



Étude des propriétés structurales et thermodynamiques des composés à base de carbone, de cuivre et de leurs alliages

Wassila Sekkal

► To cite this version:

Wassila Sekkal. Étude des propriétés structurales et thermodynamiques des composés à base de carbone, de cuivre et de leurs alliages. Physique [physics]. Université Paul Verlaine - Metz, 1999. Français. NNT : 1999METZ039S . tel-01775817

HAL Id: tel-01775817

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775817>

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE
PRESENTEE
A L 'UNIVERSITE DE METZ

POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR
Wassila SEKKAL

ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES ET
THERMODYNAMIQUES DES COMPOSES A BASE DE
CARBONE ET DE CUIVRE ET DE LEURS ALLIAGES

Soutenue le 02 Décembre devant la Commission d'Examen

Ph. Lambin	Rapporteur	(Professeur, Université de Namur)
N. Amrane	Rapporteur	(Professeur, Université de Sidi-Bel-Abbès)
M. Certier	Directeur de Thèse	(Professeur, Université de Metz)
H. Aourag	Co-encadreur	(Professeur, Université de Sidi-Bel-Abbès)
C. Koenig	Examineur	(Professeur, Université de Rennes)
J. G. Gasser	Examineur	(Professeur, Université de Metz)
A. Zaoui	Examineur	(Docteur, Université de Trieste)

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 304549 7

A mes parents,
A mes sœurs et mon frère,
A mes neveux.

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19991075
Cote	S/M ₃ 99/39
Loc	Magasin

Remerciements

Je tiens à remercier avec la plus grande gratitude Monsieur le Professeur Michel Certier pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et qui a permis d'entreprendre ce travail dans les meilleures conditions.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur Hafid Aourag pour son suivi permanent, ses conseils judicieux et ses discussions fructueuses qui ont été déterminants pour la réalisation des travaux de cette thèse.

Je remercie Monsieur le Professeur Ph. Lambin pour l'honneur qu'il m'a fait d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse.

Que Monsieur le Professeur N. Amrane trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude pour avoir voulu être rapporteur de cette thèse.

J'exprime mon profond respect et mes sincères remerciements pour Madame le Professeur C. Koenig qui m'a fait l'honneur d'avoir accepté de juger le travail de cette thèse.

Je tiens à remercier vivement Monsieur le Professeur J. G. Gasser pour avoir accepté d'examiner ce travail.

J'adresse d'exceptionnels remerciements au Docteur Ali Zaoui non seulement pour avoir accepté d'examiner ce travail mais aussi pour ses conseils attentionnés qui m'ont été d'un apport considérable.

Je ne pourrai m'empêcher de remercier mes très chères amies Fatima, Amel et Samia pour leur soutien permanent durant la préparation de cette thèse.

J'adresse également mes remerciements à mes très chers Noredline et Dorte, à Olivier et Christine et à Mme Certier pour leur chaleureux accueil et leur grande sympathie durant mon séjour à Metz.

Sommaire

Introduction	1
Partie I: Les méthodes de calculs	3
Introduction	3
I. La modélisation	5
1. Les modèles à deux corps	5
I. 2. Le potentiel à trois corps	6
II. Les méthodes de simulation	11
II. 1. La méthode de la Dynamique Moléculaire (DM)	11
1. Algorithme de Verlet	13
2. Algorithme de Leap-Frog	15
3. L'algorithme de Prédicteur-Correcteur	17
II.2. La méthode de Monte Carlo (MC)	27
II.3. Comparaison entre la dynamique moléculaire et la méthode de Monte Carlo	31
Références	33
Partie II: Résultats	35
I. Les matériaux à base de carbone	35
<i>Chapitre 1. Etude des composés IV-IV : SiC, GeC</i>	35
Introduction	35
I. Résultats	37
I. 1. Etude de la stabilité du GeC	37
I.2. Effet de la pression	40
I.3. Effet de la température	42
Conclusion	44
Références	45
<i>Chapitre 2 : Etude du BN sous l'effet de la pression, de la température et de son alliage C_xBN_{1-x}</i>	47
Introduction	47
Résultats	48
I. Etude du comportement du BN sous l'effet de la pression et de la température	48
II. Etude de l'alliage $C_x(BN)_{1-x}$	54
Références	60

Chapitre 3. Etude des fullerites : C_{60} et C_{70} à l'état solide.	63
Introduction.....	63
I. Propriétés structurales et thermodynamiques du C_{60} et du C_{70} à l'état solide.....	65
II. Etude de la miscibilité du $C_{60}x C_{70}(1-x)$ à haute température.....	71
II.1. Etude de la miscibilité du $C_{60}x C_{70}(1-x)$	71
II.2. La simulation des propriétés structurales du composé $C_{60}C_{70}$	73
Conclusion.....	77
Références.....	78
Chapitre 4. Etude des supraréseaux type Clathrates : C_{34} et C_{46}.	80
Introduction.....	80
I. Etapes de calcul.....	82
II. Résultats.....	83
II.1. Les propriétés structurales.....	83
II.2. Les propriétés thermodynamiques.....	87
Conclusion.....	90
Références.....	91
II. Les matériaux à base de cuivre	92
Chapitre 1 : Etude des propriétés des halogénures de cuivre et d'argent :	
$CuCl$, $CuBr$, CuI et AgI	92
Introduction.....	92
Résultats.....	94
I. Etude des transformations structurales de $CuCl$, $CuBr$, CuI , et de AgI	94
II. Calcul du coefficient de diffusion du composé $\alpha-CuI$ en utilisant le potentiel à trois corps (modèle de Tersoff).....	102
III. Le comportement superionique de $CuCl$, $CuBr$, CuI et de AgI sous l'effet de hautes pressions et des hautes températures.....	104
Conclusion.....	111
Références.....	112
Chapitre 2. Etude structurale des alliages : $CuCl_x Br_{1-x}$, $CuBr_x I_{1-x}$ et $Cu_x Ag_{1-x} I$.	114
Introduction.....	114
I. Résultats.....	115
Références.....	123
Conclusion générale	124

Introduction générale

Introduction

Les méthodes *ab initio* sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés structurales et dynamiques des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux. Cependant, leur utilisation à grandes échelles rencontre beaucoup de difficultés dues essentiellement à leur caractère gourmand en temps de calcul et ceci malgré l'avènement des architectures vectorielles et parallèles.

Les études *ab initio* menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses et ont donné des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales. Parmi ces méthodes *ab initio* les plus en vogue, nous citons celle du pseudopotentiel.

Beaucoup d'effort ont été entrepris dans cette méthode en la couplant essentiellement avec la méthode de la dynamique moléculaire ou bien celle de Monte Carlo afin de pouvoir étudier les matériaux hors équilibre. Cette méthode a eu beaucoup de succès pour la détermination d'un ensemble de propriétés des matériaux à hybridation sp^3 .

L'une des difficultés rencontrées par les méthodes du pseudopotentiel réside dans le moyen adéquat pour générer des pseudopotentiels atomiques et ceci essentiellement, d'une part avec les matériaux possédant un cœur très petit et pas d'états p , et d'autre part avec les matériaux pour lesquels les états d s'incrustent profondément dans le cœur avec d'autres types d'hybridation sauf sp^3 .

En contre partie et en parallèle, plusieurs auteurs ont essayé de mettre au point des modèles empiriques à N corps pour la description des propriétés de certains matériaux. Parmi ces modèles, nous citons les potentiels à deux corps ou à trois corps. Les efforts entrepris dans ce sens par Tersoff ont le mérite de reproduire les résultats des méthodes *ab initio* pour certains matériaux à hybridation sp^3 . Néanmoins, ces études ont été limitées, en particulier, pour les semiconducteurs élémentaires (le carbone, le silicium et le germanium) et récemment pour le SiC.

Cette difficulté du pseudopotentiel pour cette classe de matériaux et cette simplicité du modèle de Tersoff nous a conduit à nous poser la question suivante :

Est-il possible d'étendre le modèle de Tersoff via quelques corrections à ce type de matériaux à petit cœur et à grand cœur ?

L'objectif est alors de voir quelle est la limite d'utilisation des modèles à deux ou à trois corps. A cet effet, nous avons choisi comme prototype un certain nombre de matériaux à base de carbone puisqu'il ne renferme pas les états p dans son cœur. Nous avons étendu notre étude au carbone avec ses multiples polytypismes allant du carbone diamant en passant par le composé hypothétique, le GeC, aux fullerites et enfin aux supraréseaux de type clathrates, c'est à dire par divers types d'hybridations.

Nous avons également voulu voir ce qui se passe lorsque le carbone est allié au nitrure de bore, aux propriétés tellement remarquables.

Enfin, comme matériaux ne présentant pas cet aspect de petit cœur et fortement covalent, nous avons essayé de voir ce qui se passe pour les matériaux à fort caractère ionique et à

hybridation p-d tels que les halogénures de cuivre où le caractère d du cuivre joue un grand rôle.

Ce travail a voulu aussi être le plus complet possible en étudiant l'évolution de ces matériaux sous différents types de contraintes extérieures telles que la pression, la température et ensuite l'étude de la miscibilité de certains composés.

Afin de mener cette étude dynamique, nous avons couplé nos modèles à deux et à trois corps tantôt à la dynamique moléculaire et tantôt à la méthode de Monte Carlo.

Ce manuscrit est développé en deux grandes parties:

Dans la première partie, on passe en revue les différents modèles utilisés dans notre travail et on présente par la suite les méthodes de simulation utilisées avec une description des grandeurs physiques.

La seconde partie se divise en cinq sections : les quatre premières se consacrent à l'étude des propriétés structurales et thermodynamiques des matériaux à base carbone (GeC, SiC, CBN, fullerites, et clathrates). La cinquième section s'intéresse aux halogénures de cuivre et d'argent (CuCl, CuBr, CuI, et AgI) pour lesquels on étudie le phénomène de la conduction superionique sous l'application de hautes pressions et des hautes températures et les propriétés de leurs alliages $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$, $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$ et $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{I}$.

Enfin, on termine par une conclusion générale qui regroupe les principaux résultats de ce travail.

Partie I

Les méthodes de calcul

Introduction

La simulation à l'échelle atomique des propriétés des différents matériaux (métaux, semi-conducteurs, polymères, gaz rares, ...) a commencé en 1950. Grâce aux développements technologiques de l'architecture des ordinateurs et des algorithmes numériques, elle est devenue de plus en plus performante. Actuellement, elle constitue une troisième voie de recherche, complémentaire de l'expérimentation et de la théorie (voir figure 1).

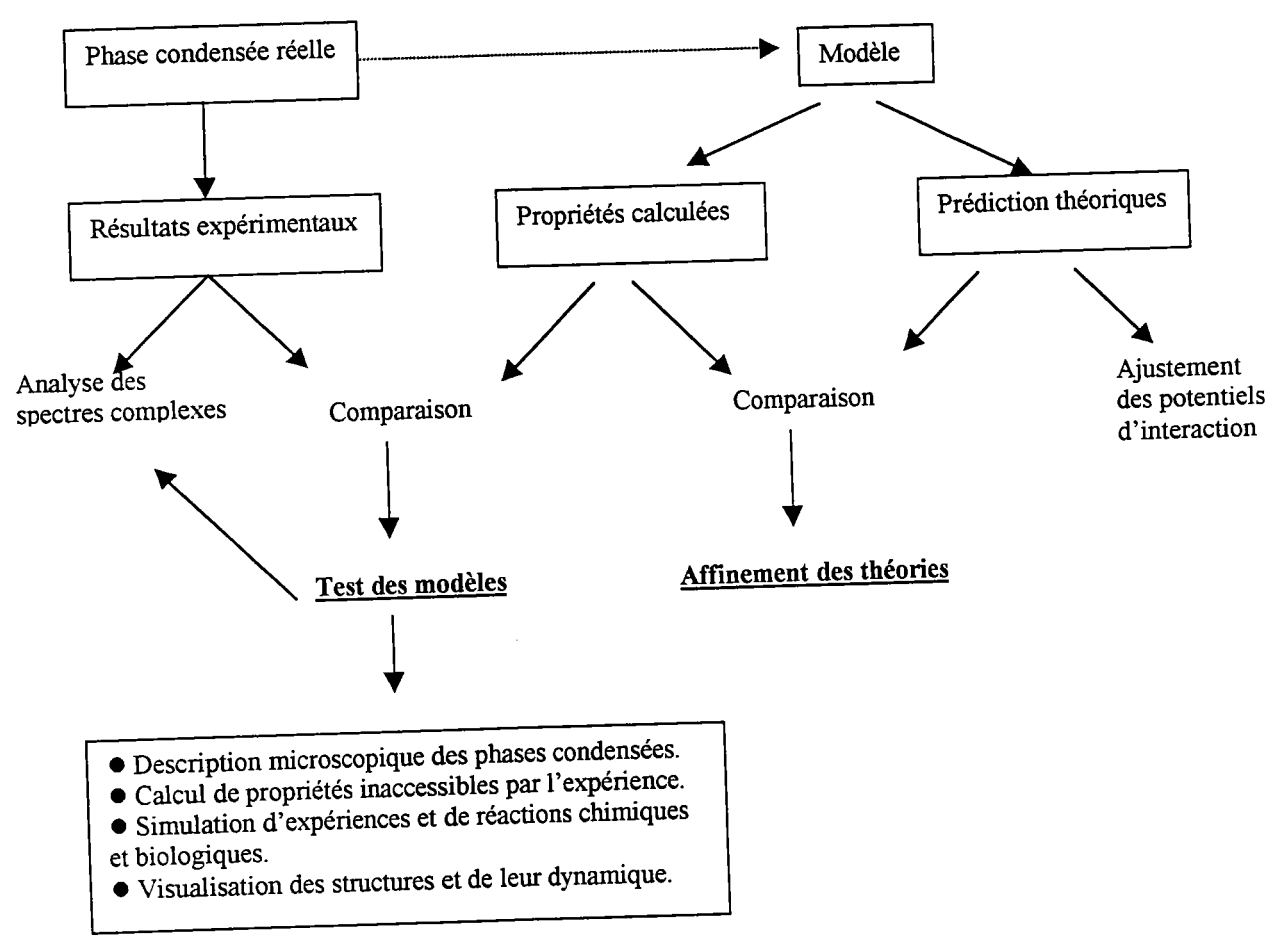


Figure 1. : Modélisation comparée à l'expérience et à la théorie

La simulation est l'expérimentation sur un modèle. C'est une procédure de recherche scientifique qui consiste à réaliser une reproduction artificielle (modèle) du phénomène que l'on désire étudier, puis observer le comportement de cette reproduction lorsque l'on fait varier des paramètres tels que la température, la pression, etc. Elle permet donc d'étudier les phases qui sont inaccessibles au laboratoire (hautes pressions, hautes températures). C'est aussi un moyen puissant d'interprétation des résultats expérimentaux à l'échelle microscopique.

En science physique, la simulation a pris un essor considérable. Plusieurs méthodes ont été développées pour permettre l'étude et la représentation des systèmes complexes. Ces méthodes de calcul se sont divisées en deux groupes principaux :

Les méthodes déterministes.
Les méthodes stochastiques.

Les méthodes déterministes utilisent *la dynamique intrinsèque du système*. Par exemple, pour un système de particules obéissant à la mécanique classique, on part d'une configuration initiale donnée $[X_1(0), \dots, X_N(0) ; P_1(0), \dots, P_N(0)]$ (où X désigne les coordonnées et P le moment), et on arrive à une configuration $[X_1(N), \dots, X_N(N) ; P_1(N), \dots, P_N(N)]$. Le chemin ainsi créé est dit *trajectoire*. Le passage d'une configuration à une autre est indexé par la variable temps. Parmi ces méthodes, on cite la Dynamique Moléculaire (DM). Les méthodes stochastiques *ne comportent pas la notion de chronologie*. Elles permettent la transition d'une configuration vers une autre à l'aide d'une *loi d'évolution probabiliste* (processus de Markov). On cite l'exemple de la Monte Carlo (MC).

Toute méthode de simulation débute par la constitution d'un modèle. C'est une représentation analytique du système à étudier. Il doit satisfaire à deux contraintes :

- être à la fois le plus précis possible, pour donner un résultat reflétant au mieux le système,
- être le plus simple possible pour minimiser le volume des calculs.

Le modèle est souvent exprimé sous forme d'équations mathématiques reliant des grandeurs variables. Ces équations comportent des paramètres que l'on choisit aussi judicieusement que possible. A partir de ces équations, on dresse un algorithme et on calcule au moyen d'un ordinateur des valeurs théoriques des grandeurs mesurables. Puis, on confronte ces valeurs théoriques aux résultats expérimentaux. On vérifie ainsi la validité et la précision du modèle. Si l'une de ces dernières se révèle insuffisante, on ajuste les paramètres (ce qui est souvent le cas, ou même, on modifie l'algorithme) jusqu'à ce qu'il rende compte au mieux de l'expérience.

I. La modélisation

La connaissance des différents modèles de potentiel facilite énormément la simulation des différentes liaisons atomiques. Ainsi, de nombreux chercheurs ont concentré leurs efforts sur la détermination de cette fonction de potentiel (modèle). L'information ainsi obtenue peut être utilisée pour faire d'avantage de prédictions sur les propriétés macroscopiques. Nous pouvons constater essentiellement deux approches dans le choix du potentiel d'interaction: l'approche quantique et l'approche empirique.

L'approche quantique se base sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Bien qu'elle soit très précise pour le calcul des propriétés à l'état fondamental, toutefois, elle est très coûteuse en temps CPU. En effet, on a remarqué que le temps de calcul est proportionnel à N^3 où N est le nombre de particules.

Afin de surmonter ce problème, plusieurs recherches ont été effectuées dans le domaine du développement des algorithmes et de l'architecture des ordinateurs.

De nos jours, les modèles empiriques ont pu remarquablement reproduire les propriétés de la matière dans ses différents états (gaz, liquide, solide) pour les systèmes métalliques, covalents et ioniques [1].

Ce sont des modèles simples pouvant simuler des systèmes ayant plus d'un million d'atomes. Les paramètres décrivant ces potentiels sont ajustés aux données expérimentales (longueur de liaison, énergie de cohésion et constantes élastiques).

Ainsi, l'énergie potentielle E d'un système de N particules en interaction est la somme d'un potentiel à 1, 2, 3, ... N corps exprimée par l'équation suivante:

$$E(1, \dots, N) = \sum_i V_1(i) + \sum_{i,j} V_2(i, j) + \sum_{i,j,k} V_3(i, j, k) + \dots + V_N(1, \dots, N) \quad (I.1)$$

Le potentiel à deux corps est le plus important alors que l'on suppose négligeable la contribution à V_2 et V_3 des termes d'ordre supérieur.

1. Les modèles à deux corps

Le potentiel à deux corps est le terme le plus important dans l'équation (I.1). Il décrit généralement la liaison chimique entre toute paire de particules. Ce potentiel est, le plus communément, écrit sous la forme dite de Lennard-Jones [2], soit,

$$V_2 = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (I.2)$$

où r est la distance entre deux atomes quelconques, et ε et σ deux paramètres à déterminer par ajustage du potentiel aux données expérimentales. ε représente la profondeur du puits de

potentiel et σ le rayon de répulsion. La distance correspondant à la profondeur du puits ϵ est dite distance d'équilibre de la liaison.

Le tracé de cette fonction est représenté sur la figure (I. 1); r_e est la distance interatomique à l'équilibre.

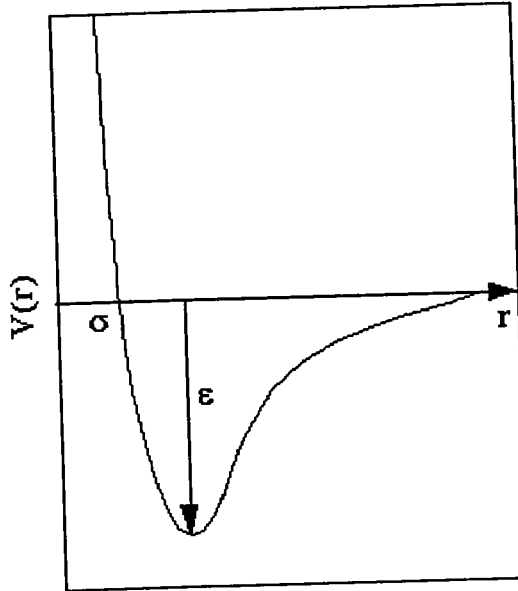


Figure I.1 : Le modèle de Lennard-Jones

On remarque que les interactions attractives entre les atomes sont dues aux interactions entre les dipôles. London a montré que l'énergie attractive décroît en $1/r^6$; ce qui induit la liaison Van Der Waals dans le solide. Cependant, lorsque les atomes sont proches les uns des autres, la répulsion des coeurs ioniques et spécialement la répulsion des couches d'électrons remplies apparaît. Ceci traduit l'impénétrabilité des atomes, conséquence du principe d'exclusion de Pauli qui interdit le recouvrement des orbitales déjà pleines. Ainsi, à courtes distances, la répulsion est forte mais diminue rapidement ($1/r^{12}$).

I. 2. Le potentiel à trois corps

Les potentiels à deux corps se révèlent incapables de modéliser tous les types de structures cristallines comme par exemple les structures tétraédriques, car ils ne prennent en compte ni la directivité de la liaison chimique, ni sa nature (i.e. pas de différence entre les liaisons simples, doubles ou triples). Ainsi, sont apparus des modèles de potentiel à trois corps qui ont pu simuler convenablement les propriétés des différents semi-conducteurs tétraédriques.

Différents modèles de potentiel ont été créés, parmi les plus utilisés on peut citer : ceux de Pearson, Takai, Halicioglu et Tiller (PTHT) [3], de Biswas-Hamann (BH)[4], de Tersoff [5], de Stillinger-Weber (SW) [6],...

Tous ces modèles se proposent de calculer, en plus de l'interaction à deux corps, l'interaction à trois corps.

Le modèle que nous allons détailler est celui de Tersoff, que nous avons utilisé dans la partie calcul de notre travail.

1.2.1 : Le potentiel de Tersoff

C'est un modèle de potentiel empirique capable de décrire les systèmes à liaisons tétraédriques. L'avantage de ce modèle est que l'énergie potentielle est la somme des interactions à deux corps (au lieu de la somme traditionnelle: potentiel à deux corps + potentiel à trois corps). Le coefficient du terme attractif (b_{ij}) dépend de l'environnement local. La forme de l'énergie potentielle E est donnée par [7]:

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}, \quad (I.3)$$

avec

$$V_{ij} = f_C(r_{ij}) [a_{ij} f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})], \quad (I.4)$$

Ce terme représente l'interaction entre l'atome i et l'atome j , éloigné l'un de l'autre d'une distance r_{ij} (Fig I.2)

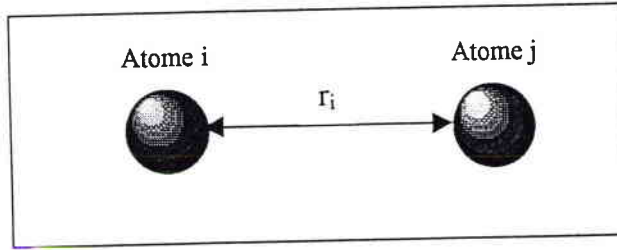


Figure I. 2 : Deux atomes en interaction

$$f_R(r) = A \exp(-\lambda_1 r), \quad (I.5)$$

$$f_A(r) = -B \exp(-\lambda_2 r), \quad (I.6)$$

$$f_C(r) = \begin{cases} 1 & r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin \left[\frac{\pi}{2} (r - R) / D \right] & R - D < r < R + D \\ 0 & r > R + D \end{cases} \quad (I.7)$$

$$b_{ij} = \left(1 + \beta^n \zeta_{ij}^n \right)^{-1/2n} \quad (I.8)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k(\neq i,j)} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3] \quad (I.9)$$

$$g(\theta) = 1 + c^2 / d^2 - c^2 / [d^2 + (h - \cos\theta)^2] \quad (I.10)$$

$$a_{ij} = (1 + \alpha^n \eta_{ij}^n)^{-1/2n} \quad (I.11)$$

$$\eta_{ij} = \sum_{k(\neq i,j)} f_c(r_{ik}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3] \quad (I.12)$$

r_{ij} est la longueur de la liaison ij ; θ_{ijk} est l'angle entre la liaison ij et ik (voir Fig. I.3). Les autres paramètres dépendent du matériau à étudier. Ils sont ajustés à l'aide des données expérimentales relatives aux propriétés de cohésion du matériau. Pour des raisons de simplicité, les paramètres α et λ_3 sont nuls.

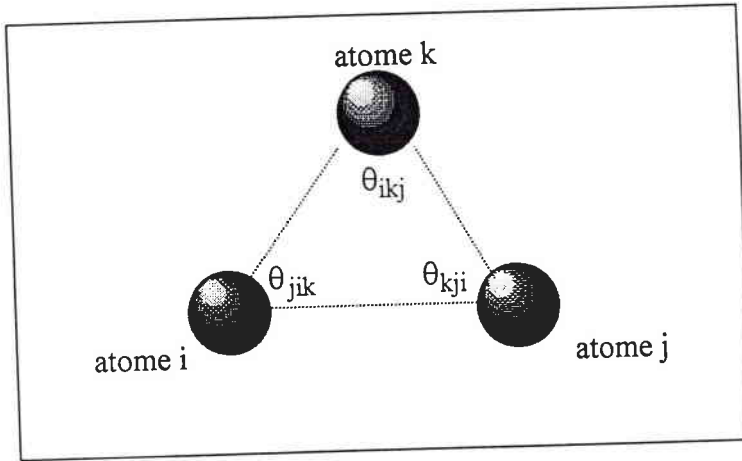


Figure I. 3. Illustration de la géométrie utilisée pour le calcul de l'interaction à trois corps.

Cette forme de potentiel a reproduit avec exactitude les propriétés structurales et élastiques des semi-conducteurs élémentaires tels que le silicium [8] et le carbone [7]. Récemment, ce modèle a été amélioré pour pouvoir étudier les propriétés physiques de divers composés : SiC[9], GeC [10], BN [11], CuCl et CuBr [12], AgI [13], et CuI[14]. Ainsi, la nouvelle forme du coefficient b_{ij} et celle de l'énergie potentielle est donnée par les relations suivantes :

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}, \quad (I.13)$$

avec

$$V_{ij} = f_C(r_{ij}) [a_{ij} f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})], \quad (I.14)$$

$$f_R(r) = A_{ij} \exp(-\lambda_{ij} r_{ij}), \quad (I.15)$$

$$f_A(r) = -B_{ij} \exp(-\lambda_{ij} r_{ij}), \quad (I.16)$$

$$f_C(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & r_{ij} < R_{ij} - D_{ij} \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin \left[\frac{\pi}{2} (r_{ij} - R_{ij}) / D \right] & R_{ij} - D_{ij} < r_{ij} < R_{ij} + D_{ij} \\ 0 & r_{ij} > R_{ij} + D_{ij} \end{cases} \quad (I.17)$$

$$b_{ij} = \chi_{ij} \left(1 + \beta_i^n \zeta_{ij}^{n_i} \right)^{-1/2n_i} \quad (I.18)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k(\neq i, j)} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3] \quad (I.19)$$

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c_i^2}{d_i^2} - \frac{c_i^2}{d_i^2 + (h_i - \cos \theta_{ijk})^2} \quad (I.20)$$

$$a_{ij} = \left(1 + \alpha^n \eta_{ij}^n \right)^{-1/2n_i} \quad (I.21)$$

$$\eta_{ij} = \sum_{k(\neq i, j)} f_C(r_{ik}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3] \quad (I.22)$$

$$\lambda_{ij} = \frac{\lambda_i + \lambda_j}{2}$$

$$\mu_{ij} = \frac{\mu_i + \mu_j}{2}$$

$$A_{ij} = (A_i A_j)^{1/2}$$

$$B_{ij} = (B_i B_j)^{1/2}$$

χ est un paramètre qui traduit la force de la liaison hétéropolaire.

II. Les méthodes de simulation

II. 1. La méthode de la Dynamique Moléculaire (DM)

L'idée de base de la dynamique moléculaire est de résoudre les équations du mouvement d'un système de particules en interaction. Partant d'une configuration initiale et du choix d'un modèle, il suffit de mettre en action les forces définies par les équations de Newton, d'Hamilton ou de Lagrange pour suivre pas à pas l'évolution du système. Ce principe extrêmement simple répond au programme énoncé par Newton dès 1686 : « Toute la tâche de la philosophie semble consister en ceci : à partir de l'observation des mouvements comprendre les forces en jeu dans la nature, et ensuite à partir de ces forces décrire les autres phénomènes. » C'est cette démarche qui va être illustrée dans ce qui suit.

II. 1.1. Choix de l'ensemble

Les propriétés du système sont reliées aux coordonnées et aux moments des particules par la mécanique statistique. Celle-ci permet le calcul des moyennes prises sur l'ensemble de tous les états possibles du système en respectant la conservation du nombre de particules N , du volume V (ou parfois de la pression P) et soit de l'énergie totale E , soit de la température T pour les principaux ensembles utilisés en simulation.

La dynamique moléculaire opère le plus naturellement dans l'ensemble (N,V,E) dit microcanonique qui correspond à un système isolé où l'énergie est fixée au départ, la température fluctuant pendant le calcul jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre. Depuis une dizaine d'années, de nouveaux algorithmes ont permis d'étendre la méthode à des ensembles différents tels que l'ensemble canonique (N,V,T) et l'ensemble isobarique-isothermique (N,P,T) . Dans le cas d'un ensemble (N,P,T) , le système physique est entouré par un réservoir de chaleur et soumis à une pression. Par conséquent, le volume du système change et on pourra ainsi étudier les transitions de phases dans cet ensemble.

