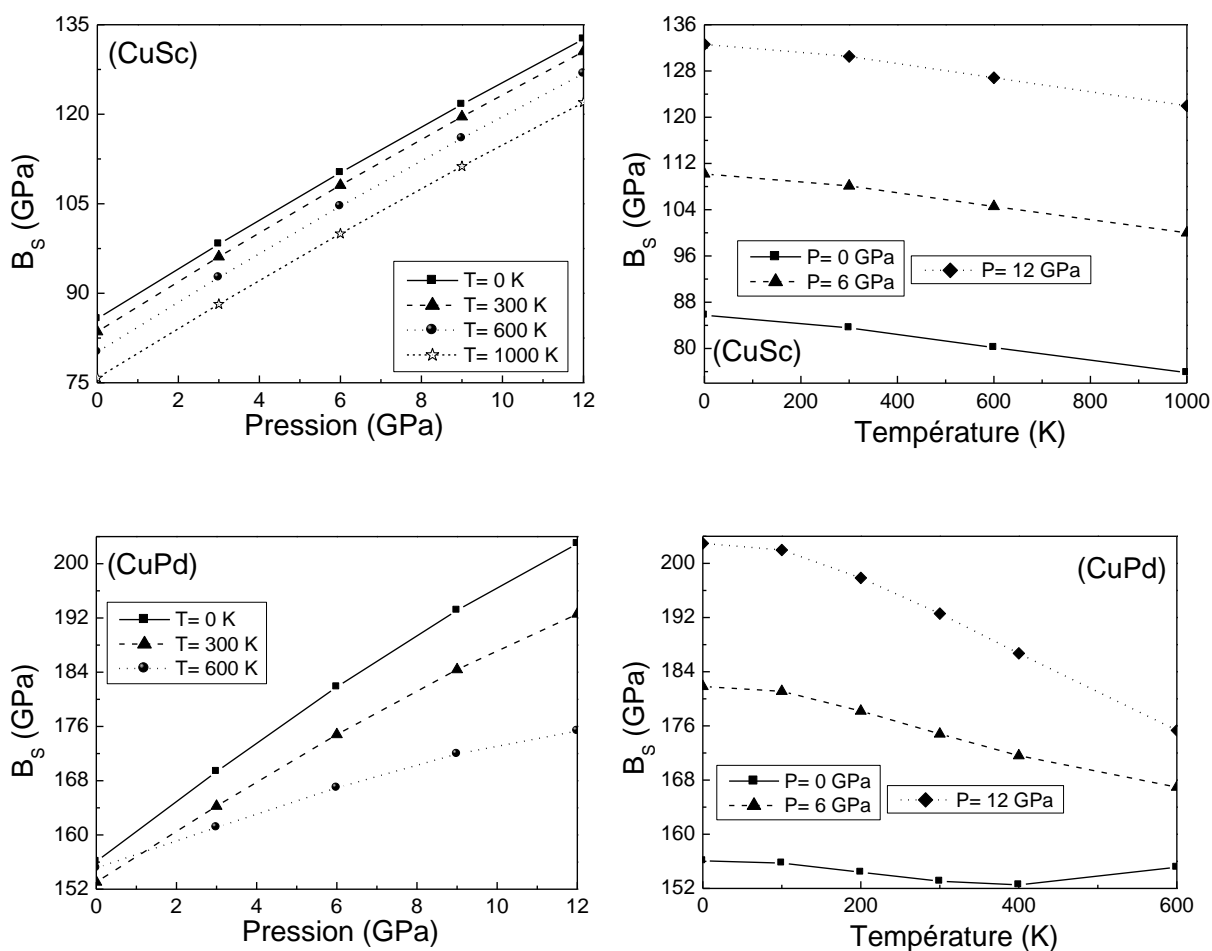


Figure III-10: Variation du module de compressibilité B_s des composés CuSc et CuPd en fonction de la pression et de la température.

III-3. Conclusion

Ce troisième chapitre était consacré pour l'étude des propriétés thermodynamiques des composées CuSc et CuPd, en utilisant l'approximation quasi-harmonique de Debye. La connaissance de ces propriétés est fondamentale dans de nombreuses applications en particulier en hautes pressions et hautes températures.