II. 1. 2. Les conditions aux limites périodiques

L'intégration des équations du mouvement d'un échantillon réel est impossible, vu le nombre impressionnant d'atomes qu'il peut contenir. Pour cela, on se propose de modéliser tout le système par un nombre très réduit d'atomes (de 64 à 10000). Ce système est confiné dans une boîte dite « boîte de simulation ». Cette boîte est, en général, de forme cubique de côté L et de volume $V=L^3$ (Fig. II.1)

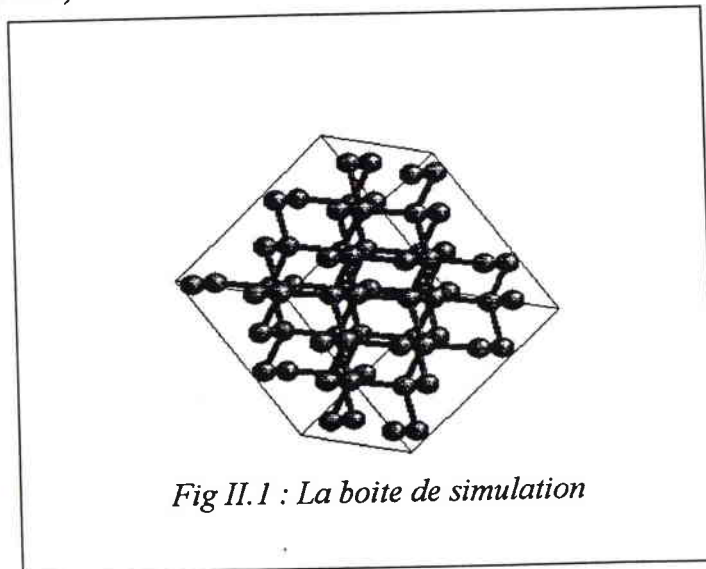


Fig II.1 : La boîte de simulation

La réduction de la taille de l'échantillon permet d'accélérer les calculs, mais a le désavantage d'introduire des effets de surfaces dus aux six faces exposées par la boîte de simulation. Pour réduire la contribution de ces faces, on introduit les conditions aux limites périodiques. C'est à dire, on duplique, dans les trois directions, notre boîte de simulation un nombre infini de fois. Ceci permet de retrouver les diverses propriétés du système modélisé (Fig.II.2). Mathématiquement, cela est formulé par $A(x) = A(x + n L)$ avec $n = (n_1, n_2, n_3)$ pour toute observable A de notre système.

Pour éliminer les effets de surfaces indésirables, on utilise l'artifice suivant : si une particule venait à sortir par l'une des faces de notre boîte, son image entrerait au même moment par l'autre face. De cette manière, on aura créé un volume quasi-infini pour représenter notre système.

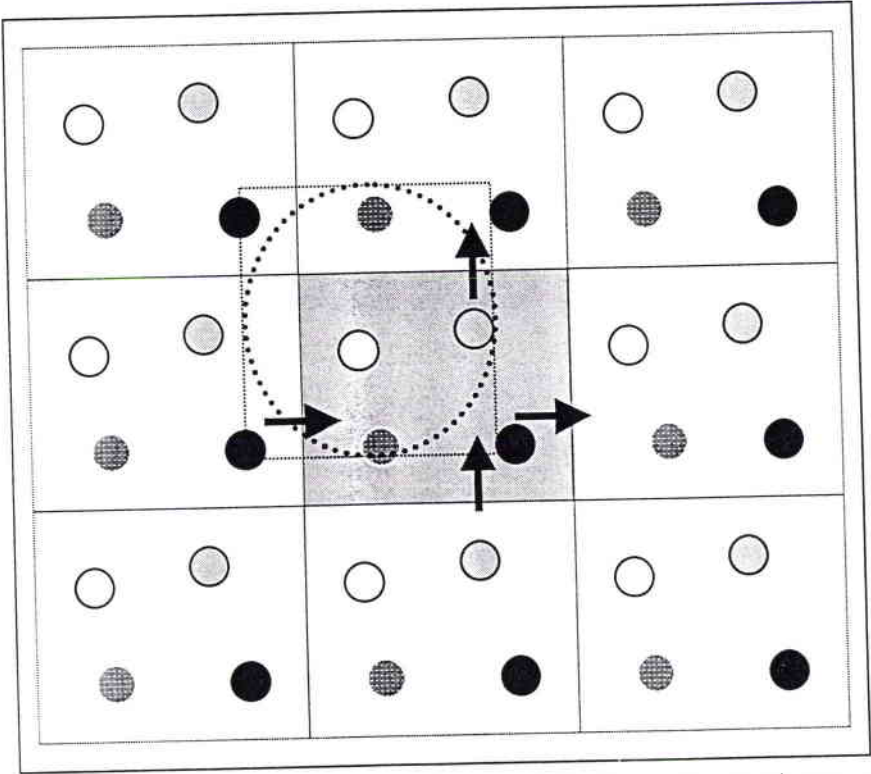


Figure II. 2 : Conditions aux limites périodiques. La duplication de la boîte de simulation permet de reconstituer un volume quasi-infini.

II. 1. 3 Convention de l'image minimum

La convention d'image minimum consiste à calculer les interactions pour chaque particule de la boîte de simulation en supposant une cellule imaginaire centrée sur la particule considérée, de même taille et de même géométrie que le boîte centrale. Cette cellule comprend ainsi à la fois des particules de la boîte de simulation et des particules images appartenant aux cellules, comme illustré sur la figure II.2.

Les interactions sont calculées entre la particule choisie et chacune des N-1 particules situées dans la boîte fictive où elle est centrée, y compris les particules images. Ce procédé revient à une troncature du potentiel à la surface de la boîte fictive.

La convention de troncature sphérique consiste à centrer une sphère d'interaction de rayon r_c , rayon de troncature, autour de chacune des particules et à ne prendre en considération que les particules ou images situées à l'intérieur de cette sphère. Typiquement, r_c est choisi de l'ordre de $L/2$ ou inférieur, correspondant à environ trois diamètres moléculaires, jamais supérieur à $L/2$ pour garantir qu'il n'y ait pas plus d'une image de chaque particule prise en compte.

II.1.4. Résolution des équations du mouvement

Le mouvement d'un atome dans un solide est régi par les forces agissant sur lui par tous les atomes voisins. La description newtonienne d'un tel système est donnée par :

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_{ij} = \mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i(t)) \quad (\text{II.1})$$

où N est le nombre d'atomes dans le modèle décrivant le solide. L'intégration d'un tel système d'équations différentielles couplées est réalisée par diverse algorithmes. On peut citer l'algorithme de Verlet [15], de Leap-Frog [16], de Prédicteur-Correcteur [17], L'algorithme d'intégration doit satisfaire les principales contraintes suivantes :

- être le plus précis possible et le plus simple en formulation mathématique,
- être stable durant tout le processus d'intégration (ne pas diverger),
- satisfaire les lois de conservation de l'énergie et des moments.

Les algorithmes les plus utilisés dérivent d'un algorithme simple dû à Verlet [15]. A cet effet, nous décrivons dans ce qui suit quelques algorithmes pour la résolution de ces équations du mouvement pour un ensemble NVE puis pour un ensemble NVT.

1. Algorithme de Verlet:

Afin de résoudre numériquement les équations classiques du mouvement pour un échantillon de N particules, Verlet introduit un algorithme simple [15] qui repose sur la méthode des différences finies.

Cette technique implique l'utilisation d'un pas de temps constant et l'équation différentielle classique de Newton s'écrit:

$$\mathbf{F}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} \quad (\text{II.1})$$

où $\mathbf{F}_i$, $\mathbf{r}_i(t)$ et m_i représentent respectivement les vecteurs forces, positions et la masse de la particule i.

Un développement en séries de Taylor au voisinage de $r_i(t)$ dans le temps passé $r_i(t - \Delta t)$ et futur $r_i(t + \Delta t)$ s'écrit:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \frac{\Delta t}{1!} \cdot \dot{r}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} \cdot \ddot{r}_i(t) + \frac{\Delta t^3}{3!} \cdot r_i^{(3)}(t) + \frac{\Delta t^4}{4!} \cdot r_i^{(4)}(t) + \dots \quad (\text{II.2})$$

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - \frac{\Delta t}{1!} \cdot \dot{r}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} \cdot \ddot{r}_i(t) - \frac{\Delta t^3}{3!} \cdot r_i^{(3)}(t) + \frac{\Delta t^4}{4!} \cdot r_i^{(4)}(t) - \dots \quad (\text{II.3})$$

la somme des équations (II.2) et (II.3) fait disparaître les termes du premier et du second ordre et donne:

$$r_i(t + \Delta t) + r_i(t - \Delta t) = 2 r_i(t) + \Delta t^2 \cdot \ddot{r}_i(t) + \frac{\Delta t^4}{4!} \cdot r_i^{(4)}(t) + \dots \quad (\text{II.4})$$

ou plus simplement:

$$r_i(t + \Delta t) + r_i(t - \Delta t) = 2 r_i(t) + \Delta t^2 \cdot \ddot{r}_i(t) + O(\Delta t^4) \quad (\text{II.5})$$

qui donne compte tenu de l'équation (II.2):

$$r_i(t + \Delta t) = 2 r_i(t) + \frac{F_i \Delta t^2}{m_i} - r_i(t - \Delta t) \quad (\text{II.6})$$

De la même manière, une différence entre l'équation (II.2) et (II.3) donne après avoir négligé les termes du 3^{ème} ordre:

$$r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t) = 2 \Delta t \dot{r}_i(t) + O(\Delta t^3) \quad (\text{II.7})$$

d'où

$$V_i(t) = \dot{r}_i(t) = \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t)}{2 \Delta t} + O(\Delta t^2) \quad (\text{II.8})$$

Cet algorithme est connu sous le nom d'algorithme de Verlet. Il nécessite le stockage en mémoire de trois vecteurs $r_i(t)$, F_i , $r_i(t - \Delta t)$. Notons que la précision sur les positions est du 3^{ème} ordre et du 2^{ème} ordre pour les vitesses.

2. Algorithme de Leap-Frog:

* A PAS D'INTEGRATION CONSTANT [16]:

Afin d'obtenir une meilleure précision, il est utile d'écrire les vitesses avec des pas de temps demi-entier. En se référant à la figure II.3, nous obtenons:

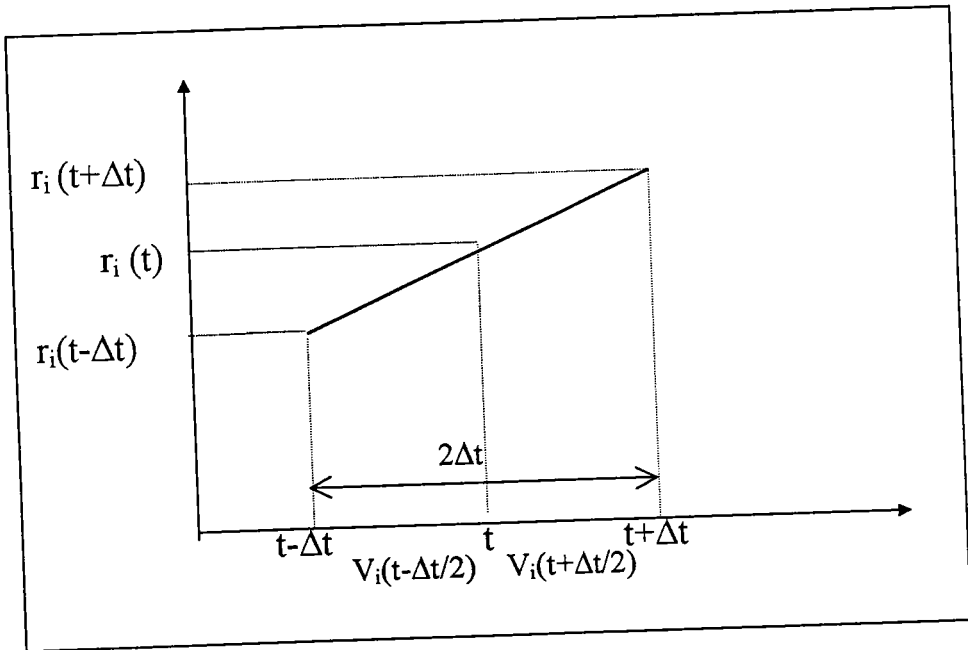


Figure.II.3

$$V_i(t - \Delta t / 2) = \frac{r_i(t) - r_i(t - \Delta t)}{\Delta t} \quad (\text{II.9})$$

$$V_i(t + \Delta t / 2) = \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t)}{\Delta t} \quad (\text{II.10})$$

l'équation (II.6) conduit à:

$$r_i(t) - r_i(t - \Delta t) - r_i(t + \Delta t) + r_i(t) + \frac{F_i \Delta t^2}{m_i} = 0 \quad (\text{II.11})$$

soit en divisant par Δt :

$$\frac{[r_i(t + \Delta t) - r_i(t)]}{\Delta t} = \frac{[r_i(t) - r_i(t - \Delta t)]}{\Delta t} + \frac{F_i \Delta t}{m_i} \quad (\text{II.12})$$

les vecteurs de vitesses deviennent ainsi:

$$V_i(t + \Delta t / 2) = V_i(t - \Delta t / 2) + F_i \frac{\Delta t}{m_i} \quad (\text{II.13})$$

soit

$$\frac{[r_i(t + \Delta t) - r_i(t)]}{\Delta t} = V_i(t - \Delta t / 2) + \frac{F_i \Delta t}{m_i} = V_i(t + \Delta t / 2) \quad (\text{II.14})$$

ce qui donne pour la position au temps $t + \Delta t$:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + V_i(t + \Delta t / 2) \Delta t \quad (\text{II.15})$$

et pour la vitesse au temps t :

$$V_i(t) = \frac{[V_i(t - \Delta t / 2) - V_i(t + \Delta t / 2)]}{2} \quad (\text{II.16})$$

*** A PAS DE TEMPS VARIABLE:**

Dans ce cas, le pas d'intégration n'est plus constant mais variable. Il se calcule en contraignant la particule la plus rapide à se mouvoir d'une distance inférieure à celle imposée. Cette distance est choisie suffisamment courte pour assurer la précision du calcul. Le schéma d'intégration est alors:

$$V_i(t + \Delta t / 2) = V_i(t - \Delta t / 2) + F_i \frac{\Delta t}{m_i} \quad (\text{II.17})$$

soit

$$r_i(t + \Delta t') = r_i(t) + V_i(t + \Delta t' / 2) \cdot \Delta t' \quad (\text{II.18})$$

la vitesse $V_i(t + \Delta t' / 2)$ est déterminée par une interpolation linéaire de $V_i(t)$

$$V_i(t + \Delta t' / 2) = V_i(t + \Delta t / 2) + \frac{V_i(t + \Delta t' / 2) - V_i(t - \Delta t / 2)}{(t - \Delta t' / 2) - (t - \Delta t / 2)} \left(\frac{\Delta t'}{2} - \frac{\Delta t}{2} \right) \quad (\text{II.19})$$

$$V_i(t + \Delta t' / 2) = V_i(t) \cdot 1 + \frac{\Delta t}{\Delta t'} - V_i(t - \Delta t' / 2) \cdot \frac{\Delta t}{\Delta t'} \quad (\text{II.20})$$

soit:

$$V_i(t) = \frac{V_i(t + \Delta t / 2) \cdot \Delta t' + V_i(t + \Delta t' / 2) \cdot \Delta t}{(\Delta t + \Delta t')} \quad (\text{II.22})$$

3. L'algorithme de Prédicteur-Correcteur [17] :

C'est l'algorithme le plus précis mais aussi le plus coûteux en temps de calcul. Il repose sur quatre étapes:

1/ Une prédiction des positions $r_i(t + \Delta t)$, vitesses $v_i(t + \Delta t)$, et accélérations $\gamma_i(t + \Delta t)$ au temps $t + \Delta t$. La prédiction s'effectue par un développement en série de Taylor au 5^{ème} ordre par rapport au temps :

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \Delta t \cdot \dot{r}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} \ddot{r}_i(t) + \frac{\Delta t^3}{3!} \dddot{r}_i(t) + \frac{\Delta t^4}{4!} \text{ }^{(4)}r_i(t) + \frac{\Delta t^5}{5!} \text{ }^{(5)}r_i(t) + \dots \quad (\text{II.22})$$

$$v_i(t + \Delta t) = \dot{r}_i(t) = \dot{r}_i(t) + \Delta t \cdot \ddot{r}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} \dddot{r}_i(t) + \frac{\Delta t^3}{3!} \text{ }^{(4)}r_i(t) + \frac{\Delta t^4}{4!} \text{ }^{(5)}r_i(t) + \dots \quad (\text{II.23})$$

$$\gamma_i(t + \Delta t) = \ddot{r}_i(t) = \ddot{r}_i(t) + \Delta t \cdot \dddot{r}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} \text{ }^{(4)}r_i(t) + \frac{\Delta t^3}{3!} \text{ }^{(5)}r_i(t) + \dots \quad (\text{II.24})$$

2/ A partir des coordonnées avancées $r_i(t + \Delta t)$, une évaluation des nouvelles forces par l'équation : $F_i = \sum_{i \neq j} \nabla E(r_{ij})$ et des nouvelles accélérations à partir de l'équation (II.1).

3/ A partir des nouvelles accélérations, une correction des valeurs prédites en (1) pour les vitesses et les positions.

4/ Le calcul des valeurs instantanées des différentes propriétés auxquelles on s'intéresse (énergie, température, pression, ...) sont stockées en vue du calcul ultérieur de leurs valeurs moyennes.

II.1.5. Choix du pas de temps de calcul

Le choix du pas de temps est très important dans une simulation de DM. Il doit être choisi :

- suffisamment petit pour prendre en compte tous les événements et phénomènes microscopiques possibles,
- et le plus grand possible pour réduire le nombre de pas d'intégration nécessaire pour faire évoluer le système .

Au cours d'une expérience type, le pas de temps est de l'ordre de 10^{-15} s et l'intégration s'étendra au total sur environ 10^6 pas, dont 10^2 à 10^3 nécessaires pour la stabilisation ; la durée utilisable de l'expérience étant couramment de 10^{-11} à 10^{-10} s. Si l'on s'intéresse à des quantités fluctuant très rapidement, par exemple les mouvements de rotation, le pas doit être réduit jusqu'à 10^{-16} s. La durée d'observation reste courte comparée aux temps caractéristiques des propriétés macroscopiques, mais au niveau du calcul c'est un temps suffisant pour obtenir les grandeurs thermodynamiques du système et les principales fonctions décrivant les corrélations entre particules dans l'espace et dans le temps.

II.1.6. Schéma d'intégration pour l'ensemble NVT

Le schéma d'intégration précédent valable pour un ensemble NVE est certainement très limitatif et serait inadéquat pour traiter des simulations réelles où souvent, on désire agir sur certaines grandeurs comme la température, la pression, le potentiel chimique, ... Différents algorithmes ont été proposés pour le contrôle de la température [18] et de la pression [19].

Par exemple, pour accomplir une simulation de DM à température constante, plusieurs méthodes ont été proposées dont une méthode stochastique et la méthode de contrainte de Hoover:

Les méthodes stochastiques expriment l'effet du contact thermique en imaginant des particules dans le réservoir en collisions aléatoires avec le système. L'idée est de simuler le contact entre le système et le réservoir de chaleur « Heat Bath ». On prend ainsi aléatoirement un atome et on lui redistribue une autre vitesse selon l'équation de Maxwell Boltzman. Comme nous pouvons le constater, cette procédure qui est simple n'a aucun sens physique, cependant elle permet de ramener le système à la température requise.

La méthode de Hoover utilise une procédure de contrainte et introduit ainsi un coefficient appelé coefficient de « friction » qui va contraindre la température à rester constante durant la simulation.

Cette méthode est une méthode de réajustement des vitesses (ad hoc) qui est introduite dans l'algorithme Leap-Frog où se fait une redistribution normale des vitesses à chaque pas de temps.

On calcule d'abord les vitesses sans application de contrainte, soit:

$$V_i(t + \Delta t / 2) = V_i(t - \Delta t / 2) + F_i \frac{\Delta t}{m_i} \quad (\text{II.25})$$

cette vitesse permet d'obtenir la température instantanée T_i .
Puis, on introduit le coefficient de friction défini comme suit:

$$\chi = \frac{V_r^2}{V_i^2} = \frac{T_r}{T_i} \quad (\text{II.26})$$

où V_r est la vitesse correspondant à la température requise T_r .
Il est à présent possible de calculer les nouvelles vitesses en appliquant la contrainte.
Sachant que:

$$V_i(t + \Delta t / 2) = 2 V_i(t) + V_i(t - \Delta t / 2) \quad (\text{II.27})$$

et en appliquant la contrainte:

$$V_i(t + \Delta t / 2) = 2 \chi V_i(t) + \chi V_i(t - \Delta t / 2) \quad (\text{II.28})$$

Or comme

$$V_i(t) = V_i(t - \Delta t / 2) + F_i \frac{\Delta t}{2m_i} \quad (\text{II.29})$$

la vitesse sous contrainte s'écrit alors:

$$V_i(t + \Delta t / 2) = [2 \chi - 1] V_i(t - \Delta t / 2) + \chi F_i \frac{\Delta t}{m_i} \quad (\text{II.30})$$

On peut ainsi calculer les nouvelles positions qui sont données par l'équation :

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + V_i(t + \Delta t / 2) \cdot \Delta t \quad (\text{II.31})$$

II. 1.7. Technique d'une simulation par la méthode DM

La simulation par la méthode DM d'un système de N particules se fait en trois étapes:

1. Initialisation

La première procédure dans ce genre de simulation est de fixer la position et la vitesse de chaque particule. Les vitesses seront alors distribuées selon la fonction de Maxwell définie comme suit:

$$f(v_x) \Delta v_x = \frac{1}{\sqrt{2\pi T}} \exp\left[\frac{-v_x^2}{2T}\right] \Delta v_x \quad (\text{II.32})$$

$$f(v_y) \Delta v_y = \frac{1}{\sqrt{2\pi T}} \exp\left[\frac{-v_y^2}{2T}\right] \Delta v_y \quad (\text{II.33})$$

$$f(v_z) \Delta v_z = \frac{1}{\sqrt{2\pi T}} \exp\left[\frac{-v_z^2}{2T}\right] \Delta v_z \quad (\text{II.34})$$

où V_x , V_y , V_z sont les vitesses suivant les directions x , y , z , respectivement, T étant la température.

2. Equilibration

Ensuite, on autorise chaque particule à se mouvoir sous l'influence des autres particules. Ayant trouvé la force totale sur chaque atome, on cherche à équilibrer le système selon l'algorithme suivant:

- i) Résolution numérique les équations de mouvement en une série de pas de temps en utilisant l'un des algorithmes cité auparavant.
- ii) A partir des nouvelles positions et des nouvelles vitesses, calcul de l'énergie cinétique, de l'énergie potentielle et donc de l'énergie totale.
- iii) Répétition de l'étape i) jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

3. Production

Une fois le système équilibré, les valeurs moyennes des propriétés sont prises sur le nombre total des configurations générées. Une telle moyenne est équivalente à une moyenne prise sur un ensemble statistique. Le nombre de configurations doit être suffisamment grand afin

d'englober toutes les fluctuations et de permettre ainsi de donner des résultats avec une grande précision.

Remarque :

Souvent, dans une simulation de DM, le calcul des forces est l'étape la plus coûteuse en temps de calcul. Pour cette raison, un effort considérable est nécessaire pour optimiser au maximum cette partie du programme. Pour cela, nous avons utilisé dans nos calculs la technique de la liste voisine.

En effet, lorsqu'on coupe le potentiel à la valeur de r_c , les forces s'annulent pour tous $r_{ij} > r_c$ (r_c étant la distance de coupure du potentiel). Par conséquent, l'évaluation des distances qui sont plus grandes que le rayon de coupure du potentiel devient un temps perdu pour la machine. Ainsi, la technique originale de la liste voisine de Verlet [15] permet de surmonter ce genre de problème. Pour chaque atome i on dresse une liste des plus proches voisins qui sont à une distance r_L de i . Une telle liste nécessite d'être mise à jour périodiquement tous les 10 pas d'intégration. La distance $r_L > r_c$ est définie comme suit:

$$R_L = r_c + \delta$$

où δ est un paramètre très petit qui permet de faibles mouvements des atomes.

II. 1.8. Détermination des propriétés physiques

Le calcul des grandeurs moyennes par la méthode de la dynamique moléculaire se fait après avoir atteint l'équilibre thermique. Ces moyennes sont estimées sur la totalité des configurations générées.

a- Les propriétés structurales

□ La fonction de distribution

La fonction de distribution radiale $g(r)$ permet de connaître l'état physique du système et la structure cristalline du matériau. En effet, elle nous renseigne sur l'organisation des atomes dans le réseau. Cette fonction est proportionnelle à la probabilité de trouver deux atomes séparés par une distance $r \pm \Delta r$.

Pour un solide, le $g(r)$ se présente sous forme de pics périodiques; alors que dans le cas d'un liquide, la courbe présente un pic de premiers voisins plus intense et plus aigu suivie de deux pics larges qui s'atténuent aux alentours de 1.

La fonction de distribution est exprimée par la formule :

$$g(r) = \frac{V}{N} \frac{N(r, r + dr)}{4\pi r^2 dr} = \frac{\langle N(r, r + \Delta r) \rangle}{4\pi \rho r^2 \Delta r} \quad (\text{II.35})$$

où $N(r, r \pm \Delta r)$ représente le nombre des particules contenues dans la coquille sphérique d'épaisseur Δr , le centre étant situé à la distance r .

Le dénominateur de l'expression sert à normaliser la moyenne de cette quantité de manière à ce que $g(r) \rightarrow 1$ quand $r \rightarrow \infty$.
L'intégration de la fonction $g(r)$ donne le nombre des proches voisins :

$$n_1 = \int_0^{r_2} 4\pi r^2 \phi g(r) dr \quad (\text{II.36})$$

où n_1 est le nombre des premiers voisins, r_2 étant déterminé par le premier point d'inflexion après la position du premier pic.

La transformée de Fourier de $g(r)$ est le facteur de structure statique. Il est défini par l'expression [20] :

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \phi \int \exp i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} g(r) dr \quad (\text{II.37})$$

où $\mathbf{K}$ est le vecteur d'onde.

Pour un liquide, le facteur de structure partiel peut être déterminé par la fonction $g(r)$ selon la relation suivante [45] :

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \cdot \frac{4\pi}{k} \int (g(r) - 1) \cdot \sin(kr) \cdot r dr \quad (\text{II.38})$$

□ Le déplacement quadratique moyen (DQM)

Le déplacement quadratique moyen est défini par l'expression :

$$\text{DQM} = \Delta r^2(t) = \frac{1}{N} \sum_i [r_i(t) - r_i(0)]^2 \quad (\text{II.39})$$

Si le système est à l'état solide, le DQM reste constant dans le temps, alors que pour un état liquide, le DQM augmente linéairement avec le temps.

b- Les propriétés thermodynamiques

□ L'énergie potentielle

Pour les potentiels additifs de paires, l'énergie potentielle U est donnée par :

$$U = \frac{1}{N_\tau} \sum_{n_\tau=1}^{n_\tau} \left[\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N (U(r_{ij}))_\tau \right] \quad (\text{II.40})$$

où N représente le nombre de particules et N_τ étant le nombre de pas de temps effectués.

□ L'énergie cinétique

Elle est donnée par l'expression :

$$E_c = \frac{1}{N_\tau} \sum_{n_i=1}^{n_i} \left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{m \cdot V_i^2}{2} \right)_{n_i} \right] \quad (\text{II.41})$$

où m est la masse atomique et V_i la vitesse atomique.

□ La température

L'application du théorème de l'équipartition de l'énergie donne l'expression de la température T qui est les 2/3 de l'énergie cinétique.

$$T = 2/3 \times (E_c / NK_b) \quad (\text{II.42})$$

En remplaçant E_c par son expression :

$$T = \frac{1}{3k_b N_\tau} \sum_{n_i=1}^{n_i} \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{m \cdot V_i^2}{2} \right)_{n_i} \right] \quad (\text{II.43})$$

□ L'énergie totale

Elle est la somme de l'énergie cinétique E_c et de l'énergie potentielle U , ce qui correspond à l'énergie interne du système.

$$E = E_c + U \quad (\text{II.44})$$

$$E = \frac{1}{N_\tau} \sum_{n_i=1}^{N_i} \left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{m \cdot V_i^2}{2} \right)_{n_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N (U(r_{ij}))_\tau \right] \quad (\text{II.45})$$

□ Le viriel

Il est le produit de la force d'interaction par le rayon d'interaction.

$$\Psi = \frac{1}{N_\tau} \sum_{n_i=1}^{N_i} \left[\sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N \left(\vec{r}_{ij} \cdot \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right)_\tau \right] \quad (\text{II.46})$$

□ La pression

Elle est calculée par le théorème du Viriel.

$$\frac{P}{\phi KT} = 1 - \frac{1}{3NKT} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \right\rangle \quad (\text{II.47})$$

Dans l'étude des systèmes solides, l'expression de la pression est donnée par la relation :

$$P = \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}}{3} \quad (\text{II.48})$$

où σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} sont les contraintes appliquées suivant les directions x, y, z respectivement.

avec :

$$\sigma_{xx} = \frac{1}{A} \sum_{i < j} \frac{F(r_{ij})}{r_{ij}} (\Delta x_{ij})^2 \quad (\text{II.49})$$

A est la surface de l'une des faces de la boîte de simulation, r_{ij} représente la distance entre la particule i et la particule j, Δx_{ij} représente la différence entre la position x des particules i et j, et $F(r_{ij})$ est la force entre deux particules i et j.

□ La chaleur spécifique

Les fluctuations [21] des propriétés thermodynamiques sont importantes puisqu'elles sont à la base du calcul de certaines fonctions thermodynamiques, telle que la chaleur spécifique.

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad (\text{II.50})$$

Elle est obtenue par la racine carrée de la moyenne des fluctuations [22] de l'énergie totale dans un ensemble NVT.

$$C_v = \frac{[\langle E_t^2 \rangle - \langle E_t \rangle^2]^{1/2}}{NK_B T^2} \quad (\text{II.51})$$

La température T est celle de l'équilibre.

Dans un ensemble microcanonique (NVE), C_v est donnée par l'expression :

$$\begin{aligned} C_v &= K_B \left[1 - \langle E_c \rangle \langle 1/E_c \rangle + (2/3N) \langle E_c \rangle \langle 1/E_c \rangle \right] \\ &= (3/2) NK_B \left[1 - (3/2) N \left(\langle E_c^2 \rangle - \langle E_c \rangle^2 \right) / \langle E_c \rangle^2 \right] \end{aligned} \quad (\text{II.52})$$

On peut alors utiliser la chaleur spécifique pour le calcul des fluctuations de la température dans un ensemble (NVE).

$$\langle \sigma T^2 \rangle_{NVE} = T^2 \cdot \frac{2}{3N} \left(1 - \frac{3}{2C_v} \right) \quad (\text{II.53})$$

c- Les propriétés dynamiques

□ La fonction d'auto-corrélation des vitesses

La fonction d'auto-corrélation des vitesses $C_v(t)$ est définie par l'expression [23] :

$$C_v(t) = \frac{\sum_{i=1}^{N_i} \langle V_i(t) V_i(0) \rangle / N}{\sum_{i=1}^{N_i} \langle V_i(0) V_i(0) \rangle / N} \quad (\text{II.54})$$

$V_i(t)$ est la vitesse de chaque particule à l'instant t , $V_i(0)$ étant sa vitesse initiale et N le nombre de pas effectués.

La transformée de fourrier de la fonction d'auto-corrélation exprime la densité d'état des phonons.

$$\hat{C}(w) = \int_{-\infty}^{+\infty} C_{AA}(t) \cos wt \, dt \quad (\text{II.55})$$

où w : est la fréquence de vibration.

□ Le coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion D est habituellement donné par les lois de Fick. Il peut être aussi obtenu à partir du déplacement quadratique moyen d'un système liquide (la pente de la droite DQM en fonction du temps) et ceci, suivant la relation :

$$D = \frac{\langle [r(t_2) - r(t_1)]^2 \rangle}{6(t_2 - t_1)}$$

où $r(t)$ est la position de la particule à l'instant t .

II. 1.9. Evolution de la méthode de la dynamique moléculaire:

La simulation par la méthode DM est maintenant une technique largement utilisée en physique de la matière condensée. On assiste ces dernières années à un développement qui est également apparu dans les techniques de calcul algorithmiques. Ainsi la technique de la cellule liée [24] s'est avérée très efficace pour simuler le comportement d'échantillons à plus de 1000 particules.

A côté de ces développements, certains travaux sont orientés vers l'optimisation des programmes qui consistent à augmenter la vitesse de calcul. Par exemple, de la méthode du pas de temps multiple (MTS) [25] accroît la vitesse de calcul par un facteur de 3 à 8 par rapport à la méthode ordinaire. Cependant, avec la disponibilité des super ordinateurs et des machines vectorielles, on a pu étudier le comportement de très grands échantillons. A cet

égard, plusieurs recherches ont été effectuées dans le domaine du développement des algorithmes et de l'architecture des ordinateurs.

Récemment, la méthode "Fast Multipole Method" [26] a été utilisée dans des machines à architecture parallèle pour réduire la complexité du calcul de $O(N^2)$ à $O(N)$.

Avec de telles techniques, on est arrivé à simuler un système de 1024000 particules dans une machine vectorielle (Intel Touchstone Delta Machine).

Afin de simuler à la fois les propriétés structurales dynamiques, et électroniques des systèmes, l'une des plus remarquables méthodes est celle développée en 1985 par Car Parrinello [27]: c'est la méthode de la dynamique moléculaire quantique (DMQ).

Elle est un couplage entre la méthode de DM classique et la théorie de la densité fonctionnelle. On a pu ainsi surmonter les problèmes rencontrés par ces deux méthodes. Cependant, elle s'avère très coûteuse en temps de calcul et restreinte à l'étude de systèmes comportant seulement une dizaine de particules.

Une nouvelle approche a été développée en 1989, en unifiant la méthode de la liaison fortes « tight-binding » avec la dynamique moléculaire (TBDM) [28-32] afin de pouvoir simuler les systèmes plus complexes. L'avantage principale de cette approche apparaît dans le fait que le temps de calcul devient linéaire ($\propto N$, N étant le nombre d'atomes), et que le potentiel utilisé est transférable d'une structure à une autre.

II.2. La méthode de Monte Carlo (MC)

Contrairement aux méthodes déterministes, la méthode de Monte Carlo est une méthode stochastique basée sur des concepts de probabilité et de mécanique statistique. Cette méthode a été développée par Von Neumann, Ulam et Métropolis [33] en 1940. Elle se réfère à l'utilisation des techniques d'échantillonnage au hasard afin d'estimer les moyennes d'ensemble.

II.2.1. Génération des nombres aléatoires

Il existe plusieurs méthodes de génération de nombres aléatoires selon le type de la distribution choisie. Toutefois le principal défaut de ces méthodes est qu'elles sont très difficile à appliquer pour échantillonner des fonctions de pondération à plusieurs dimensions. L'algorithme de Métropolis et al. [33] permet, en fait, d'éviter ce problème et a l'avantage de reposer uniquement sur le calcul la fonction de poids statistique $\varpi(x)$ en un point (x_i) . Vu son importance, il est détaillé dans ce qui suit.

II.2.2. L'algorithme de Métropolis et al.

Cet algorithme repose sur la marche au hasard. En fait, il génère une suite de points $X_0, X_1, X_2, \dots$, et quand la marche devient suffisamment longue, les points qui auront été connectés donnent une bonne approximation de la distribution désirée. Les règles qui gèrent cette marche sont les suivantes :

- Un pas d'essai (trial step) doit être choisi aléatoirement dans un cube multidimensionnel en un point X_t pour générer X_{n+1} .
- Ce pas d'essai est accepté ou rejeté selon la valeur du rapport :

$$r = \frac{\varpi(X_t)}{\varpi(X_n)}$$

Si $r > 1$, le pas est accepté et on pose $X_{n+1} = X_t$.

Si $r < 1$, le pas est accepté selon une probabilité r , c'est à dire que l'on compare r à un certain nombre η , choisi aléatoirement dans l'intervalle $[0,1]$, et on accepte le pas si $\eta < r$.

Si le pas est rejeté, on pose $X_{n+1} = X_n$. De même, X_{n+2} est généré en faisant un autre pas à partir de X_{n+1} .

A ce stade là, deux problèmes se posent :

1. Comment choisir la valeur de X_0 pour générer de la suite de points $X_0, X_1, \dots$?
2. Quelle valeur donner à la longueur du pas du marcheur δ pour obtenir un bon échantillonnage de ϖ ?

1. Dans ce but, on vérifie que pour différentes températures (thermalization steps), la suite obtenue est la même pour un choix quelconque de X_0 .

2. Dans l'hypothèse où X_n est en un point où ϖ est maximale (et c'est le cas le plus probable), alors :

Si δ est grand, $\varpi(X_t)$ deviendra rapidement plus petite que $\varpi(X_n)$, et ainsi la plupart des pas suivant seront rejetés. Ceci aura pour effet un mauvais échantillonnage de ϖ .

Par contre si δ est petit, beaucoup de pas seront acceptés, mais le marcheur au hasard n'évoluera pas loin (pour un nombre fini de points). Ceci aura pour effet un très faible échantillonnage de ϖ .

En conséquence, on s'arrange généralement à choisir de δ de manière à ce que la moitié des pas soient acceptés.

II.2.3. Le principe de la méthode de Monte Carlo

Dans la simulation à l'échelle atomique, la méthode de Monte Carlo est fréquemment utilisée pour déterminer les propriétés à l'équilibre thermodynamique en générant une série de configurations atomiques. Cette méthode recherche a priori les états de basse énergie parmi tous ceux possibles, en partant du principe qu'ils sont statistiquement les plus probables, donc les plus peuplés, donc les plus représentatifs du système. C'est ce que l'on nomme un échantillonnage. Pour créer l'échantillon représentatif on définit une loi de probabilité basée sur l'énergie potentielle des différents états du système et on calcule cette énergie à partir d'une fonction de potentiel. Il faut que l'échantillonnage comprenne les états les plus importants, ceux de basse énergie, et que la probabilité des différentes configurations produites reste proportionnelle au facteur de Boltzmann qui lui est associé, $\exp(-\beta E_N)$, E_N étant l'énergie potentielle de cette configuration et $\beta = 1/kT$.

La procédure traditionnelle d'une telle simulation (figure II.4) est alors de partir d'une configuration initiale donnée et de changer pas à pas les coordonnées des N particules en incrémentant au hasard les coordonnées de la particule. Ayant créé un déplacement élémentaire de l'état n vers l'état $n+1$, on calcule la variation d'énergie $\Delta E_N = E_N^{n+1} - E_N^n$ produite par cet essai par rapport à la configuration antérieure.

La différence d'énergie ΔE_N est ensuite utilisée comme critère d'acceptation ou de rejet de la nouvelle configuration.

Si le déplacement ne modifie pas l'énergie ou la diminue, il est accepté. Par contre si l'énergie augmente, la nouvelle configuration n'est acceptée que dans une proportion de cas déterminée par le rapport des probabilités p_n et p_{n+1} de chacun des deux états successifs n et $n+1$, soit :

$$\frac{p_{n+1}}{p_n} = \frac{\exp(-\beta E_N^{n+1})}{\exp(-\beta E_N^n)} = \exp(-\beta \Delta E_N)$$

Cette proportion est obtenue en choisissant au hasard un nombre R parmi une distribution homogène de valeurs sur l'intervalle $[0,1]$. Les nouvelles configurations ne sont acceptées que si $\exp(-\beta \Delta E_N) > R$. Autrement on retourne à la configuration de départ, et on poursuit l'échantillonnage avec un nouvel essai.

Durant la simulation par la méthode de MC, chaque atome se déplace entre 10^4 et 10^5 fois selon quatre manières différentes :

- i) déplacement de l'atome d'environ $\sim 0.2 \text{ \AA}$,
- ii) permutation des atomes A et B
- iii) changement la taille de la cellule à pression constante.
- iv) suppression et ajout d'un atome.

Bien que ces changements instantanés soient approximatifs, les structures générées sont satisfaisantes.

On crée ainsi une chaîne markovienne de configurations (où le résultat de chaque essai ne dépend que du résultat de l'essai précédent) avec une probabilité de chaque configuration toujours proportionnelle à son facteur de Boltzmann $\exp(-\beta E_N)$.

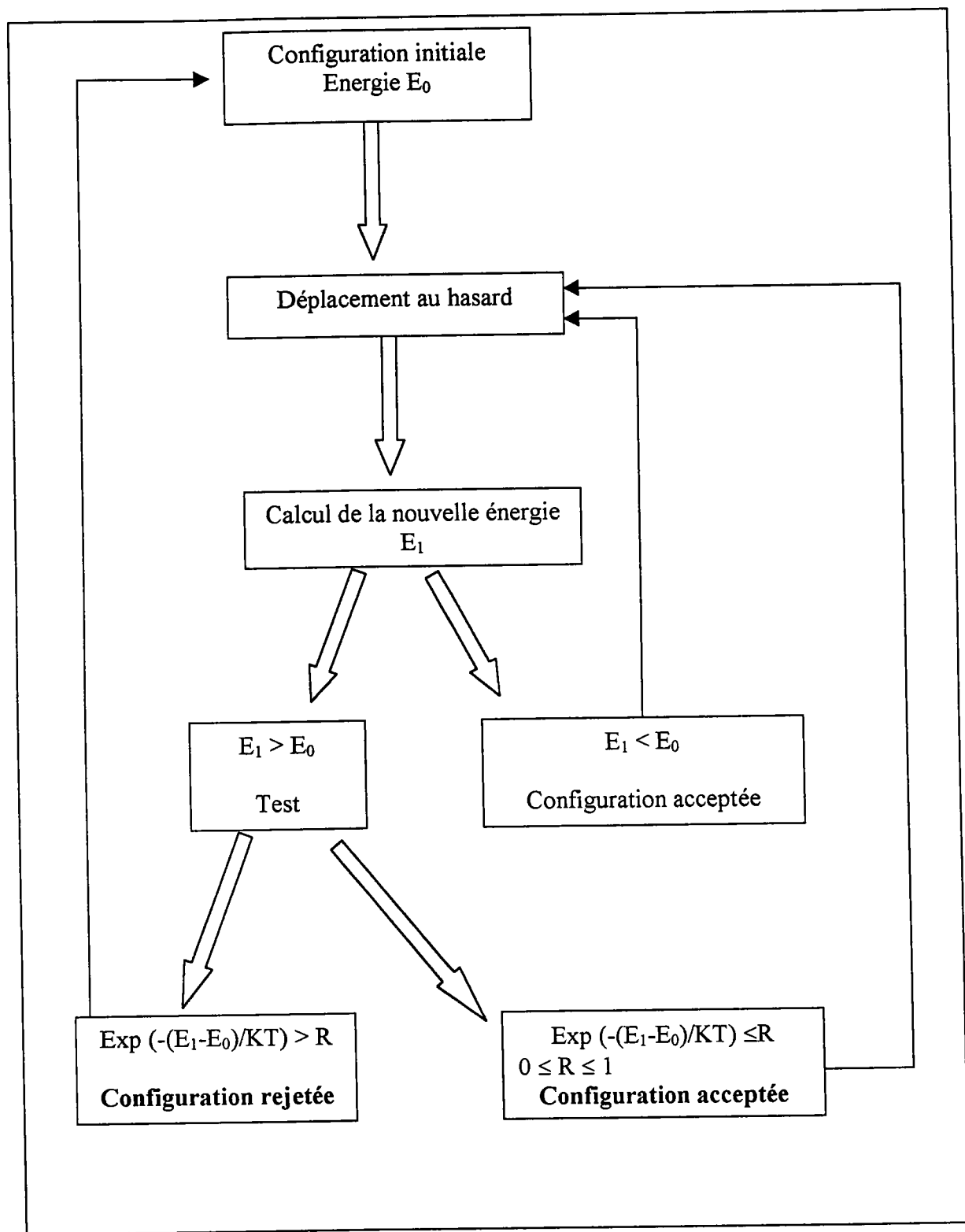


Figure II.4 : Echantillonnage par ordre d'importance.

II.3. Comparaison entre la dynamique moléculaire et la méthode de Monte Carlo.

La figure (II.5) donne un aperçu général de la méthodologie propre à chacune des deux grandes méthodes de simulation, la MC et la DM.

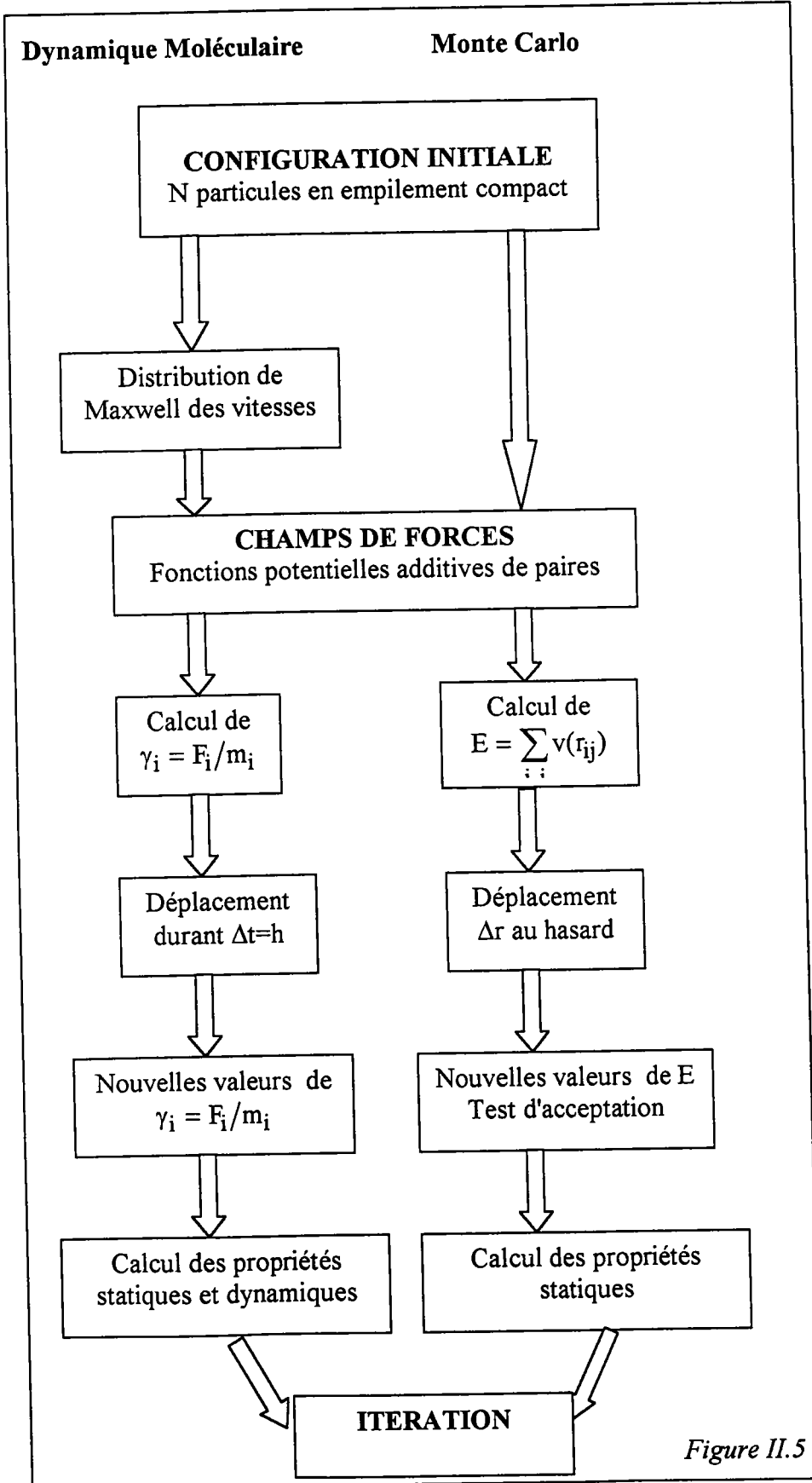


Figure II.5

Les méthodes de simulation explorent l'espace des configurations du système modèle à partir d'une configuration de départ dont l'évolution est suivie par échantillonnage. Dans les méthodes de type Monte Carlo, l'évolution du système est provoquée artificiellement en engendrant une succession de configurations statistiquement les plus probables. Par contre, dans les méthodes de dynamique moléculaire, les particules se déplacent spontanément dans le champ de forces où elles se trouvent et on suit leur trajectoire pas à pas au cours du temps.

La collection des configurations produites dans l'une et l'autre méthode est forcément limitée: En général elle comprend de 10^3 à 10^4 états. Il est essentiel que ces états soient bien représentatifs du système. En dynamique moléculaire cette condition est remplie naturellement pourvu que la configuration de départ soit elle-même une configuration d'équilibre, ou assez proche, et que la durée d'échantillonnage des configurations voisines soit suffisante.

Plusieurs grandeurs thermodynamiques (la température, l'énergie interne, la pression, ...) peuvent être calculées par les deux méthodes. Cependant, les propriétés dynamiques et de transport ne peuvent être calculées que par les simulations de dynamique moléculaire.

Conclusion

La DM et la MC sont toutes les deux des méthodes classiques. L'avantage de la MC par rapport à la DM est qu'elle donne un meilleur échantillonnage ce qui offre la possibilité de prédire correctement les structures à l'état fondamental. Ceci la rend intéressante pour l'étude des alliages, pour modéliser les effets de diffusion, la ségrégation des dislocations, les séparations de phase, ... Cependant, elle ne peut simuler l'évolution du système dans le temps.

Références

- [1] A. E. Carlsson, in *Advances in Research and Applications*, vol. **43** of solid state physics, eds. H. Ehrenreich and D. Turnbull « Academic Press, New York », 1990).
- [2] J. E. Lennard-Jones, *Proc. R. Soc. A* **106**, 463 (1924).
- [3] T. Takai, T. Halicioglu, W. A. Tiller, *Phys. Status Solidi* **130**, 475 (1985).
- [4] R. Biswas, D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **36**, 6434 (1987).
- [5] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 632 (1986).
- [6] F. Stillinger, T. A. Weber, *Phys. Rev. B* **31**, 5262 (1985).
- [7] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2879 (1988).
- [8] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **38**, 9902 (1988).
- [9] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **39**, 5566 (1989).
- [10] W. Sekkal, H. Aourag and M. Certier, *Solid State Science* (1999) in press.
- [11] W. Sekkal, B. Bouhafs, H. Aourag, and M. Certier, *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 4975 (1998).
- [12] W. Sekkal, H. Aourag, and M. Certier, *J. Phys. Chem. Solids* **56**, 1293 (1998).
- [13] W. Sekkal, A. Laref, A. Zaoui, H. Aourag, and M. Certier, *Solid State Commun* **112**, 49 (1999).
- [14] W. Sekkal, A. Zaoui, A. Laref, M. Certier, and H. Aourag, *J. Phys. Condens. Matter* (1999) in press.
- [15] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- [16] D. Brown, and J. H. R. Clarke, *Mol. Phys.* **51**, 1543 (1984).
- [17] G. W. Gear, *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations* (Prendice Hall), Chap. 9, (1971).
- [18] J. A. Barker, *J. Chem. Phys.* **86**, 1509 (1987).
- [19] J. Q. Broughton, and X. P. Li, *Phys. Rev. B* **35**, 9120 (1987).
- [20] S. H. Chen, in *Physical Chemistry- An Advanced Treatise, Liquid State*, ed. by H. Eyring, D. Henderson and W. Jost (Academic Press, New York), 8A (1971) Chap.2.
- [21] R. L. McGreevy and M. A. Howe, *Phys. Chem. Liq.* **24**, 1 (1991).
- [22] A. Garcia and C. Pen Land, *J. Stat. Phys.* **64**, 1121 (1991).
- [23] D. Chandler, *Introduction to Modern Statistical Mechanics*, O4P, New York (1987).

- [24] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquid* (Oxford University, Oxford, 1990).
- [25] W. B. Streett, and D. J. Tildesley, *Mol. Phys.* **35**, 639 (1978).
- [26] L. Greengard and V. Rokhlin, *J. Comput. Phys.* **73**, 352 (1987).
- [27] R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [28] C. Z. Wang, C. J. Chan, and K. M. Ho, *Phys. Rev. B* **39**, 8586 (1989).
- [29] C. Z. Wang, C. J. Chan, and K. M. Ho, *Phys. Rev. B* **40**, 3390 (1989).
- [30] C. Z. Wang, C. J. Chan, and K. M. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 611 (1993).
- [31] F. S. Khan, and J. Q. Broughton, *Phys. Rev. B* **39**, 3388 (1989).
- [32] K. Laasonen and R. M. Nieminen, *J. Phys. Condens. Mater.* **2**, 1509 (1991).
- [33] N. Metropolis and S. Ulm, *J. Am. Stat. Ass.* **44**, 335 (1949).

Partie II

Résultats

I. Les matériaux à base de carbone

Chapitre 1

Etude des composés IV-IV : SiC et GeC

Introduction

Les éléments du groupe IV, le carbone, le silicium et le germanium ont été l'objet de nombreuses recherches tant sur le plan expérimental que théorique. Ces matériaux à structure tétraédrique et cristallisant dans la structure diamant possèdent une diversité de propriétés extraordinaires.

Le carbone diamant est le matériau le plus rigide de tous. Il possède une conductivité thermique extrêmement élevée (600-1000 w/m.k) qui est cinq fois plus grande que celle du cuivre à la température ambiante. Toutefois il présente un caractère isolant. Le silicium et le germanium sont par contre moins durs que le carbone mais possèdent des propriétés électroniques plus intéressantes (un petit gap $\leq 2\text{eV}$) leur permettant d'avoir un rôle important dans le domaine de la micro-électronique.

On peut donc espérer que la combinaison de ces éléments donnera naissance à de nouveaux matériaux avec des propriétés intéressantes, tant au plan mécanique qu'électronique.

Récemment, le SiC est devenu un matériau très intéressant en raison de sa stabilité mécanique, chimique et thermique. C'est un matériau à grand gap qui garde ses propriétés semiconductrices même à de hautes températures. L'utilisation de ce composé dans la fabrication de nouveaux dispositifs optoélectroniques repose sur ses caractéristiques physiques : son inertie chimique, un point de fusion et un module de compressibilité important lui permettant de résister à des températures élevées.

Un grand nombre de travaux théoriques lui ont été consacrés au cours de ces dernières années. En se basant sur la méthode du pseudopotentiel dans l'approximation de la densité locale, Dentenier et Van Haeringen [1] ont calculé les propriétés du SiC à l'état fondamental et Churcher et al. [2] se sont intéressés au calcul des paramètres de Gruneisen. Les propriétés à hautes pressions du SiC ont été ensuite discutées par Chang et Cohen [3]. Ces investigations ont été étendues récemment [4] en exploitant la variation de la charge effective transversale et le caractère ionique du SiC sous pressions. Ces calculs ont été établis sur la base de l'approximation de la densité locale avec la théorie de la densité fonctionnelle en utilisant la méthode du pseudopotentiel.

Par ailleurs, un calcul de liaison forte a été développé par J. L. Mercer [5] et appliqué pour le calcul de l'énergie totale et de la structure de bande électronique du SiC. La méthode utilisée consiste à développer un modèle pour les composés en se basant sur les modèles existant déjà pour les éléments simples.

Des recherches sur le comportement de ce matériau sous hautes pressions [6,7] et des simulations par la dynamique moléculaire [8,9] ont été aussi entreprises.

Dans la famille des composés IV-IV, le GeC est le matériau le moins étudié. Les premières études théoriques basées sur des calculs ab initio [10] montrent que le GeC est un semiconducteur à grand gap, tout comme le SiC. Des études expérimentales [11-13] montrent que des films à base de $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ont des

propriétés photovoltaïques intéressantes. Les mesures de Morimoto et al. basées sur l'absorption Raman et infrarouge [14] ont observé que le film $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ se décompose en des agrégats de Ge et de C à une température de 550°C. D'autres études de diffraction [15] trouvent que la longueur de la liaison Ge-C est de 1.86 Å ce qui est une valeur plus petite que celle trouvée pour le Si-C (1.85 Å). Le rapport $\frac{\text{distance des seconds proches voisins}}{\text{distance des premiers proches voisins}}$ est trouvé égal à 1.74 pour le GeC au lieu de 1.63 pour un environnement tétraédrique parfait.

Les travaux de Sankey et al. [10] utilisant la méthode du pseudopotentiel basée sur l'approximation de la densité locale ont montré que le GeC dans une structure zinc-blende est un semiconducteur à grand gap et indirect. Cependant il est instable suite à sa décomposition en éléments simples à la pression ambiante. Ces études ont prédit la stabilité du GeC pour une pression de l'ordre de 15 GPa. Ces travaux ont montré aussi que la forme du pseudopotentiel, la procédure de leur génération ainsi que la forme de l'énergie de corrélation affectent les résultats obtenus. La forme du pseudopotentiel peut donner une différence d'énergie de 0.1-0.2 eV/atome et la procédure de génération peut changer l'énergie totale d'une valeur de 0.3 eV.

La présente étude étend toutes ces investigations en utilisant la méthode de la dynamique moléculaire afin de répondre à ces questions : quelles sont les propriétés mécaniques du GeC ?, est-il plus dur que le carbone ou le SiC ? et comment se comporte-t-il sous l'effet de contraintes extérieures (pressions ou températures) ?

En se basant sur le modèle de Tersoff, nous étudierons la stabilité du GeC et son comportement sous pressions et en fonction de la température. Nous ferons aussi une étude comparative entre les propriétés du SiC et du GeC.

Les paramètres de Tersoff ($A, B, \lambda, \mu, n, h, \beta, c, d, R, D$ et χ) utilisés durant la simulation sont donnés dans le tableau I. 1.

La simulation est faite dans un ensemble (NVT) contenant 216 atomes. Afin d'atteindre l'équilibre, les équations de mouvement sont résolues en utilisant l'algorithme « Gear prédictor correcteur » avec un pas d'intégration $\Delta t = 2.81$ fs. Après 56 ps, différentes propriétés sont obtenues.

	SiC	GeC
A(eV)	1597.31	1570.12
B(eV)	404.17	381.24
λ (Å ⁻¹)	2.9839	2.9665
μ (Å ⁻¹)	1.97205	1.9583
n.	0.757425	0.74189
h.	-0.584415	-0.50471
β	6.2862×10^{-7}	5.2945×10^{-7}
c.	69219.5	72239.5
d.	10.3005	10.018
R (Å)	2.33	2.41
D (Å)	0.15	0.15
χ	0.97	0.94

Tableau I.1 : Les paramètres de Tersoff de SiC et de GeC.

I. Résultats

I. 1. Etude de la stabilité du GeC

Afin de tester la validité du modèle utilisé, nous avons tracé dans la figure I.1 la fonction de distribution des paires ($g(r)$) du GeC dans la structure zinc-blende à la température $T = 300$ K. Les quatre premiers pic se trouvent aux positions 1.918, 3.131, 3.677, et 4.437 Å (tableau I.2). Ces résultats sont en bon accord avec des calculs ab initio [10].

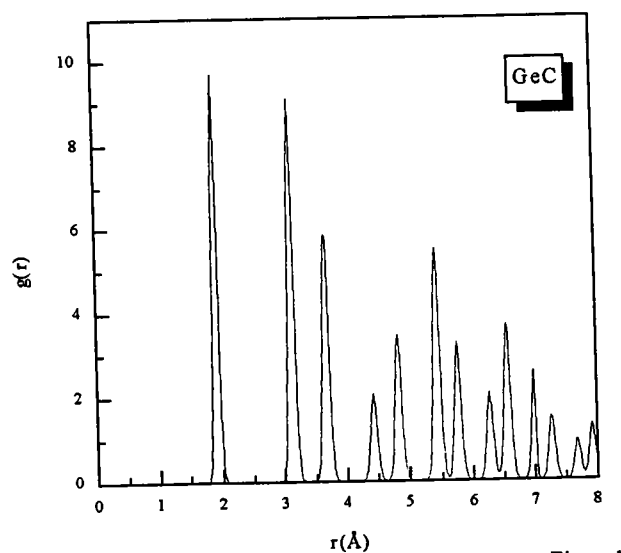


Figure I.1 : La fonction de distribution des paires de GeC.

Pic	Distance (Å)		Nombre de paires
1 ^{er}	1.918	1.944 ^[10]	4.00
2 ^{ème}	3.131	3.174 ^[10]	12.04
3 ^{ème}	3.677	3.722 ^[10]	12.04
4 ^{ème}	4.437	4.490 ^[10]	6.02

Tableau I.2 : Les positions des pics et le nombre de paires de GeC dans la structure zinc- blende.

Dans la figure I.2, nous avons tracé l'énergie de cohésion en fonction du volume pour le GeC et le SiC. Cette courbe est ajustée à l'aide de l'équation de Murnaghan [16] pour trouver le paramètre de maille a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' , et l'énergie de cohésion à l'équilibre E_{coh} . Les résultats trouvés sont donnés dans le tableau I.3 et sont comparés avec des mesures expérimentales [17, 18], des calculs ab initio [10,18,19] et aussi avec des simulations basées sur la méthode de dynamique moléculaire [8-9].