Les propriétés sont calculées au moyen du code GIBBS 2. D'abord, on a commencé par l'étude des variations du volume en fonction de la pression et la température. La température fait augmenter le volume alors que la pression fait le diminuer. En outre, on a trouvé que le composé CuSc est plus compressible que CuPd.

Notre étude montre aussi que quelques autres propriétés (module de compressibilité, température de Debye, et la vitesse des ondes élastiques) augmentent en fonction de la pression et diminuent en fonction de la température. Alors qu'un comportement opposé est observé, pour l'entropie, le coefficient de dilatation thermique, ainsi que les capacités calorifiques C_V et C_P .

Il faut noter que les mêmes tendances de toutes ces propriétés sont observées dans la littérature pour plusieurs autres matériaux de natures différentes, on cite ici quelques exemples : (CuCl, CuBr, BAs, ...)

Références III

- [1] N. Bioud, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif (2018).
- [2] N. Bioud, X. W. Sun, S. Daoud, T. Song, and Z. J. Liu, *Mater. Res. Express.* **5** (2018) 085904 (12 pages).
- [3] F. Chouit, Thèse de doctorat, Université de Anaba (2018).
- [4] P. Debye, *Ann. Phys.* **39** (1912) 789–803.
- [5] M. A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **158** (2004) 57-72.
- [6] M. A. Blanco, A. M. Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Molec. Struct. Theochem.* **368** (1996) 245-255.
- [7] M. Flórez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco, A. M. Pendás, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 144112 (8 pages).
- [8] E. Francisco, J. M. Recio, M. A. Blanco, A. M. Pendás, A. Costales, *J. Phys. Chem.* **102** (1998) 1595-1601.
- [9] E. Francisco, M. A. Blanco, G. Sanjurjo, *J. Phys. Rev. B* **63** (2001) 94107 (9pages).
- [10] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **182** (2011) 2232-2248.
- [11] T. Tshchiya, J. Tsuchiya, K. Umemoto, R. M. Wentzcovitch, *Earth Planet Sci. Lett.* **224** (2004) 241-248.
- [12] B. B. Karki, L. Stixrude, S. J. Clark, M. C. Warren, G. J. Ackland, J. Crain, *Am. Miner.* **82** (1997) 51-60.
- [13] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, édité par Taubner, Leipzig (1929).
- [14] A. A. Maradudin, *Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation*, Academic Press (1971).
- [15] M. A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J. M. Recio, R. Franco, *J. Mol. Struct. Theochem.* **368** (1996) 245-255.
- [16] F. Peng, H. Fu, X. Yang, *Physica B, condens Matter.* **403** (2008) 2851–2855.
- [17] J. P. Poirier, *Introduction to the physics of the earth's interior*, Cambridge University Press, Oxford (2000).

- [18] O. Youb, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem (2019).
- [19] S. Lamraoui, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba (2014).
- [20] F. Bennar, Thèse de doctorat, Université de Sidi Bel-Abbès, (2017).
- [21] Z. Xu-Dong, C. Shou-Xin, S. Hai-Feng, *Chin. Phys. Lett.* **31**, No. 1 (2014) 016401- (5pages)
- [22] T. M. Tritt, *Semiconductors and Semimetals*. 69, Academic press, San Diego, C A (2000).
- [23] S. Daoud, N. Bioud, N. Lebga, *Chinese. J. Phys.* **57** (2019) 165-178.
- [24] N. Bioud, K. Kassali, X-W. Sun, T. Song, R. Khenata, S. Bin-Omran, *Mater. Chem. Phys.* 203 (2018) 362.
- [25] N. Lebga, S. Daoud, X-W Sun, N. Bioud, A. Latreche, *J. Electron Mater.*, 47 (2018) 3430-3439. doi: 10.1007/s11664-018-6169-x
- [26] W. Gao, N. M. Sammes, *An Introduction to Electronic and Ionic Materials*, Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. UK (1999).
- [27] S. Daoud, N. Bioud, P. K. Saini, *J. Magnes. Alloys*. **7** (2) (2019) 335-344.
- [28] S. Daoud, N. Bouarissa, N. Bioud, P. K. Saini, *Chem. Phys.* **525** (1) (2019) 110399.
- [29] K. W. Böer, U. W. Pohl, *Semiconductor physics*, Springer International Publishing AG, Switzerland (2018).