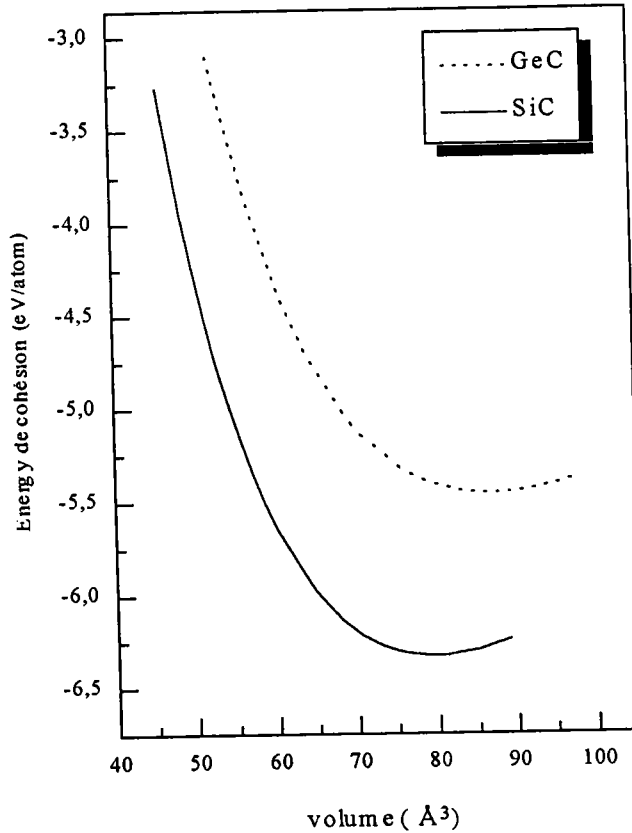


Figure I.2 : L'énergie de cohésion en fonction du volume de SiC et de GeC dans la structure zinc-blende.

A partir de la figure I.2, nous remarquons que le SiC est plus stable que le GeC. A cet effet, nous avons calculé l'énergie en excès en utilisant la relation :

$$\Delta E(AB) = E(AB) - \frac{E(A) + E(B)}{2} \quad (I.1)$$

où $E(AB)$ est l'énergie du composé, $E(A)$ et $E(B)$ les énergies des éléments A et B.

Pour le SiC, nous avons trouvé que la variation $\Delta E(\text{SiC})$ est négative et est égale à -0.32 eV, ce qui indique que le SiC est stable par rapport à sa décomposition en éléments solides. Cependant, la variation $\Delta E(\text{GeC})$ pour le GeC est positive et est égale à $+0.16$ eV, ce qui montre que le GeC est instable par rapport à sa décomposition en éléments solides. Ces résultats sont similaires aux calculs ab initio de Sankey et al. [10] qui ont trouvé que $\Delta E(\text{SiC}) = -0.30$ eV et que $\Delta E(\text{GeC}) = +0.18$ eV.

Le calcul des constantes élastiques (tableau I.3) repose sur la méthode détaillée dans la référence [20].

Le calcul du module C_{11} - C_{12} , utilise le tenseur à volume conservé :

$$\bar{\epsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (I.2)$$

à partir duquel on peut développer l'énergie en une série de fonctions de la contrainte, ce qui donne :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V\delta^2 + O(\delta^4) \quad (I.3)$$

où V est le volume de la cellule unitaire et $E(0)$ l'énergie du réseau sans contrainte.

Le calcul du module C_{44} utilise quant à lui le tenseur à volume conservé :

$$\bar{\epsilon} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2}\delta & 0 \\ \frac{1}{2}\delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (I.4)$$

qui donne l'énergie totale en fonction de la contrainte sous la forme :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} V \delta^2 + o[\delta^2] \quad (I.5)$$

Par ailleurs, le module de compressibilité est lié aux constantes C_{ij} suivant l'équation valable uniquement pour un cristal cubique:

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \quad (I.6)$$

La principale remarque est que les résultats obtenus pour le SiC sont en meilleur accord avec les mesures expérimentales [21] qu'avec les calculs basés sur le même modèle (potentiel de Tersoff) mais utilisant d'autres approches [8, 22]. Les résultats obtenus pour le GeC sont également donnés dans le même tableau I.3.

I.2. Effet de la pression

Afin de tester la transférabilité du potentiel de Tersoff, nous avons étudié le comportement du SiC et du GeC sous pression. En utilisant les mêmes paramètres de Tersoff (tableau I.2), nous avons tracé dans la figure I.3 l'énergie de cohésion en fonction du volume pour la structure NaCl.

Le paramètre de maille a obtenu pour le SiC est égal à 4.13 Å. Cette valeur est en bon accord à 2% près avec le résultat de Chang et Cohen [6] qui trouvent que $a = 4.02$ Å. Cependant, cette différence apparaît plus importante, de l'ordre de 5% lorsqu'on compare nos résultats avec ceux de Tersoff [22].

D'autre part, l'énergie de cohésion trouvée dans la structure rocksalt est de 1.1 eV/atome plus grande que celle trouvée dans la structure zinc-blende. Des calculs *ab initio* montrent que cette différence est égale à 0.7 eV/atome, ce qui est en accord avec nos résultats soit une différence de 2%. Cependant, la différence est plus prononcée avec les résultats de Tersoff (de l'ordre de 12%)[22].

En ce qui concerne le GeC, nous avons prédit que son paramètre de maille dans la structure rocksalt est de 4.20 Å et que son module de compressibilité est de 1.33 Mbar soit une différence de 29% par rapport à la structure zinc-blende.

	SiC					GeC		
	Zinc-blende			Rocksalt		Zinc-blende	Rocksalt	
	Cal.de D.M	Cal.ab- initio	Exp.	Cal.de D.M	Cal.ab- initio	Cal.de D.M	Cal.ab- initio	Cal.de D.M
Paramètre de Maille (Å)	4.30	4.32 ^[8] 4.33 ^[18] 4.35 ^[19]	4.36 ^[23]	4.13	4.25 ^[22] 4.03 ^[6]	4.431	4.526 ^[18] 4.49 ^[10]	4.25
B (Mbar)	2.25	2.25 ^[8] 2.29 ^[18] 2.22 ^[19]	2.25 ^[24]	1.62		1.88	1.88 ^[18] 2.18 ^[10]	1.33
B'	3.90	3.94 ^[8] 4.11 ^[18] 3.80 ^[19]		4.36		3.45		4.42
Energie de cohésion (eV/atome)	-6.32	-6.18 ^[8]	-6.34 ^[23]	-5.16		-5.4626		-4.3977
C ₁₁ (Mbar)	3.29	4.36 ^[8] 4.20 ^[22]	3.60 ^[21]			2.97		
C ₁₂ (Mbar)	1.65	1.20 ^[8] 1.20 ^[22]	1.50 ^[21]			1.24		
C ₄₄ (Mbar)	1.63	2.55 ^[8] 2.60 ^[22]	1.50 ^[24]			1.41		

Tableau I.3 : Les propriétés structurales du SiC et du GeC dans les structures zinc-blende et rocksalt comparées à des résultats expérimentaux et à des calculs ab initio.

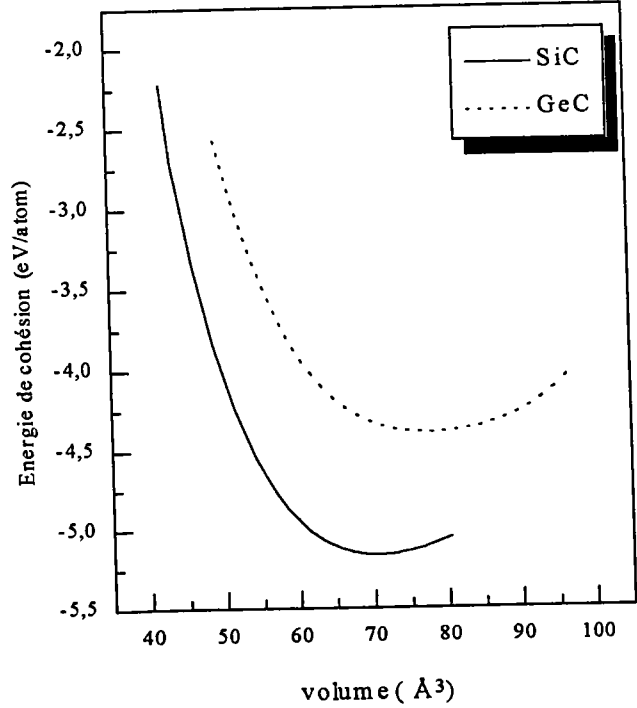


Figure I.3 : L'énergie de cohésion de SiC et de GeC en fonction du volume dans la structure rocksalt.

I.3. Effet de la température

Tout d'abord, nous avons calculé la température de Debye à l'aide de la relation empirique :

$$\theta_D = 24.00 + 0.43 \times B \quad (I.6)$$

qui donne pour SiC une valeur $\theta_D = 990.13$ K en bon accord avec la valeur expérimentale de 1080 K [24] (soit une précision de 5%).

On trouve ainsi:

pour le GeC $\theta_D = 831$ K.

Ensuite, nous avons soumis nos deux matériaux à des températures allant de 1200 à 1800 K pour le SiC et de 1000 à 2400 K pour le GeC. La variation du paramètre de maille a en fonction de la température T (figure I.4) permet ainsi de calculer le coefficient de dilatation thermique linéaire α_l . Un ajustement linéaire de a en fonction de T donne:

$$a(T) = 4.3035 + 3.10^{-5} \times T \quad \text{pour le SiC} \quad (I.7)$$

$$a(T) = 4.3001 + 4.10^{-5} \times T \quad \text{pour le GeC} \quad (I.8)$$

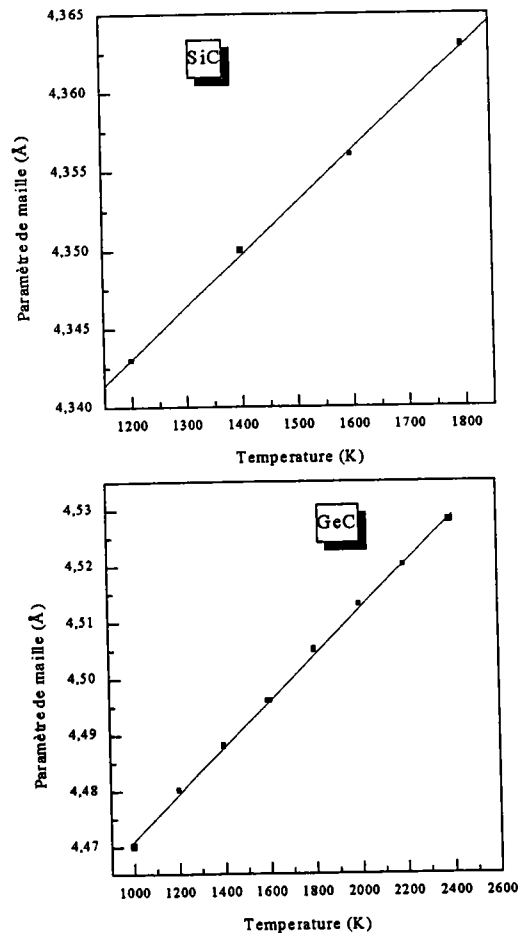


Figure I.4 : Variation du paramètre de maille de SiC et de GeC en fonction de la température.

En utilisant ces deux relations, on trouve :

Pour le SiC $\alpha_1 = 6.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à $T = 1200\text{K}$ en bon avec les mesures expérimentales [25] et avec les calculs du premier principe [20] qui trouvent $\alpha_1 \sim 6.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à $T \geq 1200 \text{ K}$.

Pour le GeC, $\alpha_1 = 8. \cdot 10^{-6}$ à $T \geq 1000 \text{ K}$.

On remarque que le coefficient de dilatation linéaire de SiC est plus faible que celui trouvé pour le GeC et même par rapport à ceux d'autres semiconducteurs tels que AlN, BP, GaP, Si et Ge ; seul le carbone et le BN ont une valeur plus faible [26, 27].

Dans la figure I.5, nous avons tracé la variation de l'énergie totale E_{tot} en fonction de la température T pour le SiC et le GeC. Nous en avons déduit une valeur voisine pour SiC et GeC soit

$$C_v = (3.0994 \pm 0.0056) k_B.$$

On remarque que cette valeur est très proche de celle donnée par la loi empirique de Dulong et Petit.

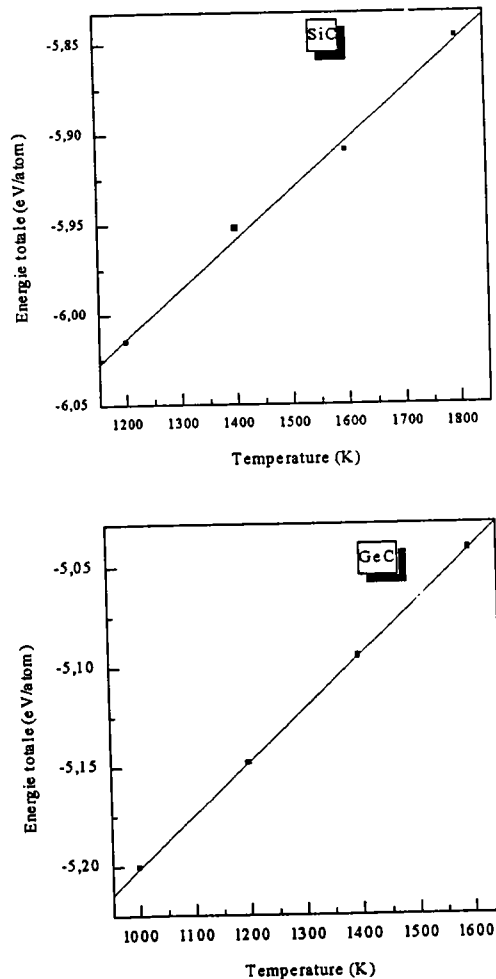


Figure I.5 : Variation de l'énergie totale en fonction de la température.

Par ailleurs, nous avons calculé le coefficient de Grüneisen γ en utilisant la relation :

$$\gamma = \frac{3BV\alpha}{C_v} \quad (I.9)$$

On trouve que :

$$\gamma = 1.08 \text{ pour le SiC}$$

et

$$\gamma = 1.1 \text{ pour le GeC.}$$

Ces résultats sont proches de la valeur trouvée pour le carbone [28] plutôt que de celle du silicium [29] ou du germanium [30] à hautes températures. Ceci montre que les atomes de carbone influencent les propriétés physiques du SiC et du GeC beaucoup plus que les atomes du silicium ou du germanium.

Conclusion

La conclusion principale de cette étude est que la combinaison du carbone diamant avec un élément de la colonne IV donne naissance à des matériaux possédant essentiellement des propriétés mécaniques intéressantes qui dépendent de la taille de l'atome avec lequel il est allié (Si ou Ge). L'étude comparative a ainsi montré que le SiC est plus stable et plus rigide que le GeC. Le présent travail a montré que notre calcul basé sur le modèle de Tersoff donne des valeurs des coefficients élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44}) du SiC plus proches des valeurs expérimentales que d'autres travaux théoriques. Nous avons aussi trouvé que contrairement au SiC, le GeC est instable par rapport à sa décomposition en éléments simples (Ge, C).

Différentes grandeurs thermodynamiques ont également été prédites pour le GeC à savoir le coefficient de dilatation thermique linéaire, la chaleur spécifique à volume constant, la température de Debye et le coefficient de Grüneisen.

Durant cette étude, nous avons allié d'une façon stœchiométrique le carbone à des éléments du même groupe IV tels que le silicium et le germanium. Que se passe-t-il si on allie le carbone à un composé binaire III-V tel que le BN, matériau possédant le même diagramme de phase que celui du diamant ? et quelles seraient alors les propriétés mécaniques et thermodynamiques de cet alliage $C_x(\text{BN})_{1-x}$?

Références

- [1] P. J. H. Denteneer and Van Haeringern, Phys. Rev. **33**, 2831 (1986).
- [2] N. Churcher, K. Kunci, and V. Heine, J. Phys. C : Solid State Phys. **19**, 4413 (1985).
- [3] K. J. Chang, M. L. Cohen, Phys. Rev. B **35**, 8196 (1987).
- [4] A. Zaoui, Thèse de Doctorat, Université de Metz (1999).
- [5] J. L. Mercer, Phys. Rev. B **54**, 4650 (1996).
- [6] K. J. Chang and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **35**, 8196 (1987).
- [7] B. H. Cheong, K. J. Chang, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **44**, 1053 (1991).
- [8] M. Tang, and S. Yip, Phys. Rev. B **52**, 15150 (1995).
- [9] W. Sekkal, H. Aourag, and M. Certier, Solid State Science (1999) in press.
- [10] Otto F. Sankey, A. A. Demkov, W. T. Petuskey, and P. F. McMillan, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **1**, 741 (1993).
- [11] A. Morimoto, T. Kataoko, M. Kumeda, and T. Shimizu, Phil. Mag. B **50**, 517 (1984).
- [12] S. B. White and D. R. McKenzie, J. Appl. Phys. **68**, 3195 (1990).
- [13] L. Battezzati, F. Demichelis, C. F. Pirri, and E. Tresso, J. Appl. Phys. **69**, 2029 (1991).
- [14] A. Morimoto, T. Kataoka, M. Kumeda, and T. Shimizu, Phil. Mag. B **50**, 517 (1984).
- [15] S. B. White and D. R. McKenzie, J. Appl. Phys. **68**, 3195 (1990).
- [16] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30**, 5390 (1944).
- [17] W. R. L. Lambrecht, B. Segall, M. Methfessel, and M. Van Schilgaarde, Phys. Rev. B **44**, 3685 (1991).
- [18] H. Rücker, and Methfessel, Phys. Rev. B **52**, 11059 (1995).
- [19] K. Karch, P. Pavone, W. Windl, D. Strauch, and F. Bechstedt, Inter. Journal of Quantum Chemistry, vol. **56**, 801 (1995).
- [20] M. J. Mehl, Phys. Rev. B **47**, 2493 (1993).
- [21] D. H. Lee, and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. Lett. **48**, 1846 (1982).
- [22] J. Tersoff, Phys. Rev. B **39**, 5566 (1989).
- [23] A. R. Verna, and R. Krishna, Polymorphism in crystals, wiley, New York, 1966), pp.103.
- [24] Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Volume **22** Semiconductors, edited by O. Madelung (1987).

- [25] A. Taylor, and R. M. Jones, in Silicon Carbide-A High Temperature Semiconductor, J. R. O. Connor and J. Smiltens, Eds (Pergamon, Oxford, 1960).
- [26] G. A. Slack, S. F. Bartram, J. Appl. Phys. **46**, 89 (1975).
- [27] W. Sekkal, B. Bouhafs, H. Aourag, and M. Certier, J. Condens. Mater. **10**, 4975 (1998).
- [28] J. S. Shah, and M. E. Straumanis, Solid State Commun. **10**, 159 (1972).
- [29] H. Ibach, Phys. Stat. Sol **31**, 625 (1969).
- [30] J. Philip, and M. A. Breazeale, J. Appl. Phys. **54**, 752 (1983).

Chapitre 2

Etude du BN sous l'effet de la pression et de la température.

Etude de l'alliage $C_x(BN)_{1-x}$

Introduction

Les composés à base de nitrures forment une famille particulière au sein du groupe des composés III-V. Matériaux à grands gap, leur intérêt réside dans leurs propriétés fascinantes comme une grande conductivité thermique, un module de compression important et une extrême dureté. Ces propriétés font des nitrures des candidats très prometteurs pour des applications en optique dans les domaines du bleu et de l'ultraviolet.

Le BN se distingue des autres nitrures par son caractère fortement covalent, ce qui le rend similaire au carbone diamant. En effet, ils possèdent tous deux des propriétés en commun : une température de fusion supérieure à 3000 K, un module de compression important et une forte conductivité thermique.

Le BN cristallise sous trois phases : la structure hexagonale (h-BN) similaire à celle du graphite, la structure zinc-blende (c-BN) analogue à celle du diamant, et la structure wurtzite (w-BN) qui est plus rare et qui correspond à la phase lonsdaleite.

Malgré l'existence d'un grand nombre d'études théoriques [1-21] consacrées au BN dans sa phase cubique, peu de travaux expérimentaux sont actuellement disponibles [22-26]. Récemment, Rubio [27] a effectué un calcul théorique pour la phase cubique du BN et du GaN et Surh [15] pour la structure cubique du BN. Ils ont utilisé l'approximation de la quasiparticule couplée à la méthode du pseudopotentiel *ab initio* qui est connue pour donner de bonnes valeurs des gaps.

Dans ce contexte, notre étude a pour but de contribuer à résoudre des problèmes importants tels que l'étude du comportement du BN sous l'effet de hautes températures et l'application de pressions élevées par la méthode de la dynamique moléculaire [21].

Les alliages à base de carbone et de BN sous la forme C_xBN_{1-x} ont été récemment synthétisés pour $x = 0.3, 0.5$, et 0.6 à des pressions supérieures à 30 GPa et à des températures élevées ($T > 1500$ K) [28-31]. L'existence de ces alliages, de même structure que le carbone et le BN, est favorisée par le fait que le C et le BN possèdent le même diagramme de phase ainsi que la même taille atomique. En outre, des couches de C-BN dans la phase hexagonale ont été synthétisées [32-34] et ont fait l'objet d'études théoriques de la part de Liu, Wentzcovitch et Cohen [35].

Zaoui et al. [36] ont, plus récemment, étudié théoriquement les propriétés structurales et électroniques du $C_x(BN)_{1-x}$ par la méthode du pseudopotentiel empirique. Ainsi, la variation du gap énergétique de $C_x(BN)_{1-x}$, son caractère ionique, son paramètre de maille et son module de compressibilité ont été étudiés en fonction de la concentration molaire.

Notre motivation en ce qui concerne l'alliage $C_x(BN)_{1-x}$ est de prédire également par la dynamique moléculaire l'évolution de certaines de ses propriétés comme sa rigidité et sa température de Debye en fonction de la composition x [37].

Actuellement les modèles de potentiel empiriques se sont avérés très prometteurs dans l'étude des propriétés physiques des systèmes complexes, tels que les agrégats [38], les structures

amorphes [39-40], la croissance épitaxiale [41-42] et la reconstruction des surfaces [43], aussi avons nous choisi un potentiel de Tersoff dans notre simulation.

Résultats

I. Etude du comportement du BN sous l'effet de la pression et de la température.

I.1. Effet de la pression

Nous avons utilisé les paramètres de Tersoff du carbone [44] comme point de départ pour ajuster les paramètres du BN puisque le BN et le diamant possèdent le même digramme de phase et des propriétés physiques communes.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau I.1.

A(eV)	1393.6
B(eV)	346.7
λ (Å ⁻¹)	3.468
μ (Å ⁻¹)	2.220
n.	0.72751
h.	-0.57058
β	1.5724×10^{-7}
c.	38.049
d.	4.384
R (Å)	1.95
D (Å)	0.20

Tableau I.1 : Les paramètres de Tersoff pour le BN.

La première étape dans ce travail est de tester la validité du potentiel utilisé en examinant les propriétés structurales du BN à T = 300 K. A cet effet, nous avons calculé la fonction de distribution de paires g(r). Les résultats obtenus sont listés dans le tableau I.2 et sont comparés aux résultats expérimentaux [45]. On constate que la structure d'équilibre du BN correspond bien à une structure zinc-blende.

Pic	Distance (Å)		Nombre de paires
1 ^{er}	1.569	1.565 ^[45]	4.00
2 ^{ème}	2.560	2.556 ^[45]	12.04
3 ^{ème}	3.007	2.997 ^[45]	12.05
4 ^{ème}	3.628	3.615 ^[45]	6.00

Tableau I.2 : Les positions des pics et le nombre de paires du BN.

La figure I.1 représente la variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume relatif (V/V_0). Cette courbe est ajustée à l'aide de l'équation de Murnaghan [46] afin de calculer le paramètre de maille « a », le module de compressibilité « B » et sa dérivée « B' », ainsi que l'énergie de cohésion.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau I.3 et sont comparés avec les résultats expérimentaux [45, 47-50] et avec des calculs ab initio [11, 20, 51-54]. On remarque que le paramètre de maille de 3.623 Å est en excellent accord avec la valeur expérimentale qui est égale à 3.615 Å, soit une différence avec notre résultat de 0.22 %. En ce qui concerne le module de compressibilité et l'énergie de cohésion, la différence est respectivement de l'ordre de 1 et 4 %.

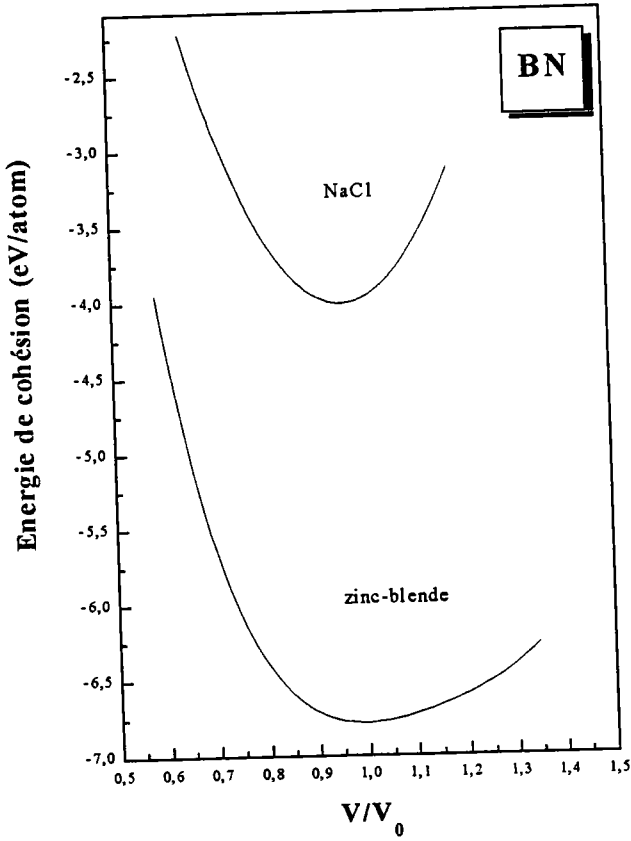


Figure I.1 : L'énergie de cohésion en fonction du volume relatif V/V_0 pour les deux phases du BN.

Paramètre	de	Zinc-blende			Rocksalt	
		DM	ab initio	Exp.	DM	ab initio
réseau (Å)		3.623	3.56-3.77 [11,20, 51-54]	3.615 ^[45]	3.580	3.500 ^[54] 3.493 ^[30]
B (Mbar)		3.653	3.53-4.12 [11,20, 51-54]	3.69-3.82 [48-50]	4.80	4.06 ^[54] 4.25 ^[30]
B'		3.94	3.1-3.6 [11,20, 51-54]	4.0-4.5 ^[48-50]	4.59	3.70 ^[54]
E _{coh} (eV/atome)		6.7117		6.6800 ^[47]	4.0088	

Tableau I.3 : Les propriétés d'équilibre du BN dans la structure zinc-blende et rocksalt comparées aux calculs de 1^{er} principe et à l'expérience.

Le BN transite vers la structure rocksalt sous l'effet de la pression [54]. En utilisant les paramètres de Tersoff précédemment ajustés pour la structure zinc-blende, nous avons tracé dans la figure I.1 l'énergie de cohésion en fonction du volume du BN dans la structure NaCl.

La constante du réseau de 3.58 Å (le tableau I.3) est en bon accord avec les calculs ab initio de Christensen et Gorczyca [54] et de Wentzcovitch et al. [30], soit une différence de 2 % avec nos résultats.

Par contre, notre valeur du module de compressibilité est supérieure d'environ 20 % à celle obtenue par les calculs abinitio.

Nous avons également calculé la pression de transition P_t de la phase zinc-blende vers la phase NaCl et nous avons trouvé $P_t = 3.94$ Mbar. D'autres calculs trouvent que 8.5 Mbar [54].

Cette surestimation de B et de P_t peut être expliquée par le fait qu'on a négligé le caractère ionique dans le potentiel utilisé et qui semble indispensable pour reproduire certaines propriétés de la phase NaCl du BN.

I.2. Effet de la température

La dynamique moléculaire est bien adaptée à l'étude du BN pour les températures supérieures à la température de Debye (θ_D est la température de Debye) lorsque les effets quantiques deviennent négligeables.

* Coefficients de dilatation linéaire (α_l) et volumique (α_v)

Nous avons relevé à chaque température (T = 1700 K, 1800 K, 1900K, 2000 K et 2200 K) le paramètre de maille correspondant à une pression nulle. Les résultats obtenus sont tracés dans la figure I.2. La variation du paramètre de maille en fonction de la température est une fonction linéaire donnée par la relation :

$$a = 3.6180 + 4.1972 \times 10^{-5} T - 5.8971 \times 10^{-9} T^2.$$

On en déduit :

$$\alpha_1 = 5.96 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$$

et

$$\alpha_v = 1.79 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}.$$

Les travaux récents de Solozhenko et al. ($\alpha_v = 1.76 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ à $T > 1300 \text{ K}$) confirme bien notre résultat [55].

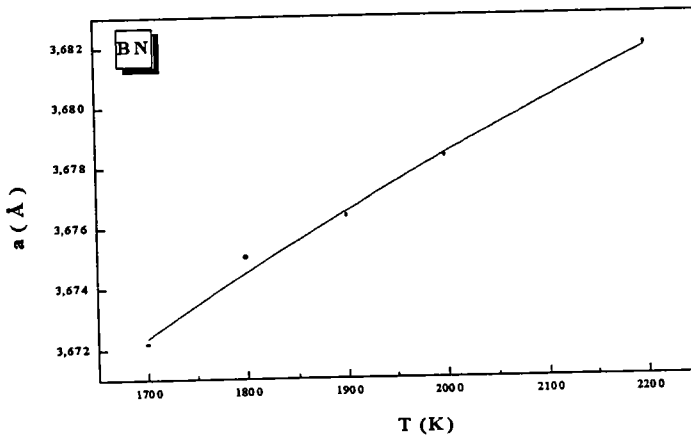


Figure I.2 : Le paramètre de maille en fonction de la température du BN dans la structure zinc-blende.

*Chaleur spécifique

La figure I. 3 représente l'énergie totale de BN en fonction de la température pour le volume d'équilibre de la structure zinc-blende. La variation est linéaire et la pente correspond à la valeur de la chaleur spécifique C_v :

$$C_v = 3.02 \text{ k}_B.$$

Cette valeur est indépendante de la température et correspond à la valeur déduite par la loi de Dulong et Petit.