Conclusion générale

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.

Cette thèse était consacrée à l'étude des propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques des composés intermétalliques à base de cuivre CuX (X= Sc, Pd), ces derniers se cristallisent dans la phase CsCl (B2). Nos calculs étant réalisés à l'équilibre et sous l'effet de la pression 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) combinée avec la méthode du pseudo-potential (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 le code CASTEP. Pour le traitement du terme d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Par le fit de l'équation d'état de Murnaghan et de Vinet, nos valeurs obtenues des différentes propriétés structurales sont en générale semblables aux valeurs expérimentales et théoriques de la littérature. Nous avons trouvé que le composé CuPd est plus rigide que CuSc en regardant le module de rigidité. On a trouvé aussi que le composé CuSc est moins dense que CuPd, cela est valable pour toutes les pressions appliquées. Nos résultats de la densité cristalline calculés à l'équilibre montrent un excellent accord avec les autres valeurs de théoriques de la littérature.

Conclusion générale

Pour les deux matériaux étudiés, les constantes élastiques et le module de rigidité varient de la même manière, avec des valeurs supérieures pour le matériau CuPd, un autre témoin de la rigidité de ce composé.

Les critères de stabilité calculés à l'état fondamental justifient la stabilité mécanique de nos composés pour une pression nulle. Pour une pression non-nulle, on remarque un comportement similaire pour les deux composés. Une transition de phase est possible à une pression de 25.5 GPa pour le composé CuSc, et 26.5 GPa pour CuPd.

La rigidité du composé CuPd est confirmée aussi lorsqu' en calculant les variations de la microdureté en fonction de la pression. L'augmentation de cette dernière influe positivement sur la microdureté des deux composés étudiés. On outre, la microdureté de CuSc est la plus faible dans toute la gamme de pressions appliquées.

L'étude des coefficients de Poisson et de Pugh nous ont permis de confirmer la structure métallique des matériaux considérés, et ils sont classés comme des matériaux ductiles.

Il est aussi très intéressant d'élaborer un modèle mathématique pour les différentes propriétés étudiées, ce que nous avons fait, pour presque tous les paramètres étudiés dans cette thèse.

Les vitesses des ondes élastiques pour certaines orientations spécifiques, ainsi que pour des agrégats polycristallins des deux composés sont aussi calculées. On observe que les trois vitesses (V_L , V_T et V_m) augmentent avec l'augmentation de la pression, il est à noter que les vitesses des ondes longitudinales sont toujours plus grandes que celles des ondes transversales.

L'approche quasi-harmonique de Debye implémentée dans le code GIBBS est utilisée pour étudier les propriétés thermodynamiques de ces deux matériaux sous l'effet de la pression et de la température. Nos résultats sont en général comparables avec les résultats théoriques existants et obtenus par d'autres méthodes de calculs. La connaissance des propriétés thermo-

Conclusion générale

Dynamiques à haute température de ces matériaux donne des informations qui peuvent être utilisées pour l'étude des propriétés fondamentales de ces composés à des conditions extrêmes (haute températures et haute pressions).

La plupart des résultats obtenus pour les composés CuSc et CuPd sont nouveaux et servent comme des prédictions.

- ✓ Les paramètres de l'état fondamental peuvent être utilisés comme résultats de comparaison avec d'autres résultats théoriques ou expérimentaux. Cette remarque peut être généralisée sur les autres résultats trouvés, soit en fonction de la pression ou en température.
- ✓ Le module de compressibilité donne une idée sur la variation volumique des deux matériaux en fonction de la pression et la température.
- ✓ Nous avons confirmés l'aspect métallique des deux matériaux Cu Sc et Cu Pd.
- ✓ Les modèles mathématiques pour la plupart des propriétés étudiées (par exemple : les constantes élastiques varient linéairement en fonction de la pression, et le module de compressibilité G varie sous forme quadratique). Ces modèles servent pour estimer tel paramètre à telle pression.