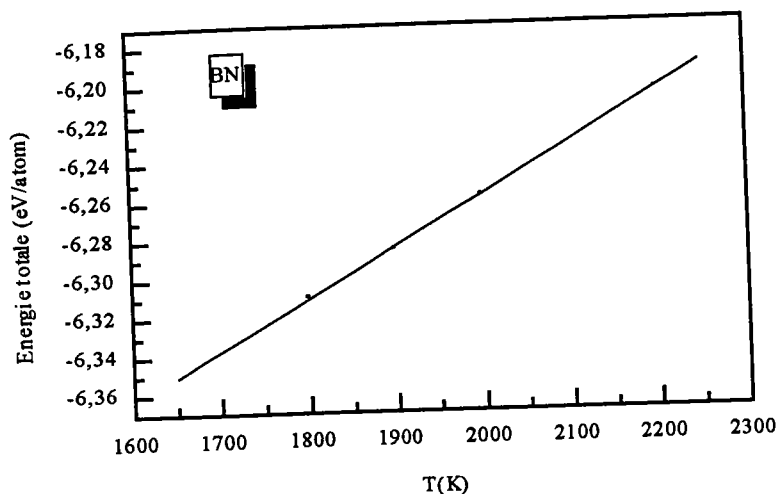


Figure I.3 : L'énergie totale (par atome) en fonction de la température.

* Effet des températures élevées

Nous avons soumis la boîte de simulation à deux températures : $T = 6000$ et 8000 K, le contrôle de la température étant assuré par la procédure de thermostatage durant 121 ps. La fonction de distribution de paires calculée est représentée à la figure I.4.

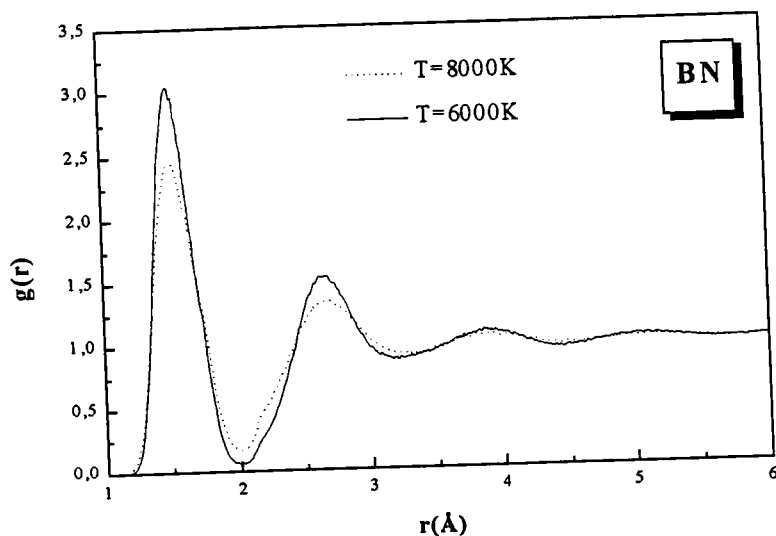


Figure I.4 : La fonction de distribution de paires du BN à l'état liquide.

On remarque l'apparition d'un pic aigu à courte distance suivi d'une oscillation autour de la valeur 1. Cette allure nous révèle l'état liquide du matériau pour une densité $d = 4.59 \text{ g cm}^{-3}$ à

$T = 6000\text{ K}$ et de 4.08 g cm^{-3} à $T = 8000\text{ K}$. L'existence de ce même état liquide a été également observé pour le carbone dans des conditions analogues [44].

Nous avons enfin tracé la fonction de distribution de paires pour différentes densités à des températures élevées (figure I.6).

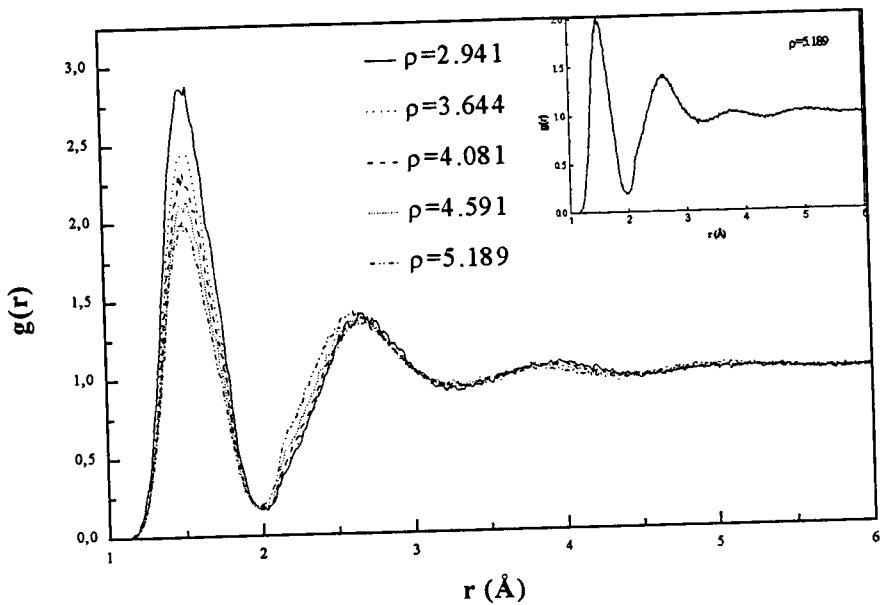


Figure I.5 : La fonction de distribution de paires du BN à l'état liquide pour différentes densités.

Le nombre de coordination obtenu à chaque densité est donné dans le tableau I.4.

Densité (g.cm ⁻³)	Nombre de coordination
2.941	2.47
3.644	2.58
4.081	2.75
4.591	2.87
5.189	3.07

Tableau I.4 : La variation du nombre de coordination du BN à l'état liquide en fonction de la densité.

Il est intéressant de noter que ce nombre décroît lorsque la densité diminue. Cette tendance a été aussi observée dans le cas du carbone liquide [56].

II. Etude de l'alliage $C_x(BN)_{1-x}$.

Cette partie est consacrée à l'étude de la miscibilité du diamant avec le BN en utilisant le potentiel de Tersoff.

Les paramètres de Tersoff sont seulement calculés pour le composé $C_{0.5}(BN)_{0.5}$ en se basant sur les valeurs trouvées pour le diamant et pour le BN. Sachant que le modèle de Tersoff est transférable [21,57], nous avons utilisé les mêmes paramètres que ceux trouvés pour le $C_{0.5}(BN)_{0.5}$ à l'exception de la distance de coupure R et du paramètre χ qui sont ajustés pour assurer la stabilité de la structure de chaque matériau.

Les paramètres obtenus pour l'alliage $C_x(BN)_{1-x}$ ($x = 0.3, 0.5$ et 0.6) sont donnés dans le tableau II.1.

	$C_{0.3}(BN)_{0.7}$	$C_{0.5}(BN)_{0.5}$	$C_{0.6}(BN)_{0.4}$
A(eV)	1393.6	1393.6	1393.6
B(eV)	346.7	346.7	346.7
λ (Å ⁻¹)	3.47795	3.47795	3.47795
μ (Å ⁻¹)	2.21595	2.21595	2.21595
n.	0.72751	0.72751	0.72751
h.	-0.57058	-0.57058	-0.57058
β	1.5724×10^{-7}	1.5724×10^{-7}	1.5724×10^{-7}
c.	38.049	38.049	38.049
d.	4.384	4.384	4.384
R (Å)	1.948	1.951	1.956
D (Å)	0.15	0.15	0.15
χ	0.98855	0.99450	0.99778

Tableau II.1 : Les paramètres de Tersoff pour les alliages $C_{0.3}(BN)_{0.7}$, $C_{0.5}(BN)_{0.5}$ et $C_{0.6}(BN)_{0.4}$.

En utilisant la méthode de Monte Carlo [37], nous avons calculé les interactions entre le C et le BN à chaque concentration. L'énergie interne du système est la somme des interactions entre les paires C-C, BN-BN et C-BN.

Initialement, les particules sont positionnées dans une structure diamant et peuvent se mouvoir aléatoirement. Un nouvel état est obtenu pouvant être rejeté ou bien accepté en utilisant l'algorithme de Metropolis[58].

La figure II.1 représente la variation de l'énergie interne, de l'entropie, ainsi que de l'énergie libre du mélange en fonction de la concentration. Nous remarquons que la contribution de l'entropie dans l'énergie libre est importante. Ceci induit une énergie libre négative pour toutes les concentrations. Par conséquent, nous dirons que la solution C-BN est stable.

Des mesures de diffraction de rayons-X [31] montrent que le $C_x(BN)_{1-x}$ pour $x = 0.3, 0.5$ et 0.6 a la même la structure que le diamant et le BN.

Afin de calculer les propriétés structurales et thermodynamiques des alliages $C_{0.3}(BN)_{0.7}$, $C_{0.5}(BN)_{0.5}$ et $C_{0.6}(BN)_{0.4}$, nous avons utilisé la méthode de la dynamique moléculaire avec un

échantillon de 216 particules. La simulation se déroule dans un ensemble (NVT) dans lequel le contrôle de la température est assurée en utilisant la méthode d'Andersen [59]. Le système atteint l'équilibre après 40 ps en résolvant les équations du mouvement de Newton par l'algorithme « prédictor-correcteur » au 5^{ème} ordre.

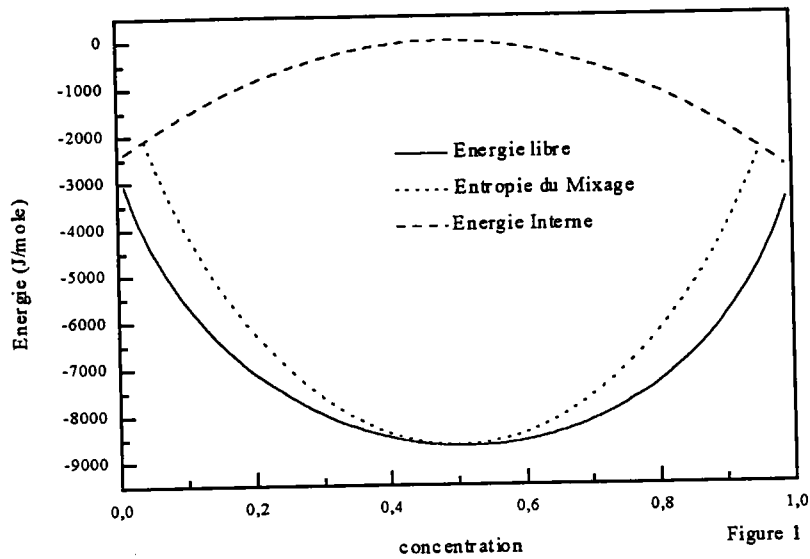


Figure II.1 L'énergie libre du C_xBN_{1-x} en fonction de la concentration x .

Afin de confirmer la structure de chaque alliage, nous avons tracé dans la figure II.2 la fonction de distribution de paires pour les $C_{0.3}BN_{0.7}$, $C_{0.5}BN_{0.5}$, et $C_{0.6}BN_{0.4}$. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau II.2 et sont en bon accord avec les mesures expérimentales de Knittle et al. [31].

	$C_{0.3}BN_{0.7}$		$C_{0.5}BN_{0.5}$		$C_{0.6}BN_{0.4}$		Nombre de paire
Pic	Distance (Å)		Distance (Å)		Distance (Å)		
1 ^{er}	1.560	1.564 ^[31]	1.556	1.559 ^[31]	1.542	1.557 ^[31]	4.00
2 ^{ème}	2.536	2.554 ^[31]	2.539	2.546 ^[31]	2.536	2.542 ^[31]	12.04
3 ^{ème}	2.991	2.995 ^[31]	2.982	2.986 ^[31]	2.966	2.981 ^[31]	12.04
4 ^{ème}	3.609	3.613 ^[31]	3.598	3.602 ^[31]	3.592	3.596 ^[31]	6.02

Tableau II.2 : Les positions des pics et le nombre de paires pour du C_xBN_{1-x} .

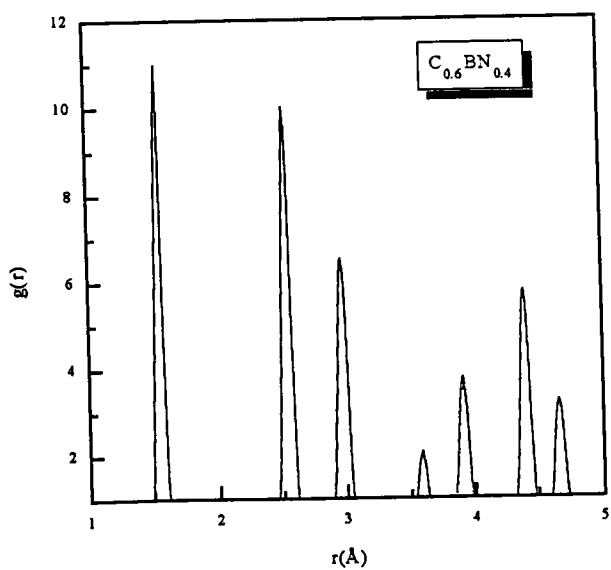
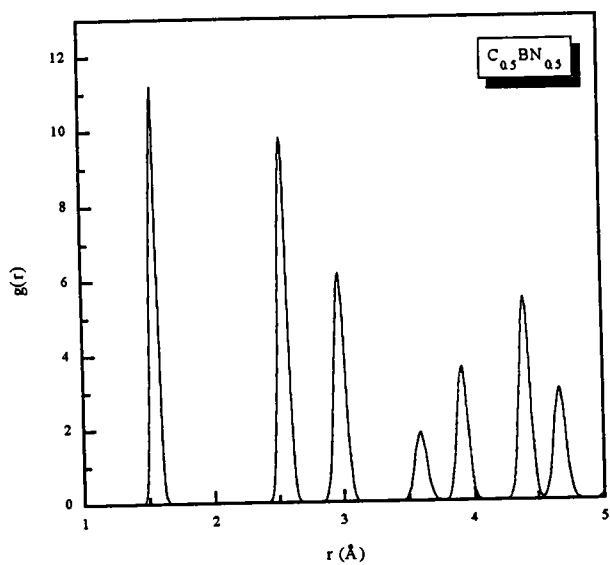
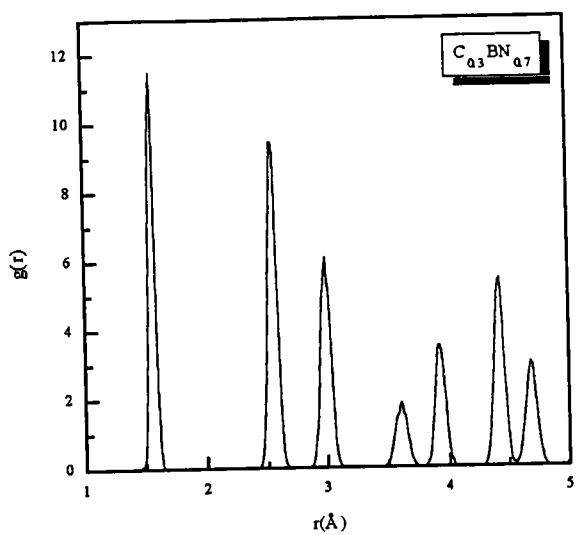


Figure II.2 : La fonction de distribution de paire des alliages $C_{0.3}BN_{0.7}$, $C_{0.5}BN_{0.5}$, et $C_{0.6}BN_{0.4}$.

Les propriétés structurales à l'équilibre (a , B , B' , E_{coh}) sont calculées en ajustant nos résultats (figure II.3) à l'aide de l'équation de Murnaghan. Nous remarquons que le paramètre de maille et le module de compressibilité sont en bon accord avec les mesures expérimentales [31] (tableau II.3) soit une différence de 0.02 % pour le paramètre de maille et de 3 % pour le module de compressibilité. Nous remarquons également (tableau II.3) que les propriétés structurales de $C_x(\text{BN})_{1-x}$ sont proches de celles du BN.

Nous avons aussi calculé les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , et C_{44}) et nous les avons comparés à celles du diamant et du BN. On note que le module de compressibilité calculé à partir des C_{11} et C_{12} correspond bien à celui trouvé à partir de l'équation de Murnaghan.

Nous remarquons aussi (tableau II.3) que les propriétés structurales de $C_x(\text{BN})_{1-x}$ sont proche de celle du BN, Ce qui nous amène à dire que du C-BN sont semblables à celles du BN que celles du carbone.

La variation du paramètre de maille et de la rigidité du $C_x(\text{BN})_{1-x}$ en fonction de la concentration molaire x est donnée par les relations :

$$a = 3.622 + 0.00085 \times x - 0.08143 \times x^2$$

$$B = 0.68 \times x^{3.86} + 3.66$$

Les valeurs prédictives de la température de Debye (θ_D), de la chaleur spécifique à volume constant (C_v), du coefficient de Grüneisen (γ) et du coefficient de dilatation linéaire (α_l) sont données dans le tableau II.3.

A partir de ces résultats, nous proposons entre la température de Debye (θ_D) et la concentration x de l'alliage $C_x(\text{BN})_{1-x}$ la relation:

$$\theta_D = 1807.826 + 51.54 x$$

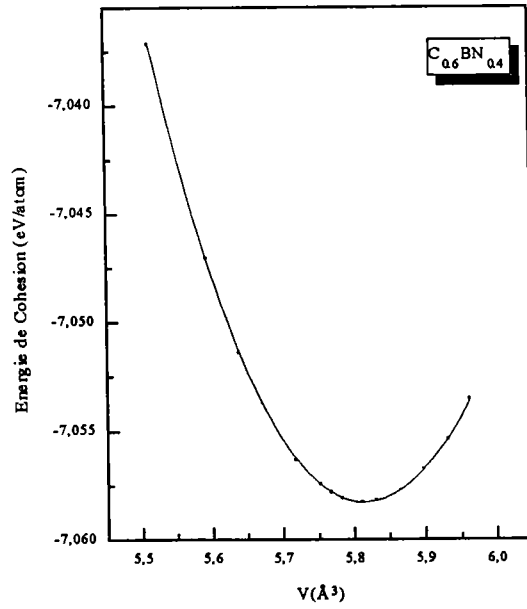
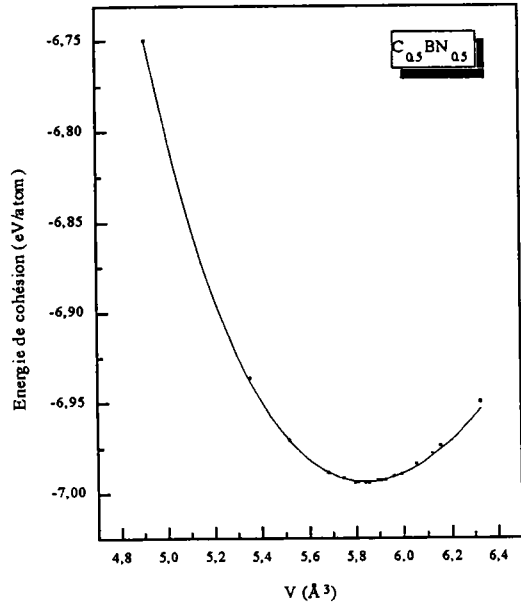
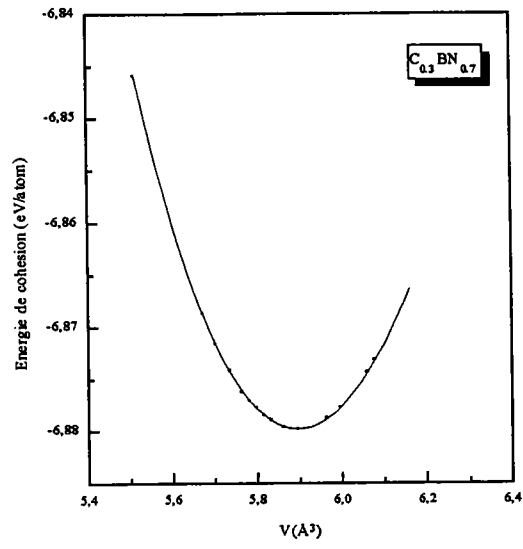


Figure II.3 : L'énergie de cohésion en fonction du volume pour les alliages $C_{0.3}BN_{0.7}$, $C_{0.5}BN_{0.5}$ et $C_{0.6}BN_{0.4}$.

	C	C _{0.3} BN _{0.7}		C _{0.5} BN _{0.5}		C _{0.6} BN _{0.4}		BN
E _{coh} (eV/atome)	7.37 ^[46]	6.87		6.99		7.05		6.71 ^[21]
a (Å)	3.567 ^[46]	3.612	3.613 ^[39]	3.601	3.602 ³⁹	3.595	3.596 ³⁹	3.623 ^[21]
B (Mbar)	4.43 ^[47]	3.68	3.55 ^[39]	3.696	3.699 ^[60]	3.76	3.72 ^[60]	3.653 ^[21]
B=(C ₁₁ +2C ₁₂)/3	4.46	3.68		3.695		3.757		
B'	4 ^[46]	6.5		4.95		7.7		3.94 ^[21]
C ₁₁ (Mbar)	10.7810.80 ^[44]	9.32		9.51		9.63		9.90 ^[50]
C ₁₂ (Mbar)	1.24 1.30 ^[44]	0.86		0.79		0.82		4.41 ^[50]
C ₄₄ (Mbar)	4.26	4.28		4.40		4.47		3.94 ^[50]
θ _D	1860 ^[49]	1824		1834		1837		1730 ^[52]
C _v (k _B)	2.97 ^[49]	3.019		3.021		3.081		5.53 ^[52]
γ		1.090		1.050		1.053		
α _l (10 ⁻⁵ K ⁻¹)	1.5 ^[49]	0.70		0.67		0.68		1.15 ^[52]

Tableau II.3 : Les propriétés structurales et thermodynamiques des alliages C_{0.3}BN_{0.7}, C_{0.5}BN_{0.5} et C_{0.6}BN_{0.4}.

Références

- [1] L. Kleinman, and J. C. Phillips, *Phys. Rev.* **117**, 460 (1960).
- [2] D. Stocker, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **270**, 397 (1962).
- [3] F. Bassani, and M. Yoshimine, *Phys. Rev.* **130**, 20 (1963).
- [4] DR. Wiff and Keown, *J. Chem. Phys.* **47**, 3113 (1967).
- [5] J. C. Phillips, *J. Chem. Phys.* **4**, 5740 (1968).
- [6] L. A. Hemstreet and C. Y. Fong, *Phys. Rev. B* **6**, 1464 (1972).
- [7] A. Zunger, and J. Freeman, *Phys. Rev. B* **17**, 2030 (1978).
- [8] H. C. Hwang, and J. Henkel, *Phys. Rev. B* **17**, 4100 (1978).
- [9] Y. F. Tsay, A. Vaidyanathan, and S. S. Mitra, *Phys. Rev. B* **19**, 5423 (1979).
- [10] R. Dovesi, C. Pisani, C. Roetti, and P. Dellarole, *Phys. Rev. B* **24**, 4170 (1981).
- [11] R. Wentzcovitch, KJ. Chang and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **34**, 1071 (1986).
- [12] K. T. Park, K. Terakura, and Hamada, *J. Phys. C* **20**, 1241 (1986).
- [13] A. Catellani, M. Posternark, A. Baldereschi, and J. Freeman, *Phys. Rev. B* **36**, 6105 (1987).
- [14] Riwentcovitch, M. L. Cohen, and P. K. Lam, *Phys. Rev. B* **36** ; 6058 (1987).
- [15] M. P. Surh, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **43**, 9126 (1991).
- [16] Y. N. Xu, and W. Y. Ching, *Phys. Rev. B* **44**, 7787 (1991).
- [17] W. V. Ilyasov, I. Ya. Nikiforov, and N. Yu, Safontseva, *Phys. Stat. Sol. (b)* **185**, 171 (1994).
- [18] P. R. Hernandez, M. G. Diaz, and A. Munoz, *Phys. Rev. B* **51**, 14705 (1995).
- [19] X. Blase, A. Rubio, S. G. Luoie, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **51**, 6868 (1995).
- [20] H. Bross, and R. Bader, *Phys. Stat. Sol. (b)* **191**, 369 (1995).
- [21] W. Sekkal, B. Bouhafs, H. Aourag, and M. Certier, *J. Phys. : Condens. Matter* **10**, 4975 (1998).
- [22] L. Vel, G. Demazeau, and J. Eloumeau, *Mater. Sci. Eng. B* **10**, 149 (1991).
- [23] S. Shanfield, and R. Wolfson, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1**, 323 (1983).
- [24] M. Saton, and F. Fujimoto, *Japan J. Appl. Phys.* **21**, 171 (1983)
- [25] K. Inagawa, K. Watanabe, H. Ohson, K. Saitoh, and A. Itoh, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 2696 (1987).
- [26] D. J. Kester, and R. Messer, *J. Appl. Phys.* **72**, 504 (1992).

- [27] A. Rubio, J. L. Corkill, M. L. Cohen, E. L. Shirley, and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **48**, 1180 (1993).
- [28] R. C. Vries, *Cubic Boron Nitride : A Handbook of Properties ; G Report N 72CRD178* (1972).
- [29] H. J. Meskimin, and P. I. Andreatch, *J. Appl. Phys.* **43**, 2944 (1972).
- [30] E. Knittle, R. M. Wentzcovitch, R. Jeanloz, and M. L. Cohen, *Nature* **337**, 349 (1989).
- [31] E. Knittle, R. B. Kaner, R. Jeanloz, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **51**, 12149 (1995).
- [32] A. R. Badzian, *Mater. Res. Bull.* **16**, 1385 (1981).
- [33] Ya T. Kosolalapova, B. N. Makarenko, T. I. Serebryakova, E. V. Prilutskii, O. T. Khorpyakov, and O. I. Chenysheva, *Poroshk, Metall.* **1**, 27 (1971).
- [34] R. B. Kaner, J. Kouvetakis, C. E. Warble, M. L. Sarler, and N. Barlett, *Mater. Res. Bull.* **22**, 299 (1987).
- [35] A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **39**, 1760 (1989).
- [36] A. Zaoui, M. Certier, M. Ferhat, O. Pagès, and H. Aourag, *Phys. Stat. Sol (b)* **212**, 307 (1999).
- [37] W. Sekkal, A. Zaoui, A. Laref, H. Aourag, and M. Certier, *J. Phys. : Condens. Matter* **11**, 3875 (1999).
- [38] J. R. Chelikowsky, J. C. Phillips, M. Kawal, and M. Strauss, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 292 (1989).
- [39] R. Biswas, G. S. Grest, and C. M. Soukoulis, *Phys. Rev. B* **36**, 7437 (1987).
- [40] M. D. Kluge, and J. R. Ray, *Phys. Rev. B* **37**, 4132 (1988).
- [41] B. W. Dodson, *Phys. Rev. B* **36**, 1068 (1987).
- [42] M. Shneider, I. K. Shuller, and A. Rahman, *Phys. Rev. B* **36**, 1340 (1987).
- [43] K. E. Khor, and S. Das Sarma, *Phys. Rev. B* **36**, 7733 (1987).
- [44] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2879 (1988).
- [45] J. H. Edgar, *Properties of Group III Nitride (Electronic Materials Information Service(EMIS) Datareviews Series) London : IEE).*
- [46] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **30**, 5390 (1944).
- [47] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids : The Physics of the Chemical Bond (New York : Dover) p 176.*
- [48] R. M. Wentzcovitch, M. L. Cohen, and P. K. Lam, *Phys. Rev. B* **36**, 6058 (1986).
- [49] M. Grimsditch, E. S. Zouboulis, and A. Polian, *J. Appl. Phys.* **76**, 832 (1994).
- [50] A. D. Alvarenga, M. Grimsditch, and A. Polian, *J. Appl. Phys.* **72**, 1955 (1992).

- [51] P. Rogriguez-Hernandez, M. Gonzalez-Diaz, and A. Munoz, Phys. Rev. B **51**, 14705 (1995).
- [52] E. V. Yakovenko, I. V. Aleksandrov, A. F. Goncharov, and S. M. Stishov, Sov. Phys. – JETP **68**, 1213 (1989).
- [53] W. R. Lambrecht, and B. Segall, Phys. Rev. B **40**, 9909 (1989).
- [54] N. E. Christensen, and I. Gorczyca, Phys. Rev. B **50**, 4397 (1994).
- [55] V. L. Sotozhnko, PhD Dissertation Moscow State University (1993).
- [56] C. Z. Wang, K. M. Ho, and C. T. Chan, Phys. Rev. B **47**, 14835 (1993).
- [57] W. Sekkal, H. Aourag and M. Certier, Journal of Physics and Chemistry of solids **59**, 1293 (1998) .
- [58] B. Dünweg, and D. P. Landau, Phys. Rev. B **48**, 14182 (1993).
- [59] H. C. Andersen, J. Chem. Phys. **72**, 2384 (1980).
- [60] M. L. Cohen, Phys. Rev. B **32**, 7988 (1985).

Chapitre 3

*Etude des fullerites :
 C_{60} et C_{70} à l'état solide*

Introduction

Comme nous venons de le voir, la combinaison du carbone avec le silicium, le germanium ou le nitrure de bore peut donner naissance à de nouveaux matériaux possédant des propriétés intéressantes. Par ailleurs, nous savons que le carbone a l'avantage par rapport au silicium, d'avoir différents types d'hybridations sp , sp^2 et sp^3 , ce qui lui confère plusieurs phases allotropiques.

En 1984, les seules formes cristallines connues du carbone étaient le graphite et le diamant. Mais, en 1985, des entités chimiques formées de 60, 70, et d'un nombre pair encore plus d'atomes ont été identifiées (fig I. 1). C'est là l'origine d'une nouvelle famille de composés à base de carbone nommée fullerenes dont la structure est similaire à celle des dômes géodésiques de l'architecte américain Buckminster Fuller réalisés en 1967 à Montréal.

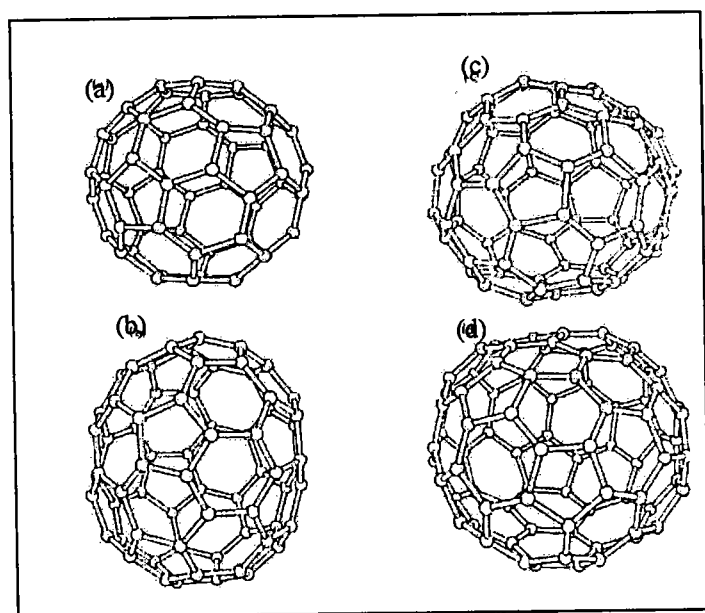


Figure I. 1: La structure des molécules: a) C_{60} , b) C_{70} , c) C_{76} , d) C_{84} .