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, mécaniques et thermodynamiques des composés intermétalliques CuX (X = Sc et Pd) sous l'effet de la température et de la pression. Cette tâche est réalisée en utilisant l'approximation des ondes plane (OP) et des pseudo-potentiels (PP) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les paramètres de structure à l'équilibre, les modules d'élasticité, les critères de stabilité mécanique et la vitesse des ondes élastiques sont étudiés dans une gamme de pression de 0 à 12 GPa. En plus, la variation du volume, la capacité calorifique, le paramètre de Grüneisen, la température de Debye, l'entropie, et le coefficient de dilatation thermique sont étudiés pour différentes valeurs de la température allant de 0 à 600 K pour le CuPd, et de 0 à 1000 K pour le CuSc, respectivement. Nos résultats trouvés sont globalement en bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature. L'étude des coefficients de Poisson et de Pugh nous ont permis de confirmer la nature des matériaux considérés, ils sont classés comme des matériaux ductiles. En regardant les critères de stabilité mécanique, nous prévoyons la présence d'une transition de phase de CuSc à 25.5 GPa et de CuPd à 26.5 GPa, respectivement. La connaissance des propriétés thermodynamiques à haute température de ces matériaux donne des informations qui peuvent être utilisées pour l'étude des propriétés fondamentales de ces composés à des conditions extrêmes (haute températures et haute pressions).

Abstract:

In this thesis, we have studied the structural, mechanical and thermodynamic properties of CuX (X = Sc, Pd) intermetallic compounds under temperature and pressure. This task has been investigated using the plane wave (PW) and pseudopotential (PP) approach in the framework of the density functional theory (DFT). The structural parameters at equilibrium, the elastic moduli, the mechanical stability criteria and the sound velocity are studied in the pressure range 0 – 12 GPa. In addition, the heat capacity, the Grüneisen parameter, the Debye temperature, the entropy, and the thermal expansion coefficient are studied for different temperatures ranging from 0 up to 600 K for CuPd and from 0 to 1000 K for CuSc, respectively. Our results are in good agreement with the values reported in the literature. The study of Poisson and Pugh coefficients allowed us to confirm the nature of the materials considered, they can be classified as ductile materials. According to the generalized elastic stability criteria, we predict the occurrence of a phase transition for CuSc at 25.5 GPa and 26.5 GPa for CuPd respectively. The knowledge of the high temperature thermodynamic properties of these materials provides information that can be used to study the fundamental properties of these compounds under extreme conditions (high temperatures and high pressures).

ملخص:

في هذه الرسالة قمنا بدراسة الخواص البنوية، الميكانيكية و الترموديناميكية للمركبات المعدنية النحاسية CuX (X = Sc, Pd) تحت درجة الحرارة والضغط. هذه الدراسة تمت باستخدام أسلوب الأمواج المستوية (PW) و طريقة الكمون الوهمي (PP) في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). تمت دراسة الخواص البنوية عند التوازن، معامل المرونة، ومعايير الثبات الميكانيكي وسرعة الصوت في نطاق الضغط 0-12 جيجا باسكال. بالإضافة إلى ذلك، تمت دراسة السعة الحرارية، ومعامل جرونيزن، ودرجة حرارة ديباي، و الانتروبيا، ومعامل التمدد الحراري لدرجات حرارة مختلفة، تتراوح من 0 إلى 600 كلفن بالنسبة لـ CuPd و من 0 إلى 1000 كلفن بالنسبة لـ CuSc على التوالي. تبدو النتائج التي تحصلنا عليها أنها متقاربة بشكل جيد مع القيم المذكورة في البحوث المختلفة. كما سمحت لنا دراسة معاملات Poisson و Pugh بتأكيد طبيعة المواد المعتبرة، وتصنف على أنها مواد لدنة. بالنظر إلى معايير الاستقرار الميكانيكي، نتوقع وجود انتقال طوري لـ CuSc عند 25.5 GPa و CuPd عند 26.5 GPa على التوالي. توفر معرفة الخصائص الديناميكية الحرارية لدرجات الحرارة المرتفعة لهذه المواد معلومات يمكن استخدامها لدراسة الخصائص الأساسية لهذه المركبات في ظل الظروف القاسية (درجات حرارة عالية وضغوط عالية).