La molécule C_{60} possédant la structure icosaédrique est la plus stable et existe en abondance par rapport aux autres fullerenes. Fascinés par ces complexes de carbones inconnus, Harry Kroto et Richard Smalley [1] sont arrivés à les synthétiser en laboratoire. Mais les très faibles quantités d'agrégats obtenus n'ont pas permis l'identification de leur structure.

En 1990, un procédé simple de production du C_{60} était annoncé par Krätschmer et Huffman [2] permettant ainsi de nombreuses expériences d'où l'apparition de la troisième phase de carbone à l'état solide nommée "Fullerite": le spectre de diffraction électronique révèle que l'arrangement des molécules se fait suivant un réseau cubique à faces centrées (c.f.c) avec un paramètre de maille $a = 14.17 \text{ \AA}$ (Figure I.2). Dans cette structure, les molécules C_{60} sont soumises à de faibles interactions de type Van Der Waals.

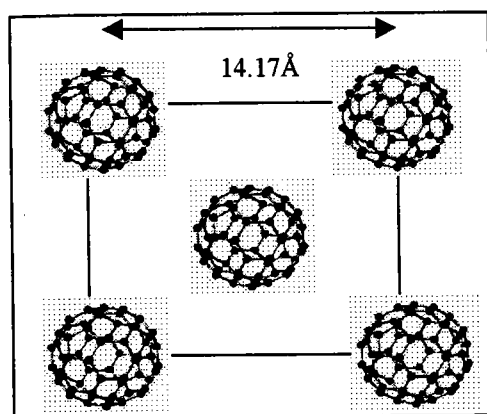


Figure I.2: Le plan 100 de la structure c.f.c du fullerite

Des études expérimentales sur la dynamique des molécules et sur les propriétés structurales du Fullerite ont été reportées par Copley et al. [3], Neumann et al. [4], Ludwig et al. [5]. Ils ont trouvé qu'une pression de 0.4 GPa produit une transition de la structure c.f.c vers la structure cubique simple à la température de 300K. Nos études antérieures avaient prédit que cette transition se faisait à 0.6 GPa [6] en utilisant la dynamique moléculaire.

En se basant sur l'approximation de la molécule sphérique « Superatome », S.Saito et A.Oshiyama [7] ont calculé la structure de bandes du C_{60} solide et de la molécule isolée par la théorie de la densité locale. Ces calculs indiquent aussi que le fullerite est un semiconducteur à gap direct au point X avec une valeur de 1.54 eV.

La grande originalité du C_{60} solide est de pouvoir accueillir presque n'importe quel atome du tableau périodique de Mendéléev. L'insertion de tels atomes nécessite très peu d'énergie puisque les sites d'accueil existent déjà. Pour cela, trois différents mécanismes sont adaptés: les atomes dopants peuvent se localiser, soit :

- i) en dehors de la cage C_{60} en produisant ainsi des supraconducteurs,
- ii) ou dans la cage produisant ainsi un super atome,
- iii) soit en remplaçant un ou plusieurs atomes dans la cage.

Le premier mécanisme est le plus utilisé puisque huit mois après la découverte de W. Krätschmer et R. Huffman, la surprise fut grande lors de l'annonce des travaux de R. C. Haddon et al. aux Etats Unis. Ces derniers venaient en effet de démontrer les propriétés supraconductrices d'un matériau dérivé du C_{60} , nommé Fulleride, au delà d'une température critique T_c de 19.6 K [8]. Ce matériau avait été obtenu en exposant du C_{60} en poudre, ou en couches minces à de la vapeur de potassium. Les atomes de potassium remplissent les vides existant dans le réseau cfc. En outre, il y a transfert d'un électron de chaque atome de potassium vers les molécules de C_{60} , ce qui entraîne un état de type métallique. En effet, les électrons transférés ne restent pas immobiles sur le site où ils sont transférés, mais ils sont délocalisés dans tout le réseau. Enfin, grâce à la géométrie de la molécule, un couplage efficace apparaît entre les électrons de conduction et les vibrations internes des atomes de carbones dans la molécule C_{60} , condition qui est à l'origine de la supraconduction.

Ainsi les chercheurs ont réalisé non seulement une série de composés binaires de la forme M_3C_{60} , M_4C_{60} , ou M_6C_{60} [9] mais aussi ternaires du type $(M_xM'_{x-1})_3C_{60}$ avec M et M' pouvant être du Sodium, du Potassium, du Rubidium ou du Césium. Ces composés sont tous supraconducteurs avec des températures critiques allant jusqu'à 33 K (pour Cs_2RbC_{60}). Nous avons remarqué aussi que peu de recherches ont été effectuées sur le C_{70} à l'état solide. Cette molécule composée de 12 pentagones et de 25 hexagones possède la forme ellipsoïdale (Figure I.1). A l'état solide, le C_{70} subit deux transformations structurales de sa phase c.f.c vers une structure monoclinique en passant par la structure rhomboédrique [10] partiellement ordonnée. D'après des études expérimentales [11], la structure c.f.c est plus stable que la structure hexagonale compacte à haute température ($T > 345$).

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude comparative des propriétés structurales et thermodynamiques du C_{60} et du C_{70} en utilisant la méthode de la dynamique moléculaire basée sur le potentiel de Lennard Jones [12]. Notre étude a été ensuite étendue vers l'étude de la miscibilité du C_{60} et du C_{70} en utilisant la méthode de Monte Carlo [13].

I. Propriétés structurales et thermodynamiques du C_{60} et du C_{70} à l'état solide.

L'approche utilisée dans notre travail consiste à supposer que chaque molécule dans le cristal est une sphère et de la traiter, ainsi, comme un "pseudoatome". Le potentiel utilisé est celui de Lennard-Jones et les valeurs de ϵ et de σ pour pour deux matériaux sont données dans le tableau I.1.

	C_{60}	C_{70}
ϵ (k_B)	2335.5	2900
σ (Å)	9.25	9.6783

Tableau I.1: Les paramètres de Lennard-Jones pour le C_{60} et C_{70} .

Notre simulation commence par la préparation de la configuration initiale de 864 molécules dans un ensemble (NVT). Les molécules sont positionnées dans un réseau c.f.c. Les vitesses sont distribuées à partir de la fonction de Maxwell Boltzman. Nous avons adopté la méthode de Hoover afin de réaliser un système thermostaté. Les équations du mouvement sont résolues en utilisant l'algorithme de Leap-Frog avec un pas de temps constant $\Delta t \sim 2$ fs. Après 20 ps, différentes propriétés sont calculées le long de la trajectoire dans l'espace de phase.

Au début, nous avons soumis les deux matériaux à des pressions hydrostatiques à la température de 400K. Le tracé de la variation du paramètre de maille en fonction de la pression est représenté dans la figure (I.1) qui est ajusté à l'aide de l'équation d'état de Birch au 1^{er} ordre [14]. Ainsi, nous avons déterminé le module de compressibilité B et sa dérivée B^* , et le paramètre de maille a à l'équilibre (tableau I.2).

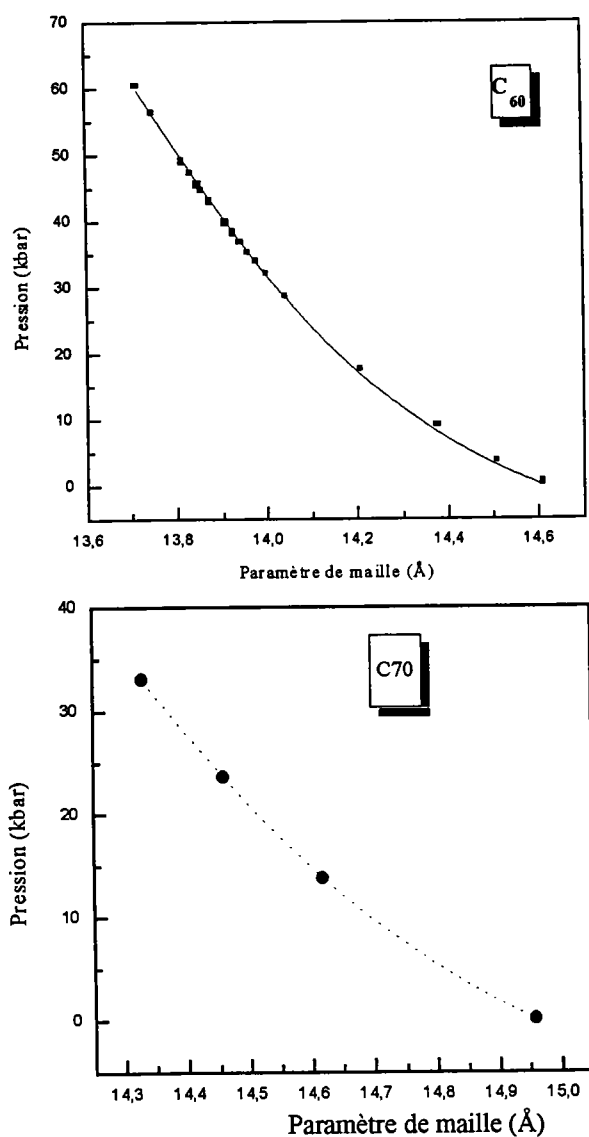


Figure I.1 : La variation de la pression en fonction du paramètre de maille du C₆₀ et du C₇₀.

Nous constatons que l'énergie de cohésion et le paramètre de maille du C₆₀ sont en bon accord avec les expériences de Pan [15] et de Flemming [16] respectivement. Cependant Gamba [17] surestime l'énergie de cohésion et sous-estime le paramètre de maille. Le modèle qu'ils ont utilisé consiste à remplacer les 60 atomes de la molécule par un icosaèdre à 12 sites atomiques afin de simuler les phases condensées du C₆₀ en utilisant la dynamique moléculaire.

Par ailleurs, nos résultats pour le module de compressibilité du C₆₀ sont en bon accord avec les résultats expérimentaux de Ludwig et al. [14], avec les calculs récents de Burgos, Halac et Bonadeo [18] basés sur le potentiel type-Buckingham et avec ceux de Girifalco utilisant le modèle de Girifalco[19].

	C₆₀				C₇₀	
E _{coh} (eV/atome)	1.67	1.739 ^[15]	1.976 ^[17]		-2.00	
a (Å)	14.27	14.20 ^[16]	14.09 ^[17]		14.97	
B (kbar) (à partir de l'équation d'état de Birch)	126.19	134 ^[14]	119 ^[19]	131 ^[18]	139.69	131.57 ^[23]
B = (C ₁₁ +2*C ₁₂)/3	126.60				139.71	
B*	2.81				2.77	
Y (kbar)	108.62	99.90 ^[24]			127.75	
v	0.39				0.43	
C ₁₁ (kbar)	186.55	162.40 ^[24]			205.83	
C ₁₂ (kbar)	96.63	88.60 ^[24]			106.66	
C ₄₄ (kbar)	39.07	52.80 ^[24]			44.66	
ΔHs (kJ/mol)	163	169.8 ^[23]			201	193 ^[23]
Vitesse longitudinale de l'onde élastique (m/s)	3332.47				3514.45	
Vitesse transversale de l'onde élastique (m/s)	1525.07				1637.05	
Fréquence longitudinale de l'onde élastique (s ⁻¹)	2.3154 10 ^[15]				2.3133 10 ^[15]	
Fréquence transversale de l'onde élastique (s ⁻¹)	1.0600 10 ^[15]				1.0710 10 ^[15]	
Température de Debye (K)	57.30				57.84	

Tableau I.2: Les propriétés structurales et élastiques du C₆₀ et du C₇₀ à T = 400K.

Afin de montrer la validité du modèle utilisé, nous avons tracé dans la figure I.2 la variation de la pression en fonction du paramètre de maille. Nous avons comparé nos résultats avec ceux de Cheng et al. [20] et avec les expériences de Duclos et al. [21]. Nous remarquons que pour des pressions inférieures à 75kbar, nos résultats sont globalement en bon accord avec ceux de Cheng et avec les résultats expérimentaux de Duclos. Cependant, dans la région des hautes pressions une légère différence apparaît pouvant être attribuée à l'approche de la molécule rigide. Ainsi, nous pouvons conclure que la région des hautes pressions est sensible aux interactions internes de la molécule C₆₀. Récemment, des calculs basés sur le modèle de la molécule flexible ont montré que la structure du C₆₀ présente une distorsion à des hautes pressions [22].

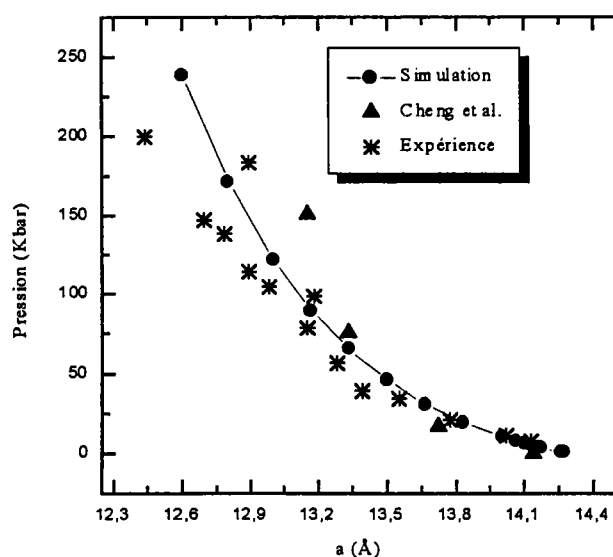


Figure I.2 : La variation de la pression en fonction du volume comparé à l'expérience et aux résultats de Cheng et al.

Afin de comparer la rigidité du C_{60} avec celle du C_{70} , nous avons tracé dans la figure (I.3) la variation du rapport du volume V/V_0 avec la pression p pour les deux matériaux. Cependant, on ne dispose pas de données expérimentales pour le module de rigidité du C_{70} . Krzysztof et al. [23] ont utilisé le potentiel de Girifalco basé sur l'approximation de la molécule sphérique pour calculer les propriétés du C_{70} . Leurs résultats montrent que la compressibilité du C_{70} à $T = 400K$ est inférieure à celle du C_{60} d'environ 10%.

Ce résultat est en bon accord avec notre pourcentage de 10.7%.

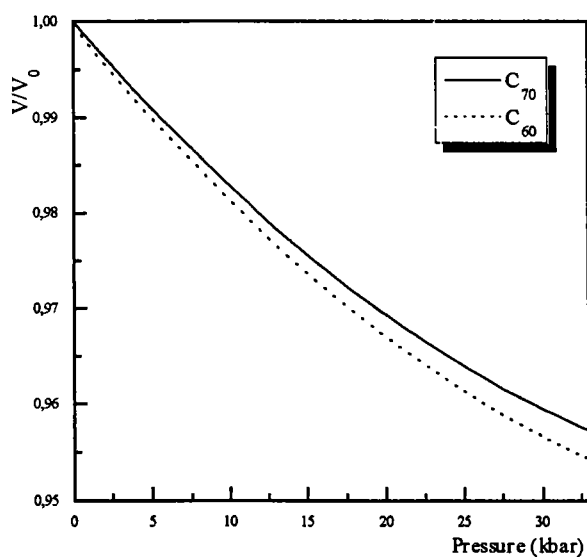


Figure I.3 : La variation de la pression en fonction du volume.

Afin de calculer les propriétés élastiques du C_{60} et du C_{70} , on a appliqué une pression uniaxiale dans la direction $[100]$ pour changer l'une des dimensions de la boîte de simulation. La position de tous les atomes change alors. En maintenant les autres côtés (direction latérale) de la boîte fixes (à $p = 0$), nous avons ainsi calculé le module d'Young et le coefficient de Poisson. Le calcul des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44}) sont déduit par les relations :

$$C_{11} = \frac{\sigma_{xx}}{\epsilon_{xx}} \quad (I.1)$$

$$C_{12} = \frac{\sigma_{yy}}{\epsilon_{xx}} \quad (I.2)$$

où $\epsilon_{xx} = \frac{(\text{box}(x) - \text{box}(x_0))}{\text{box}(x_0)}$ représente les contraintes axiales. $\text{Box}(x)$ est la largeur de la boîte de simulation le long de la direction x .

Avant la déformation, $\text{box}(x_0) = 89.76 \text{ \AA}$.

Dans nos calculs, ϵ est compris entre 0 et 0.012 et le coefficient C_{44} est déterminé à partir de la relation : $C_{44} = E/(2 * (1 + \nu))$.

Les résultats obtenus pour le C_{60} et le C_{70} sont représentés dans le tableau I.2 (page 67). Nous remarquons que les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44} , et Y) calculées pour le C_{60} par ce modèle de Lennard-Jones sont relativement en bon accord avec les mesures expérimentales de Fioretti et al. [24]. Le module de compressibilité B calculé à partir des constantes élastiques est lui aussi en bon accord avec ceux calculés à partir de l'équation d'état de Birch.

A partir de ces résultats, nous avons prédit d'autres propriétés fondamentales pour le C_{60} et le C_{70} telles que les vitesses longitudinales et transversales des ondes élastiques et la température de Debye θ_D (tableau I.2, page 67). Nous remarquons que la température de Debye pour le C_{60} est proche de celle du C_{70} , soit une différence de 1%.

Nos résultats montrent aussi que le C_{60} et le C_{70} sont parmi les semiconducteurs les moins rigides et possèdent ainsi la température de Debye la plus faible. Par conséquent, nous proposons une corrélation entre les propriétés élastiques et la température de Debye θ_D . A cet effet, trois lois de variation (figure I.4) sont données par les relations :

$$\theta_D(B) = 24.0062 + 0.42939 * B \quad (I.3)$$

$$\theta_D(C_{11}) = -11.3964 + 0.3475 * C_{11} - 1.6150 * 10^{-5} * C_{11}^2 \quad (I.4)$$

$$\theta_D(C_{44}) = 71.8446 + 0.5031 * C_{44} - 3.3766 * 10^{-5} * C_{44}^2 \quad (I.5)$$

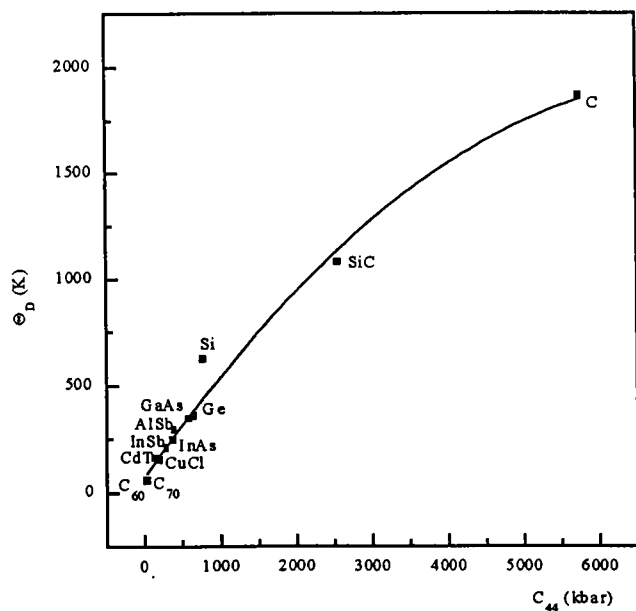
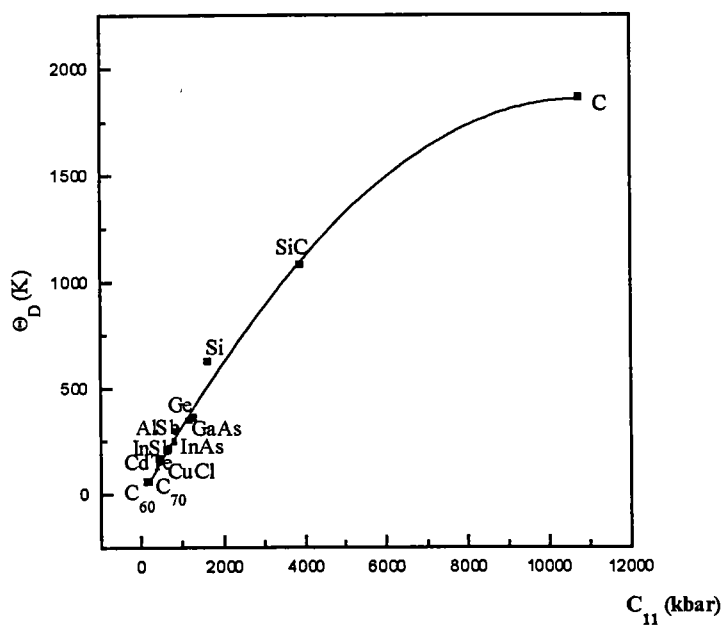
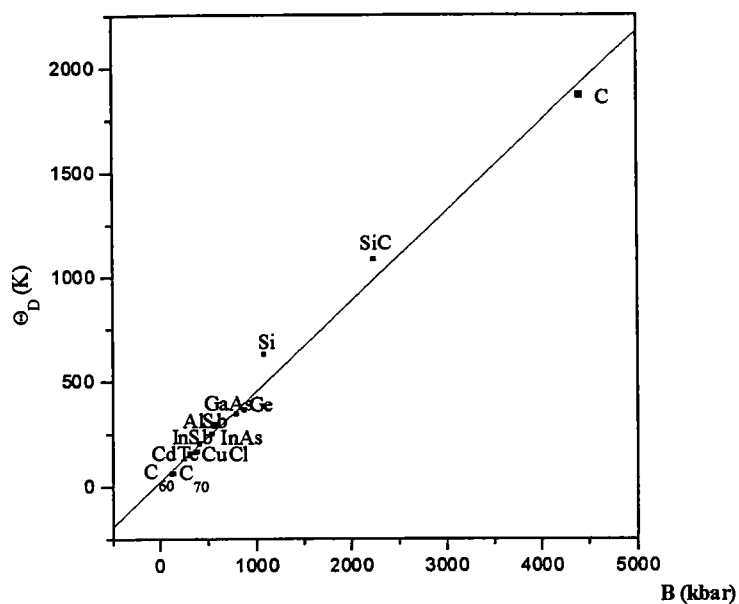


Figure I.4 : La variation de la température de Debye θ_D en fonction de B , de C_{11} , et de C_{44} .

Ces relations ont l'avantage de permettre la prédiction de la température de Debye pour d'autres composés semiconducteurs à partir des propriétés élastiques.

II. Etude de la miscibilité du $C_{60x}C_{70(1-x)}$ à haute température

Depuis leur découverte et surtout après leur synthèse à l'état solide, les fullerènes sont devenus le sujet de recherche de plusieurs laboratoires scientifiques.

En 1994, on a enregistré plus de 3000 articles relatifs aux fullerènes concernant essentiellement les propriétés structurales et thermodynamiques des fullerites et supraconductrices des fullerènes (fullerides).

Parmi tous ces travaux, nous avons remarqué qu'il en existe très peu sur les solutions solides "solid solutions" à base de fullerènes. Toutefois, en 1994, des études expérimentales de Baba et al. [25] montrent que les C_{60} et C_{70} peuvent former une solution solide dans une large gamme de concentrations en utilisant la méthode de la cellule de Knudsen qui leur permet de mesurer l'équilibre solide – vapeur.

Par la suite, en 1995, Tanakis et al. [26] ont étudié les propriétés ferromagnétiques de ces alliages moléculaires $(C_{60})_{1-x}(C_{70})_x$ pour $x = 0.1-0.9$. En cette même année, Kniaz et al. [27] ont effectué également des mesures expérimentales de diffraction par rayons X sur le $C_{60x}C_{70(1-x)}$ ($0 < x < 1$) montrant un grand gap de miscibilité ($0.04 < x < 0.95$) pour le C_{60} et le C_{70} dans leur structure c.f.c.

Nous avons ainsi constaté que parmi tous ces travaux il n'y avait pratiquement pas d'études sur les propriétés élastiques de ces alliages. En conséquence, nous avons étudié la miscibilité du C_{60} et du C_{70} et calculé certaines propriétés structurales et élastiques du $C_{60x}C_{70(1-x)}$ [28].

II.1. Etude de la miscibilité du $C_{60x}C_{70(1-x)}$

Dans ce travail, nous avons utilisé le potentiel de Lennard-Jones modélisant les interactions entre les molécules C_{60} et C_{70} . Nos calculs sont faits à $T = 400K$ lorsque les deux matériaux se trouvent dans la structure c.f.c.

Si la solution des fullerènes est stable, l'énergie libre F du système doit être négative. F est donnée par la relation suivante :

$$\Delta F = \Delta u - T. \Delta S \tag{I.6}$$

L'entropie du mélange S est donnée par la relation classique :

$$\Delta S = R [xC_{60} \ln(xC_{60}) + xC_{70} \ln(xC_{70})] \tag{I.7}$$

x est la concentration molaire.

L'énergie interne du système Δu est la somme des interactions entre les molécules $C_{60}-C_{60}$, $C_{70}-C_{70}$ et $C_{60}-C_{70}$. Elle est donnée par l'expression :

$$\Delta u = x_{C_{60}} x_{C_{60}} u_{C_{60}-C_{60}} \frac{Nz}{2} + x_{C_{70}} x_{C_{70}} u_{C_{70}-C_{70}} \frac{Nz}{2} + \underline{\underline{x_{C_{60}} x_{C_{70}} u_{C_{60}-C_{70}} Nz}} - x_{C_{60}} u_{C_{60}-C_{60}} \frac{Nz}{2} - x_{C_{70}} u_{C_{70}-C_{70}} \frac{Nz}{2} \quad (I.8)$$

z est le nombre des proches voisins, N le nombre de molécules dans le système et u est le potentiel intermoléculaires.

En utilisant la méthode de Monte Carlo, les interactions entre deux molécules sont décrites pour différentes concentrations par le potentiel de Lennard-Jones. La simulation par la méthode de Monte Carlo utilisé dans ce calcul consiste à choisir une molécule dans une position r_i . Ensuite, un nouvel état est produit où la molécule se trouve dans une position r_i' voisine. L'acceptation ou le rejet de ce nouvel état est basé sur la méthode de Métropolis.

Nous avons tracé dans la figure II.1 l'énergie interne, l'entropie et l'énergie de mélange en fonction de la concentration du C_{60} . Nous remarquons que l'entropie du mélange est négative ce qui produit à des énergies libres négatives pour $0 \leq x \leq 1$. Ces résultats restent en accord avec les résultats expérimentaux [27] qui montrent que l'alliage $C_{60x}C_{70(1-x)}$ est miscible à de hautes températures.

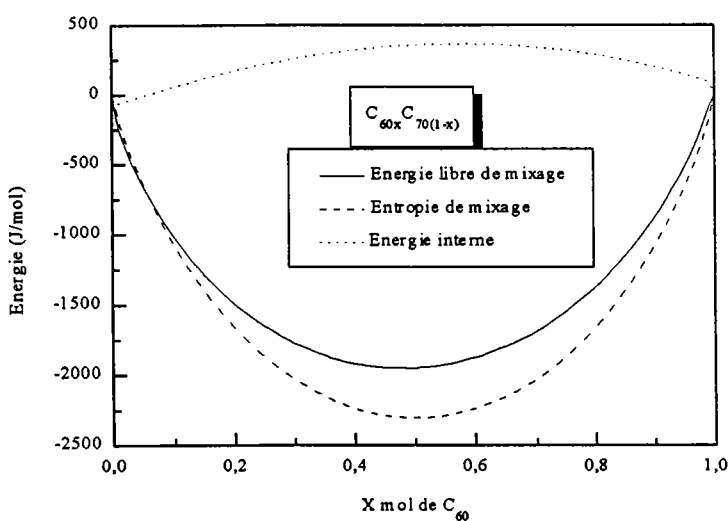


Figure II.1 : L'énergie en fonction de la concentration molaire en C_{60} .

Des mesures de diffraction du $C_{60x}C_{70(1-x)}$ pour $x = 0.5$ montrent que ce composé cristallise dans une structure c.f.c avec un paramètre de maille $a = 14.61 \text{ \AA}$.

Afin de donner plus d'informations sur les propriétés de ce composé ($C_{60}C_{70}$), nous utilisons dans ce qui suit la simulation par la dynamique moléculaire basée sur le modèle de Lennard-Jones à $T = 400K$.

II. 2. La simulation des propriétés structurales du composé $C_{60}C_{70}$

La simulation par la DM est effectuée dans un ensemble (NVT). Le système atteint l'équilibre en résolvant les équations de Newton à l'aide de l'algorithme « Gear Prédicteur Correcteur » au 5^{ème} ordre avec un pas d'intégration $\Delta t = 4$ fs. Après 40 ps, différentes propriétés sont calculées.

Nous représentons dans la figure II.2 la fonction de distribution de paires $g(r)$ pour le composé $C_{60}C_{70}$. La position des quatre premiers pics apparaît à 10.33, 14.62, 17.90 et 20.67 Å (tableau II. 1). Ceci est en bon accord avec les résultats expérimentaux de Kniaz et al. [27].

Pic	Distance (Å)		Nombre de paires
1 ^{er}	10.33	10.33 ^[27]	12.00
2 ^{ème}	14.62	14.61 ^[27]	6.00
3 ^{ème}	17.90	17.89 ^[27]	24.00
4 ^{ème}	20.67	20.66 ^[27]	12.00

Tableau II.1 : Les distances des pics et le nombre de paires du composé $C_{60}C_{70}$.

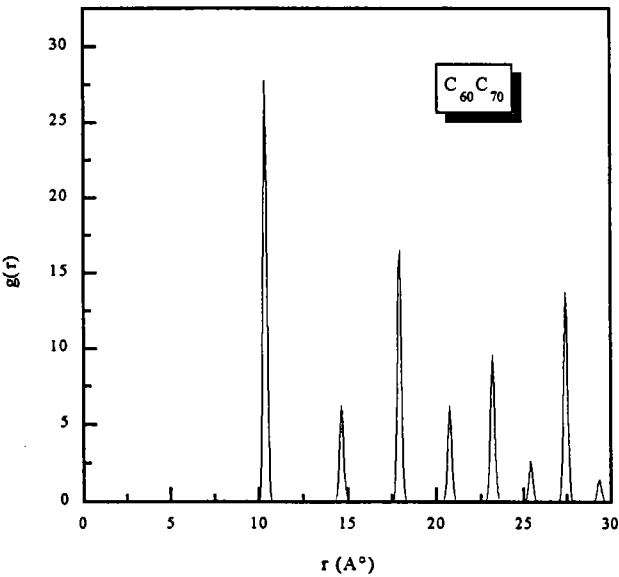


Figure II.2 :La fonction de distribution de paires du $C_{60}C_{70}$.

	C ₆₀	C ₆₀ C ₇₀	C ₇₀
Energie de cohésion (eV/atome)	-1.67 ^[6]	-1.88	-2.00 ^[12]
a (Å)	14.20 ^[12]	14.62 14.62 ^[27]	14.97 ^[12]
B (kbar)	126.19 ^[12]	133.21	139.69 ^[12]
B = (C ₁₁ +2C ₁₂)/3	126.60 ^[12]	133.32	139.71 ^[12]
B*'	2.81 ^[12]	2.70	2.77 ^[12]
Y (kbar)	108.62 ^[12]	116.67	127.75 ^[12]
v	0.39 ^[12]	0.41	0.43 ^[12]
C ₁₁ (kbar)	186.55 ^[12]	196.67	205.83 ^[12]
C ₁₂ (kbar)	96.33 ^[12]	101.66	106.66 ^[12]
C ₄₄ (kbar)	39.07 ^[12]	41.36	44.66 ^[12]

Tableau II.2 : Les propriétés structurales du C₆₀C₇₀.

Afin de comparer la rigidité du C₆₀C₇₀ avec celle du C₆₀ et du C₇₀, nous avons tracé dans la figure II. 3 la variation de la pression en fonction du paramètre de maille a. Cette courbe est ensuite ajustée à l'aide de l'équation d'état de Birch [14]. Ainsi, nous avons déterminé le module de compressibilité B et sa dérivée B*', et le paramètre de maille a à l'équilibre (tableau II.2). Dans ce même tableau, nous donnons les valeurs de l'énergie de cohésion, les constantes élastiques, le module de Young et le coefficient de Poisson. Nous remarquons que le paramètre de maille obtenu pour le C₆₀C₇₀ est en excellent accord avec celui de

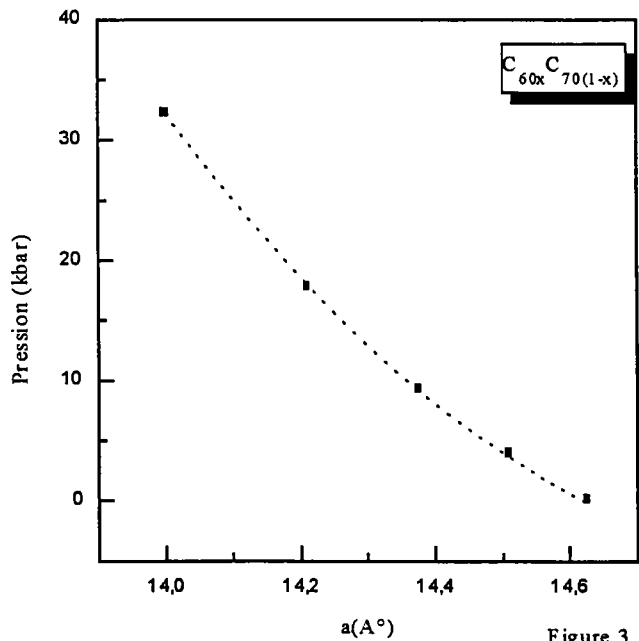


Figure II.3 : La variation de la pression en fonction du paramètre de maille.

l'expérience [27] (avec une différence de 0.06%). Le module de compressibilité calculé par l'équation d'état de Birch est proche de la valeur prédite à partir de sa stochiométrie de 133.5 kbar, soit une précision de 0.04% (figure II.4). La figure II.5 montre que la rigidité du composé $C_{60}C_{70}$ est de 5.3 % plus grande que celle du C_{60} .

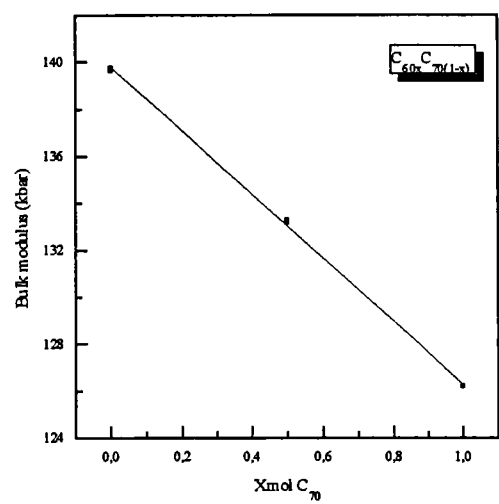


Figure II.4 : La variation du module de compressibilité en fonction de la concentration molaire du C_{60} .

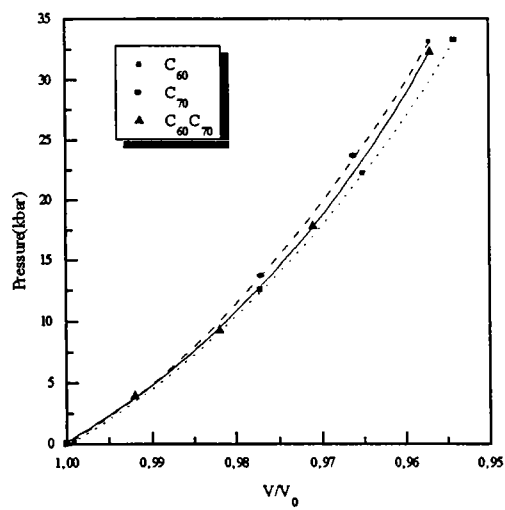


Figure II.5 : La variation du module de compressibilité en fonction de la concentration molaire du C_{60} .

Nous avons aussi tracé dans la figure II.6 le paramètre de maille en fonction de la concentration en C₆₀. Puisque la variation est linéaire, nous concluons qu'il y a un mélange idéal entre le C₆₀ et le C₇₀ et que le composé C₆₀C₇₀ est une solution solide idéale.

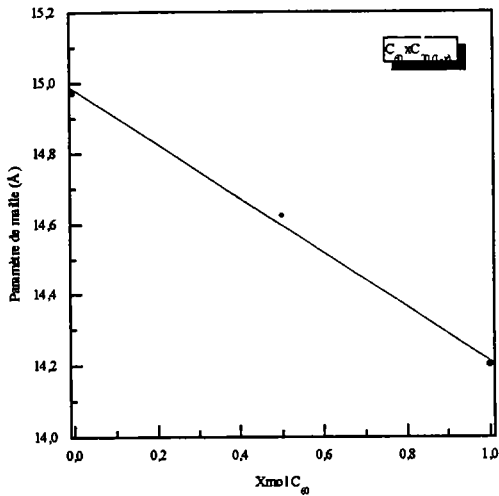


Figure II.6 : Le paramètre de maille en fonction de la concentration du C₆₀.

La variation de a et de B en fonction de la concentration du C₆₀ est donnée par les relations:

$$a \text{ (Å)} = 14.96 - 0.79 * x \tag{I.9}$$

$$B \text{ (kbar)} = 139.79 - 13.52 * x \tag{I.10}$$

Conclusion

1/ Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales et thermodynamiques du C_{60} et du C_{70} à l'état solide en se basant sur la méthode de la dynamique moléculaire. A ce propos, nous avons utilisé le potentiel de Lennard-Jones modélisant les interactions faibles entre les molécules.

Nous avons trouvé que le C_{70} solide est moins compressible que le C_{60} solide. Ceci est en bon accord avec les résultats de Krzysztof. Nous concluons aussi que les "fullerenes" (3^{ème} phase de carbone à l'état solide) sont moins rigide que le carbone diamant et que ce dernier reste le matériau le plus dur.

Nous avons aussi calculé les propriétés élastiques de ces deux matériaux (module de Young, coefficient de poisson, C_{11} , C_{12} , C_{44}). Notre étude a été étendue pour prédire la température de Debye θ_D pour le C_{60} et C_{70} . Enfin, nous proposons une corrélation entre les propriétés élastiques et la température de Debye pour d'autres nouveaux semiconducteurs.

2/ La simulation par la méthode de Monte Carlo révèle la miscibilité du C_{60} avec le C_{70} à haute température où les deux matériaux se trouvent dans la structure c.f.c. Ce résultat est en bon accord avec les expériences de Kniaz et al. [27]. En utilisant la méthode de la dynamique moléculaire basée sur le modèle de Lennard-Jones et sur l'approche de la molécule rigide, nous avons prédit les propriétés élastiques du composé $C_{60}C_{70}$.

Références

- [1] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [2] W. Krätschmer, and R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
- [3] J. R. D. Copley, D. A. Neumann, R. L. Cappeletti, and W. A. Kamtakahara, *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 1353 (1992).
- [4] D. A. Neumann, J. R. D. Copley, W. A. Kamitakahara, J. Rush, R. L. Cappeletti, N. Coustel, J. E. Fischer, J. P. McCauley, Jr-A. B. Smith III, K. Greegan, and D. M. Cox, *J. Chem. Phys.* **96**, 8631 (1992).
- [5] H. A. Ludwig, W. H. Fietz, F. W. Hornung, K. Grube, B. Wagner, G. J. Burkhart, *Z. Phys. B* **96**, 179 (1994).
- [6] W. Sekkal, A. Krallafa, and H. Aourag, *Phys. Stat. Sol. (b)* **201**, 355 (1997).
- [7] S. Saito, and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2637 (1991).
- [8] A. F. Hebard, *Nature* **350**, 600 (1992).
- [9] K. Tanigaki, *Nature* **356**, 419 (1992).
- [10] G. B. M. Vaughan, P. A. Heiney, D. E. Cox, J. E. Fischer, A. R. McGhie, A. L. Smith, R. M. Strongin, M. A. Cichy, A. B. Smith III, *Chem. Phys.* **178**, 599 (1993).
- [11] G. B. M. Vaughan, P. A. Heiney, J. E. Fischer, D. E. Luzzi, D. A. Ricketts-Foot, A. R. McGhie, Y. W. Hui, A. L. Smith, D. E. Cox, W. J. Romanow, B. H. Allen, N. Coustel, J. P. McCauley, A. B. Smith III, *Science* **254**, 1350 (1992).
- [12] W. Sekkal, H. Aourag, and M. Certier, *Comput. Mater. Sci.* **9**, 295 (1998).
- [13] W. Sekkal, H. Aourag, and M. Certier, *Phys. Lett. A* **251**, 132 (1999).
- [14] H. A. Ludwig, W. H. Fietz, F. W. Hornung, K. Grube, B. Wagner, G. J. Burkhart, *Z. Phys. B* **96**, 179 (1994).
- [15] C. Pan, M. P. Sampson, Y. Chai, R. C. Haddon, A. R. Korton, and F. A. Thiel, *Nature* **351**, 380 (1991).
- [16] R. M. Fleming, T. Siegrist, P. M. March, B. Hessen, A. R. Kortan, D. W. Murphy, R. C. Haddon, R. Tycko, G. Dabbagh, A. M. Muzsca, M. L. Kaplan and S. M. Zahurada, in *clusters and cluster-Assembled Materials*, edited by R. S. Averback, J. Bernholc, and D. I. Nelson, MRS Symposia Proceeding N° 206 (Materials Research Society, Pittsburgh, 1991), p 691.

- [17] Z. Gamba, J. Chem. Phys. **97** (1), 553 (1992).
- [18] E. Burgos, E. Halac, and H. Bonadeo, Phys. Rev. B **47**, 13903 (1993).
- [19] L. A. Girifalco, Phys. Rev. B **52**, 9910 (1995).
- [20] A. Cheng, and M. L. Klein, J. Chem. Phys. **95**, 6750 (1991) ; Phys. Rev. B **45**, 1889 (1992).
- [21] S. J. Duclos, K. Brister, R. C. Haddon, A. R. Korton, and F. A. Thiel, Nature (London) **351**, 380 (1991).
- [22] Y. Guo, N. Karasawa and W. A. Goddard III (unpublished)
- [23] K. Kniaz, L. A. Girifalco, J. E. Fischer, J. Phys. Chem. **99**, 16804 (1995).
- [24] D. Fioretti, G. Carlotti, and G. Socino, Phys. Rev. B **52**, 8707 (1995).
- [25] M. S. Baba, M. S. Narasimhan, R. Balasubramanian, N. Sivaraman, C. K. Mathews, J. Phys. Chem. **98**, 1333 (1994).
- [26] K. Tanaka, T. Sato, T. Yamabe, Phys. Rev. B **51**, 990 (1995).
- [27] K. Kniaz, J. E. Fischer, L. A. Girifalco, A. R. McGhie, R. M. Strongin, A. B. Smith III, Solid State Commun. **96**, 739 (1995).

Chapitre 4

*Etude des supraréseaux
type Clathrate :
 C_{34} et C_{46} .*

Introduction

Actuellement, les supraréseaux représentent un nouvel axe de recherche pour les physico-chimistes. Ces derniers ont associé cette notion aux matériaux qui possèdent des structures ouvertes, caractérisées par la présence de cages. Ainsi, de nouveaux matériaux ont fait leur apparition tels que les clathrates à base de carbone [1,2]. Ces derniers ont permis d'étendre le domaine d'utilisation du carbone.

Cette phase dilatée du carbone est obtenue par l'incorporation d'impuretés dans la structure diamant. Il a été noté que les liaisons dans les clathrates sont insensibles à la concentration des dopants (métaux alcalins).

Récemment, des clathrates à base d'autres éléments ont été préparés tels que les Si-clathrates (Si_{34} , Si_{46}) [1,3] ou encore les Ge-clathrates en présence d'impuretés (K, I, ...) [4].

Des études théoriques basées sur des méthodes *ab initio* ont été entreprises par Adams et al. [1] pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des C et Si-clathrates. Leurs études ont montré que le Si_{34} et Si_{46} possèdent un gap énergétique indirect plus grand d'environ 0.7 eV que celui du silicium dans la structure diamant. Cependant, c'est l'effet inverse qui apparaît dans le cas des C-clathrates : le gap énergétique trouvé est plus petit que celui du carbone diamant.

Récemment, des études expérimentales ont été entreprises par Mélinon et al. [5] ainsi que des travaux théoriques par Dong et al [6] afin d'étudier les propriétés vibrationnelles du Si_{34} et Si_{46} .

Dans ce contexte, le but essentiel de notre travail [7] est la détermination des propriétés structurales (module de compressibilité, constantes élastiques, énergie de cohésion...) et thermodynamiques (chaleur spécifique, énergie interne...) du carbone dans ses deux structures clathrates C_{34} et C_{46} en utilisant la dynamique moléculaire (DM) classique.

Les résultats obtenus seront purement prédictifs puisqu'à notre connaissance, il existe très peu de travaux sur ces composés. De ce fait, on comparera nos résultats avec ceux que nous avons précédemment obtenus pour le C_{60} , C_{70} et le diamant.

La structure des clathrates dérive d'un assemblage de dodécaèdres pentagonaux et de polyèdres ayant un certain nombre de faces hexagonales et douze faces pentagonales. Dans cet arrangement, trois polyèdres mettent en commun leurs arêtes et quatre autres sont liés par les sommets. Les faces et les arêtes définissent ce qu'on appelle « four-connected net » [1].

Structure du C_{46} (figure I.1) : elle est analogue à celle des clathrates eau type hydrate I et à la Mélanophlogite [8], connue sous le nom de MEP [9] dans la nomenclature standards des Zéolithes [10].

C'est une structure cubique simple constituée de deux dodécaèdres qui forment les petites cages et de six tétrakaidécaèdres (formant les grandes cages) par cellule unitaire [11,12]. La constante du réseau est égale à 6.68 Å [1]. A chaque point du réseau, une molécule de C_{20} en forme d'icosaèdre, est liée à une autre unité C_{20} placée au centre du cube; un angle de 90° apparaît entre les deux icosaèdres.

Afin de respecter la tétracoordination du carbone, la liaison du 2^{ème} type se forme en plaçant

12 atomes à l'intérieur des sites interstitiels qui entourent l'icosaèdre C_{20} . Ces atomes vont former des liaisons avec quatre différentes unités C_{20} pour générer par dodécaèdre, trois tétrakaidécaèdres (14 côtés) C_{24} qui rempliront l'espace non occupé par les dodécaèdres. Chaque tétrakaidécaèdre possède deux hexagones et douze pentagones; les C_{24} sont similaires aux C_{24} fullerènes et sont liés entre eux par les faces hexagonales.

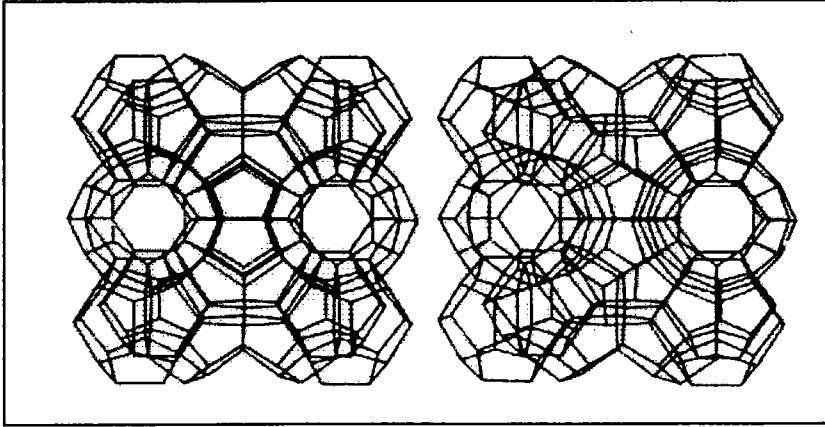


Figure I.1 : Structure du C_{46} , vue le long de la direction [100]

Structure du C_{34} (figure I.2) : elle est analogue à celle des clathrates eau type hydrate II et à la Dodécasile 3C (MNT [9] dans la nomenclature standards des Zéolithes [10]). C'est une structure cubique à faces centrées qui dérive d'un arrangement de dodécaèdres et d'hexakaidécaèdres (16 côtés), suivant le rapport 2/1. Il y a seize cages dodécaédrales (C_{20}) et huit cages hexakaidécaédrales [11,12]. Chaque cage hexakaidécaédrale est formée de 28 atomes de carbone et possède quatre faces hexagonales et douze autres pentagonales.

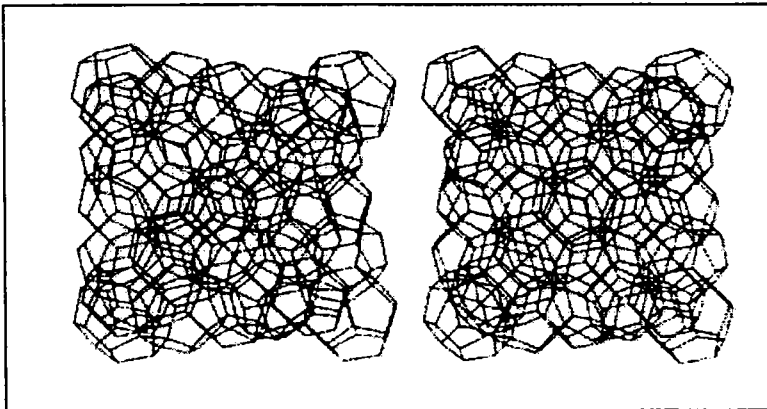


Figure I.2 : Structure du C_{34} , vue le long de la direction [100]

I. Etapes de calcul

Dans notre étude nous avons utilisé le potentiel de Lennard-Jones pour le calcul des propriétés des clathrates à base de carbone (C_{34} , C_{46}). Notre choix s'est porté sur ce potentiel car le paramètre de maille de ces matériaux est relativement grand, plus particulièrement en ce concerne le C_{34} . Ainsi, pour chaque matériau, les interactions entre les molécules dans le cristal sont faibles.

Vu la complexité du calcul et les limites de la machine dont on dispose, on a appliqué l'approche de la molécule rigide. A ce propos, on a négligé pour chaque matériau les interactions internes à l'intérieur des cages et celles entre les cages de type différent. On a supposé également que les interactions entre les cages de même type sont faibles. Par ailleurs, l'application du potentiel de Lennard-Jones et de celui de Girifalco (qui se basent sur l'approximation de la sphère rigide) ont déjà donné une bonne description des propriétés structurales et thermodynamiques des solides C_{60} et C_{70} [13,14].

Dans le modèle de Lennard-Jones, on suppose que pour chacun des matériaux à simuler, chaque molécule dans le cristal est une sphère. Celle ci sera traitée comme un « pseudo-atome ». A cet effet, on considéra l'interaction entre deux molécules C_{34} - C_{34} et C_{46} - C_{46} et on ajustera les constantes ϵ et σ aux propriétés structurales des deux matériaux. Nous avons ainsi trouvé que le meilleur ajustement donne les résultats représentés dans le tableau I. 1.

Paramètre	C_{34}	C_{46}
$\epsilon.(k_B)$	10043.95	16258.55
$\sigma (\text{\AA})$	6.193	6.218

k_B : la constante de Boltzman.

Tableau I. 1 : Les paramètres du potentiel de Lennard-Jones ajustés pour les C-clathrates.

Dans notre travail, nous avons représenté le carbone diamant et les C-clathrates dans un ensemble (NVT). Nous avons adopté la méthode de Hoover afin de réaliser des systèmes thermostatés et on a appliqué les conditions aux limites périodiques (PBC) afin d'éliminer les effets de surface.

L'équilibre est atteint lorsque le système se relaxe après intégration des équations du mouvement en utilisant l'algorithme « Prédicteur Correcteur d'ordre 5 » avec un pas d'intégration $\Delta t = 2$ fs et la technique de la liste voisine « Neighbor List ».

Les différentes propriétés de chaque système sont alors calculées à partir d'une moyenne prise sur le nombre total des configurations. Ce dernier doit être suffisamment grand pour englober toutes les fluctuations de chacun des systèmes étudiés.

II. Résultats

II. 1. Les propriétés structurales

Les figures II. 1 et II. 2 représentent la fonction de distribution des paires $g(r)$ du C_{34} , C_{46} , C_{60} et C_{70} à $T = 0$ K et $T = 300$ K respectivement. L'analyse qualitative de ces courbes révèle que le C_{34} , le C_{60} ainsi que le C_{70} sont dans une phase solide. Cependant, l'allure de la courbe $g(r)$ pour le C_{46} présente quelques anomalies à $T = 300$ K. En effet, on constate qu'il y a une perte de la cristallinité de l'échantillon à partir du 1^{er} pic et que par conséquent le système devient instable. Notre étude des propriétés thermodynamiques sera donc restreinte au seul C_{34} .

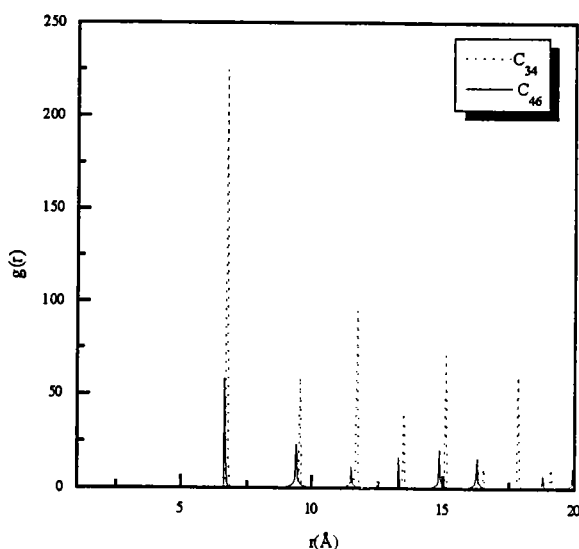


Figure II. 1: La fonction de distribution des paires du C_{34} , C_{46} , C_{60} et C_{70} à $T = 0$ K.

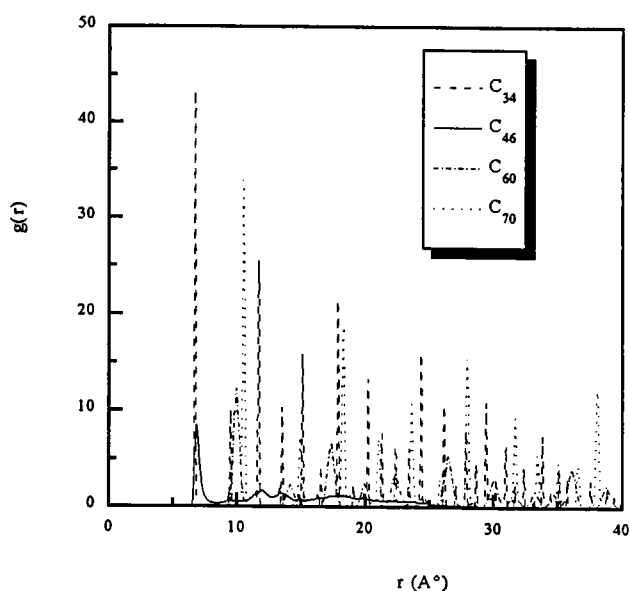


Figure II. 2: La fonction de distribution des paires du C_{34} , C_{46} , C_{60} et C_{70} à $T = 300$ K.

Les positions des différents pics pour le C₃₄ ainsi que le nombres des paires correspondant sont données dans le tableau II. 2. On note que la position du 1^{er} pic à 6.658 Å pour le C₄₆ est en bon accord avec les résultats d’Adams (6.680 Å) [1].

pic	C ₃₄		
	Position (Å)		Nombre de paires
	Nos résultats	Calcul ab initio [1]	
1 ^{er}	6.712	6.713	4
2 ^{ème}	9.523	9.494	12
3 ^{ème}	11.703	11.620	12
4 ^{ème}	13.482	13.426	6

Tableau II. 2 : Les positions des pics et le nombre de paires correspondant au C₃₄

L’analyse de ce tableau montre que le potentiel de Lennard-Jones décrit bien la structure c.f.c du C₃₄. Afin d’étudier la stabilité de ce matériau, nous avons calculé les propriétés élastiques à l’état fondamental. A cet effet, on a déterminé son énergie de cohésion, sa constante du réseau, son module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression ainsi que ses constantes élastiques à T = 0 K. Les résultats obtenus sont comparés avec ceux du carbone diamant dans le tableau II. 3. On constate que les paramètres de maille du C₃₄ et du C₄₆ sont en bon accord avec ceux obtenus en utilisant une approche quantique [1] avec un écart compris entre 0.06-0.3 %.

La figure II. 3 rassemble les courbes donnant la variation de l’énergie totale du carbone diamant, des C-clathrates et des C₆₀ et C₇₀ en fonction du volume réduit V/V₀ . V₀ est le volume du carbone à l’équilibre.

Il apparaît clairement que le carbone dans la phase diamant est plus stable bien que la différence d’énergie soit faible (0.113 eV pour le C₃₄ et 0.152 pour le C₄₆). En effet, les C-clathrates possèdent une structure riche en pentagones, l’angle dans ce cas est de 108°; cette valeur s’écarte légèrement de celle de l’angle du tétraèdre idéal (109°) qu’on trouve dans la structure diamant. Ceci explique pourquoi les C-clathrates sont des matériaux moins stables que le carbone diamant.

	carbone diamant	C ₃₄	C ₄₆
Etot (eV/atom)	0.000	0.0113 (0.113) ^[1]	0.152 (0.144) ^[1]
V/V ₀	1.000	1.136 (1.186) ^[1]	1.136 (1.140) ^[1]
a (Å)	3.567 ^[15]	9.556 (9.562) ^[1]	6.658 (6.680) ^[1]
B (Mbar)	4.43 ^[16]	0.4273	0.3028
B=(C ₁₁ +2C ₁₂)/3		0.4269	
B'	4 ^[17]	7.74	7.78
C ₁₁ (Mbar)	10.8 ^[18]	0.596	
C ₁₂ (Mbar)	1.3 ^[19]	0.342	

Tableau II. 3 : Les propriétés structurales du carbone diamant et les C-clathrates à T=0K.

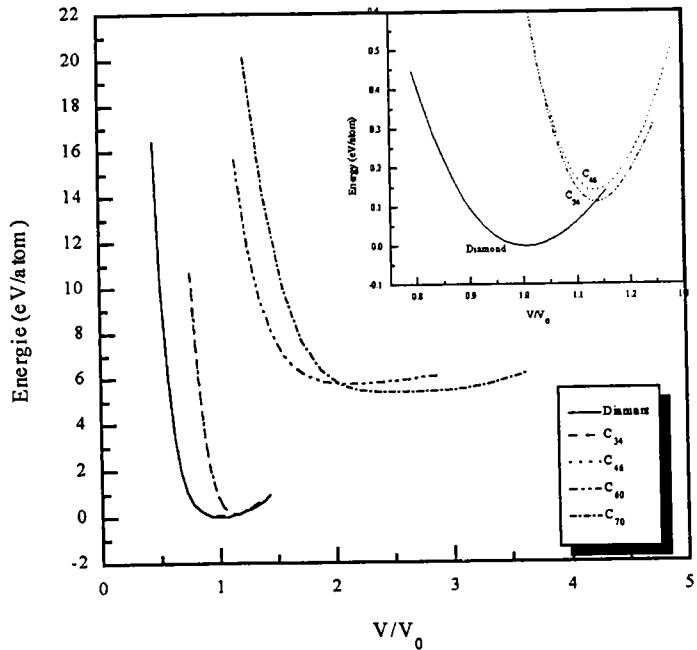


Figure II. 3: L'énergie totale du Carbone diamant des deux structures clathrates (C₃₄ et C₄₆) et du C₆₀ et C₇₀ en fonction du volume réduit V/V₀ (V₀: volume du Carbone diamant à l'équilibre)

Afin de calculer la pression de transition du diamant vers les structures des C₃₄ et C₄₆, nous avons tracé (figure II.4) la variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour ces trois structures. On constate que la transition du C diamant vers les phases clathrates a lieu à des pressions négatives, ce qui correspond à une dilatation de volume du carbone. Le volume des structures clathrates augmente de 17 % par rapport à la structure diamant. Les valeurs de pression trouvées pour la transition C → C₃₄ et C → C₄₆ sont respectivement de - 0.078 et - 0.072 Mbar.

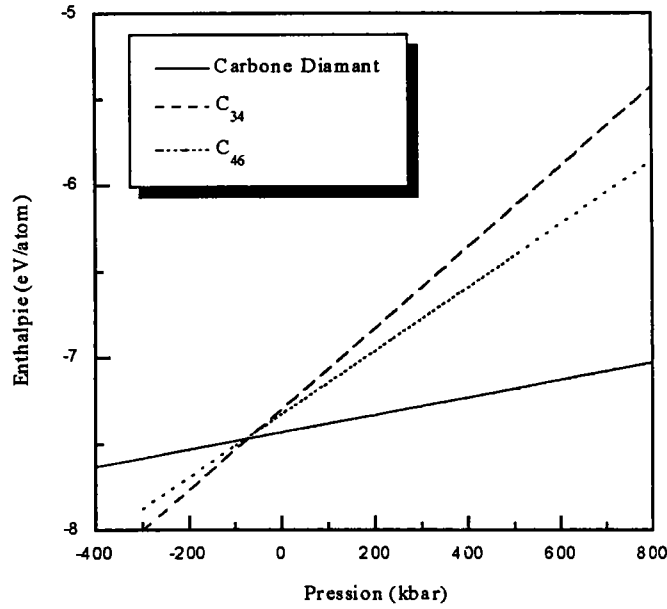


Figure II. 4 : L'enthalpie en fonction de la pression pour les systèmes: Carbone diamant, C_{34} et C_{46}

Selon les recherches d'Adams et al. [1], le gap énergétique des C-clathrates diminue par rapport à celui de la structure diamant. Cette situation est également observée aussi dans les fullerènes [21] qui possèdent un gap plus petit que celui du diamant.

Pour le calcul des constantes élastiques, nous avons utilisé la méthode détaillée dans la référence [22].

Les résultats obtenus pour le C_{34} sont donnés dans le tableau II.3 à $T = 0$ K. On remarque que les constantes élastiques relatives aux phases dilatées de carbone (C_{34}) sont inférieures à celles du carbone diamant et que le module de compressibilité calculé à partir des C_{ij} est en bon accord avec celui calculé en utilisant l'équation de Murnaghan (tableau II.3).

II.2. Les propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques du C₃₄ (coefficient de dilatation linéaire α_l , température de Debye θ_D , chaleur spécifique à volume constant C_v , et coefficient de Grüneisen γ) sont calculées en utilisant les relations :

$$\alpha_l = \frac{1}{a} \left. \frac{\partial a}{\partial T} \right|_{p=0} \quad (\text{II.6})$$

où a est le paramètre de maille ;

$$\theta_D = -11.3964 + 0.3475 \times C_{11} - 1.6150 \times 10^{-5} \times C_{11}^2 ; \quad (\text{II.7})$$

$$C_v = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_v ; \quad (\text{II.8})$$

$$\gamma = \frac{3BV\alpha_l}{C_v} \quad (\text{II.9})$$

V est le volume molaire.

Les résultats sont indiqués dans le tableau II.4. On remarque les faibles valeurs de ces coefficients thermodynamiques comparées à celles du carbone diamant, ce qui peut être dû à sa faible rigidité.

	carbone diamant	C ₃₄	C ₄₆
θ_D (K)	1860 ^[20]	189	
C_v (k _B)	2.97 ^[20]	1.74	
γ		0.94	
α (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	1.5 ¹⁸	0.81	
Pt (Mbar)			
C→C ₃₄	-0.078		
C→C ₄₆	-0.072		
C ₃₄ →C ₄₆		-0.54	

Tableau II.4 : Les propriétés thermodynamiques du carbone diamant et les C-clathrates à $T=0K$.

Afin de comparer les propriétés des différents matériaux carbone diamant, C₃₄, C₆₀, et C₇₀, nous avons tracé respectivement dans les figures II. 5, II. 6 et II. 7 la variation de la longueur de liaison d, du module de compressibilité B, et de la température de Debye θ en fonction du nombre d'atomes N constituant la molécule. Nous en avons déduit ces trois relations:

$$d = -4.38 + \frac{2053.44}{108.77 \sqrt{\frac{\pi}{2}}} e^{-2 \frac{(N-79.26)^2}{11831.72}} \quad (II.10)$$

X

$$B = 4.908 - 0.254 \times N + 0.004 \times N^2 - 2.732 \times 10^{-5} \times N^3 \quad (II.11)$$

$$\theta = 2.75 + \frac{935329.68}{492.97 + 4 \times (N - 0.35)^2} \quad (II.12)$$

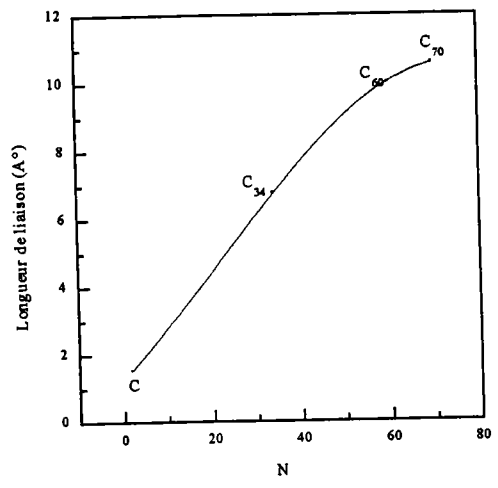


Figure II. 5: La longueur de liaison en fonction de N.

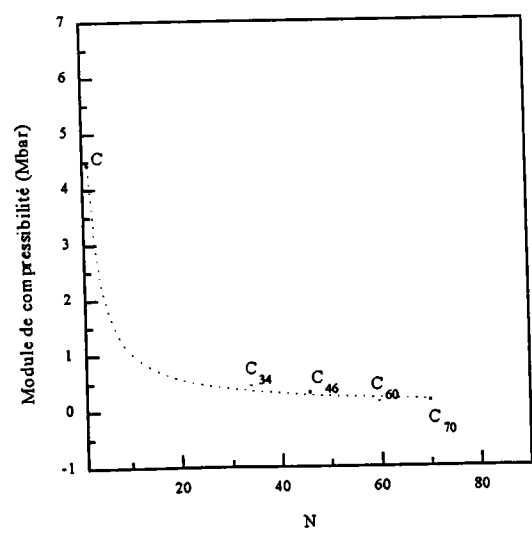


Figure II. 6: Le module de compressibilité en fonction de N.

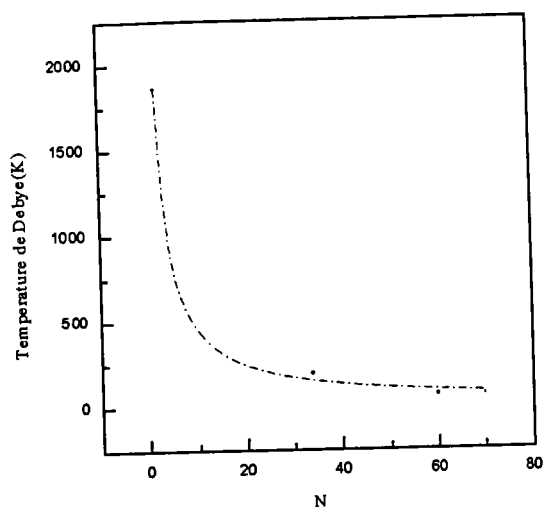


Figure II. 7: La température de Debye en fonction de N .

La rigidité du C_{70} présente une anomalie car sa valeur est plus grande que celle du C_{60} alors que son paramètre de maille est plus grand (figure II.7) .

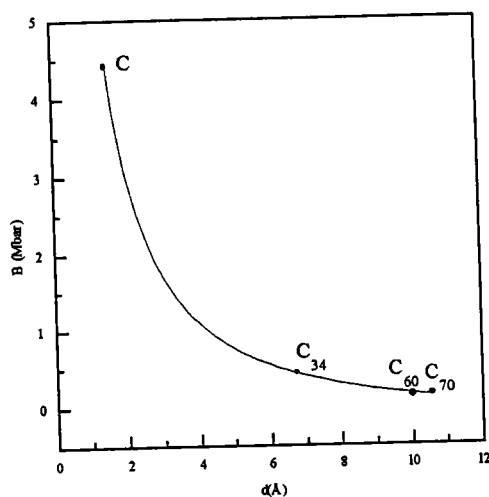


Figure II.7 : La variation du module de compressibilité en fonction de la longueur de liaison.

On peut alors en déduire une relation empirique reliant le module de compressibilité à la longueur de liaison :

$$B = 8.162 \times d^{-1.241} - 0.340 \quad (\text{II.13})$$

A l'aide de cette relation, nous trouvons que :

$$B(C_{70}) = 0.095 \text{ Mbar.}$$

On peut même prédire le module de rigidité du C_{76} qui cristallise dans une structure c.f.c. avec un paramètre de maille $a = 15.475 \text{ \AA}$:

$$B(C_{76}) = 0.077 \text{ Mbar}$$

Conclusion

L'étude entreprise dans cette partie peut être considérée comme une initiation à la compréhension des différentes propriétés des supraréseaux. A ce propos, on a choisi les C-clathrates qui sont considérés comme des phases dilatées du carbone. En utilisant le potentiel de Lennard-Jones et en se basant sur l'approximation de la molécule rigide, nous avons calculé les propriétés structurales du C_{34} et du C_{46} .

Vu l'instabilité du C_{46} sous l'effet de la température, notre étude sur les propriétés thermodynamiques a été limitée au C_{34} . Par comparaison avec les propriétés des C_{34} , C_{46} , C_{60} et C_{70} , le diamant demeure le matériau le plus stable et par conséquent le plus dur. Nous notons également une augmentation du volume de 17% quand on passe du C au C_{34} . L'étude a aussi montré que les C-clathrates sont plus stables que le C_{60} et le C_{70} .

D'autre part, nous avons calculé les pressions de transition du carbone diamant vers le C_{34} et le C_{46} et celle entre ces deux dernières structures.

Les différentes propriétés thermodynamiques du C_{34} ont été calculées et trois relations ont été proposées pour prédire le module de compressibilité, la température de Debye ainsi que la longueur de liaisons des solides C_N .

Références

- [1] G. B. Adams, M. O. Keeffe, A. A. Demkov, O. F. Sankey, and Y. Huang, *Phys. Rev. B* **49**, 8048 (1994).
- [2] R. Nesper, K. Vogel, and P. E. Blochl, *Angew. Chem.* **32**, 701 (1993).
- [3] A. A. Demkov, O. F. Sankey, J. Gryko, and P. F. McMilan, *Phys. Rev. B* **55**, 6904 (1997).
- [4] A. A. Demkov and O. F. Sankey, *Chem. Mater.* **8**, 1793 (1996).
- [5] P. Mélinon, P. Kéghélian, A. Perez, B. Champagnon, Y. Guyot, L. Saviot, E. Reny, C. Gros, M. Pouchard, and A. J. Dianoux, *Phys. Rev. B* **59**, 10099 (1999).
- [6] J. Dong, O. F. Sankey, and G. Kern, *Phys. Rev. B* **60**, 950 (1999).
- [7] W. Sekkal, S. Ait Abderahmane, R. Terki, M. Certier, and H. Aourag, *Mater. Sci. & Enginner.* (1999) in press.
- [8] A. A. Demkov, J. Ortega, O. F. Sankey, and M. P. Grumbach, *Phys. Rev. B* **52**, 1618 (1995).
- [9] W. M. Meier and D. H. Olson, *Atlas of Zéolites Structure Types*, 3rd ed. (Butterworth-Heineman, London, 1992).
- [10] W. M. Meier, D. H. Olson, and ch. Baerlocher, *Atlas of Zéolites Structure Types*, 4th ed. (Elsevier, London, 1996).
- [11] H. Kawaji, H. Horie, S. Yamanaka, and M. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1427 (1995).
- [12] C. Cros, M. Pouchard, and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **2**, 570 (1970).
- [13] W. Sekkal, A. Krallafa, and H. Aourag, *Phys. Stat. Sol. (b)* **201**, 355 (1997).
- [14] W. Sekkal, H. Aourag, and M. Certier, *Comput. Mater. Sci.* **9**, 295 (1998).
- [15] J. Donohue, *The structure of elements*, Wiley, New York (1974).
- [16] H. J. Mc Skimin and P. Andreatch, Jr. *J. Appl. Phys.* **43**, 985 (1972).
- [17] K. Gschneidner, Jr. *Solid State Phys.* **16**, 275 (1964).
- [18] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2879 (1988).
- [19] H. Kawada, Y. Fujii, H. Nakao, Y. Murakami, T. Watanuki, H. Suematsu, K. Kikuchi, Y. Achiba, and I. Ikemoto, *Phys. Rev. B* **51**, 8723 (1995).
- [20] *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes properties, processing, and applications*, edited by Hugh O. Pierson (1993).
- [21] S. Saito, and S. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2637 (1991).
- [22] M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* **47**, 2493 (1993).

II. Les matériaux à base de cuivre.

Chapitre 1

*Etude des propriétés des
halogénures de cuivre
et d'argent :*

CuCl , CuBr , CuI et AgI

Introduction

Les halogénures de cuivre (CuCl , CuBr et CuI) et d'argent (AgI) cristallisent dans la structure zinc-blende. Ce sont les composés les moins étudiés en physique des semiconducteurs. Ils forment la dernière série des composés binaires du type $\text{A}^{\text{N}}\text{B}^{8-\text{N}}$ avec 4 électrons de valence par atome. Comparés aux composés III-V, les I-VII sont caractérisés par un grand gap (≈ 3.4 eV) [1], une grande valeur de la séparation spin-orbite (négative dans le cas du CuCl) [2], une forte conductivité ionique aux températures élevées [3], et de nouvelles phases aux hautes pressions non observées dans les semiconducteurs III-V et II-VI.

Dans l'échelle de Phillips, les composés I-VII possèdent une forte ionicité $f_i \sim 0.7$. C'est une valeur proche de la valeur critique $f_c = 0.785$. En outre, les semiconducteurs I-VII sont des matériaux prototypes pour les expériences d'optiques non linéaires [4]. Ils sont à l'origine de recherche sur le confinement quantique des excitons dans des microcristaux [5].

Une des particularités des halogénures cuivreux réside dans la localisation du niveau d du cuivre qui est très proche des niveaux p de l'halogène, ce qui n'est pas le cas pour les composés III-V et II-VI. Cette particularité conduit à une très grande hybridation entre les électrons 3d et les électrons 3p, ce qui change de façon significative le comportement électronique de ces composés.

Le premier calcul de structure de bandes a été fait par Song [6] par la méthode des liaisons fortes. En se basant sur ces travaux, Khan [7] a calculé les bandes de conduction du CuCl . Des études similaires ont été entreprises ensuite par Calabrese [8]. Un calcul de liaisons fortes basé sur des résultats de photoémission fait par Goldmann [9] a été revu par Goldmann lui-même [10].

Les premiers calculs auto-cohérents ont été réalisés par Zunger [11], Kleinman [12] et Kunz [13]. D'autres calculs ont été réalisés en se basant sur la méthode des orbitales Muffin Tin Linéaire (LMTO). Récemment, un calcul du pseudopotentiel empirique a été fait en développant les fonctions d'ondes avec un grand nombre d'ondes planes afin de calculer la densité de charge électronique et l'ionicité [14], la structure de bandes électronique et la densité d'états du CuCl [15]. Une meilleure description des états électroniques a été faite par la méthode des liaisons fortes afin de calculer les masses effectives des bandes de conduction et de valences [16], les constantes élastiques [17], la polarisabilité et la charge atomique effective, et étendue aussi aux propriétés électroniques de l' AgI [18].

L'étude par diffraction neutronique des différentes phases sous hautes pressions des halogénures de cuivre et de AgI a été réalisée par Hull et Keen [19]. Ils ont aussi analysé le comportement superionique de ces composés sous l'effet combiné de la pression et de la température [20-21]. Les mécanismes de la conduction ionique ont été également étudiés par Zheng-Johansson et al. [22] à l'aide de différentes méthodes de simulation. Toutefois, le modèle de potentiel qu'ils ont utilisé (potentiels à deux corps) surestimait la constante de diffusion des cations.

Notre contribution aux recherches sur les halogénures de cuivre et AgI concerne donc essentiellement [23-25] :

1. L'étude du comportement des propriétés du CuCl, CuBr, CuI, et AgI sous pressions en utilisant le modèle de Tersoff à trois corps qui est bien adapté à la liaison tétraédrique et l'examen de la stabilité des structures intermédiaires,
2. L'amélioration du calcul du coefficient de diffusion de CuI dans sa phase α en utilisant le même modèle à trois corps et la comparaison avec les mesures expérimentales et les résultats trouvés par Zheng-Johansson.
3. L'étude du comportement superionique du CuCl, CuBr, CuI et AgI sous de hautes pressions et à des températures élevées et l'explication des mécanismes microscopiques de leur conduction ionique.

Résultats

I. Etude des transformations structurales de CuCl, CuBr, CuI, et de AgI

Nous avons calculé en premier les propriétés structurales de ces matériaux dans la phase zinc-blende (phase γ) afin de tester la validité du modèle utilisé et des paramètres ajustés. Ensuite, nous avons étudié les transformations structurales de ces matériaux sous l'application de hautes pressions et d'examiner la stabilité des phases intermédiaires.

I.1 CuCl et CuBr [23]

En utilisant les paramètres de Tersoff donnés dans le tableau I.1, nous avons tracé dans la figure I.1 la variation de la pression en fonction du paramètre de maille. Cette courbe est ajustée à l'aide de l'équation d'état de Birch [26] afin de calculer le paramètre de maille à l'équilibre a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' . Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau I.2 et sont comparés aux mesures expérimentales [19] et à des calculs ab initio [27]. Nous remarquons que nos résultats sont beaucoup plus proches des résultats expérimentaux [0-0.8 % pour a et 3.3-5.7 % pour B] que ceux basés sur les méthodes de premier principe (la méthode FP-LAPW et le pseudopotentiel).

	CuCl	CuBr
A(eV)	145.112	139.883
B(eV)	29.7862	28.4922
λ ($\text{\AA}^{-1}$)	1.91	1.8544
μ ($\text{\AA}^{-1}$)	0.945	0.9272
n.	0.78	0.78734
h.	-0.3331	-0.3331
β	1.0999×10^{-6}	1.0999×10^{-6}
c.	1.0039×10^5	1.0039×10^5
d.	16.218	15.839
R ($\text{\AA}$)	2.862	3.045 ²
D ($\text{\AA}$)	0.15	0.20

Tableau I.1 : Les paramètres de Tersoff de CuCl et CuBr.

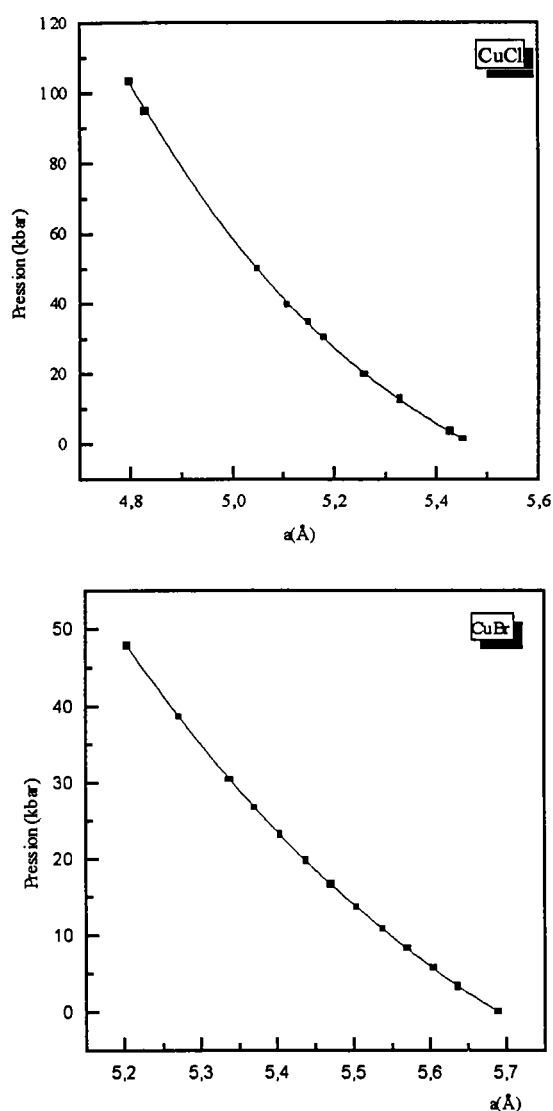


Figure I.1 : La pression en fonction du paramètre de maille de CuCl et CuBr dans la structure zinc-blende.

Les études expérimentales montrent que le CuCl et le CuBr subissent une transition de phase de la structure zinc-blende vers la structure rocksalt (NaCl) à une pression $p \sim 100$ kbar. Cette transformation structurale se fait via des structures intermédiaires, de type SC16 appelées CuCl-IV et CuBr-V [19] (suivant la notation de Merrill [32]).

Il était donc intéressant d'utiliser les mêmes paramètres de Tersoff ajustés pour la structure zinc-blende et d'examiner avec eux la stabilité des structures NaCl.

A cet effet, nous avons soumis les deux matériaux à des pressions allant de 100 à 208 kbar pour le CuCl et de 73.4 à 102 kbar pour le CuBr.

L'équation d'état de chaque composé dans la structure NaCl est donnée dans la figure I.2. Après ajustement de nos résultats à l'aide de l'équation d'état de Birch, nous avons calculé les

propriétés structurales qui sont reportées dans le tableau I.2. L'analyse de ce tableau révèle que nos résultats sont proches à supporter les résultats expérimentaux [19].

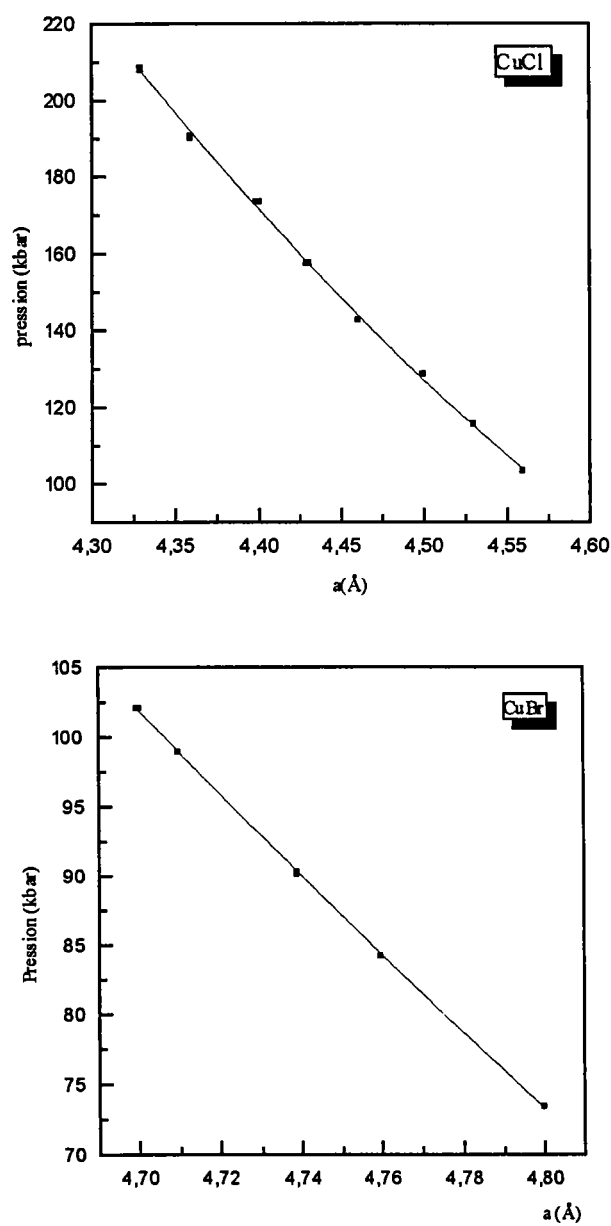


Figure I.2 : La pression en fonction du paramètre de maille de CuCl et CuBr dans la phase rocksalt.

Afin d'examiner la stabilité de la structure SC16 pour le CuCl et le CuBr, nous avons tracé dans la figure I.3 la variation de leur énergie cohésion en fonction du volume. Les propriétés structurales (a, B, et B') obtenues pour cette phase sont données dans le tableau I.2. Nous remarquons que nos résultats, comparés à l'expérience, diffèrent respectivement pour le CuCl et le CuBr, de 2.86% et 1.30% pour le paramètre de maille et de 0.15% et 6.2% pour le module de compressibilité.

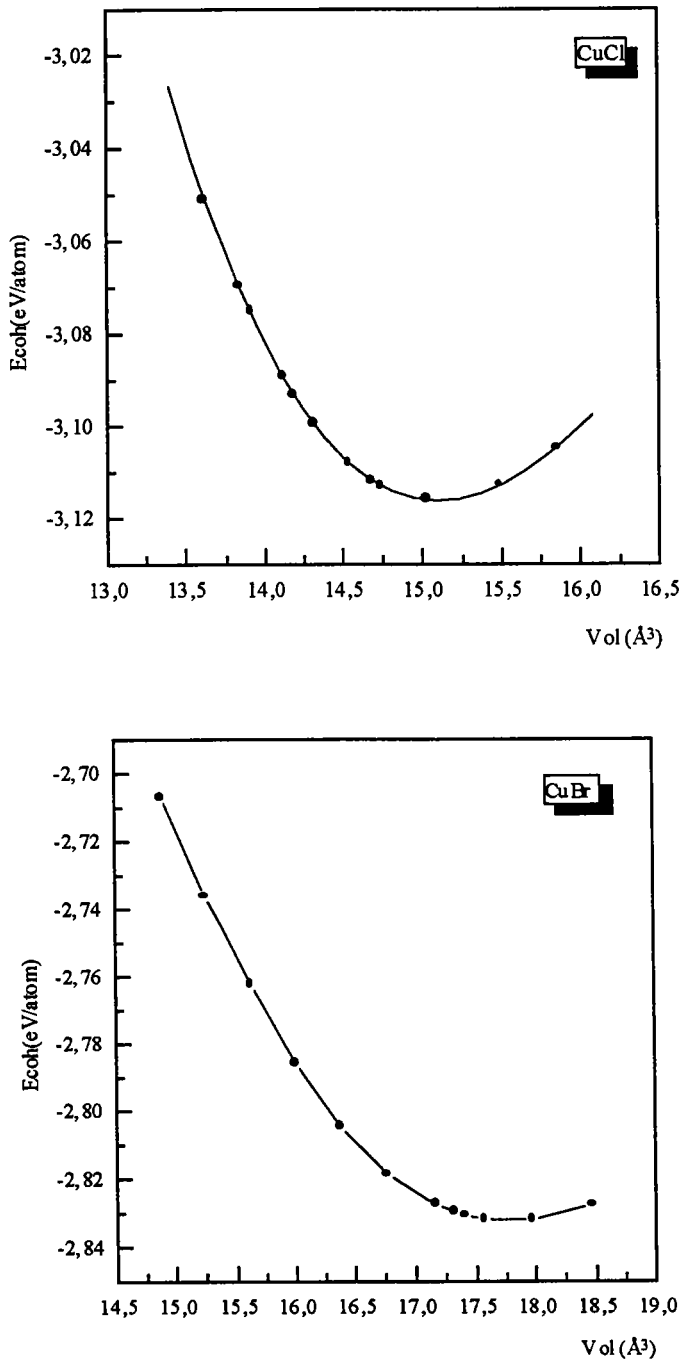


Figure I.3 : La pression en fonction du paramètre de maille de CuCl et CuBr dans la structure SC16.

Ceci montre que le modèle de Tersoff utilisé dans une simulation de dynamique moléculaire reproduit de façon satisfaisante la phase SC16 de CuCl et CuBr. Par ailleurs, nous confirmons ainsi la stabilité de cette phase.

		a ₀ (Å)				B ₀ (Mbar)				B ₀ '
		LAPW [27]	Ps [27]	Cal.de D.M	Exp. [19]	LAPW [27]	Ps [27]	Cal.de D.M	Exp. [19]	Cal.de D.M
zinc blende	CuCl	5.273	5.343	5.47	5.424	0.756	0.619	0.403	0.381	11.25
	CuBr			5.6890	5.6905			0.348	0.360	10.35
SC16	CuCl	6.421	6.483	6.234	6.418	0.839	0.636	0.658	0.660	6.00
	CuBr			6.570	6.667			0.600	0.640	
rocksalt	CuCl	4.893	5.021	4.938	4.929	0.927	0.803	0.955		7.93
	CuBr			5.1425	5.1701			0.865	0.840	6

Tableau I.2 : Propriétés structurales de CuCl, et CuBr dans les phase zinc-blende, rocksalt et SC16.

1.2 CuI [24]

Les propriétés structurales (a, B, B', C₁₁, C₁₂) du CuI dans la phase zinc-blende (CuI-III) sont reportées dans le tableau I.3. Nous remarquons que le paramètre de maille a et le module de compressibilité B sont en bon accord avec les résultats expérimentaux [17,28,20] et avec les calculs théoriques [30] avec une différence de 0.13% pour a et 4% pour B. Les constantes élastiques calculées en utilisant la méthode détaillée dans la référence [31] sont également en bon accord avec l'expérience [28] et d'autres études théoriques [30] (avec une différence de 4-8%).

Ainsi, nous pouvons confirmer la validité des paramètres de Tersoff (tableau I.4) utilisés lors de la simulation.

Les semiconducteurs de fortes ionicités transitent normalement de la phase zinc blende à la phase NaCl en accord avec l'échelle de Phillips reliant la pression de transition à l'ionicité du matériau. Or, à une pression de 47 kbar, le CuI subit une transition de phase de la structure zinc-blende vers une structure tétragonale (CuI-V) via la structure rhomboédrique (CuI-IV). Par ailleurs, les expériences récentes de Hoffmann et al. [33] menées jusqu'à 400 kbar ne lui ont pas permis d'observer cette phase NaCl. Toutefois, d'autres mesures ont montré qu'à 171 kbar, le CuI se trouve dans une phase orthorhombique (CuI-VII) avec un arrangement de type NaCl avec une forte distorsion.

Une tentative d'explication réside dans les recherches de Klement et Jayaraman [34] qui montrent que les composés cristallisant dans la structure zinc-blende et ayant une faible différence d'électronégativité transitent vers la structure tétragonale (β-Sn), alors que pour une différence plus importante, la transition se fait vers la structure rocksalt (NaCl).

Or, le CuI possède la plus faible différence d'électronégativité dans la famille des composés I-VII (0.84 pour le Cu-I ; 1.22 pour le Cu-Br ; et 1.31 pour le Cu-Cl [35]), ce qui pourrait expliquer la transition vers la structure tétragonale et non vers la structure NaCl.

En conséquences, nous avons étudié la stabilité des phases tétragonale (CuI-V), rhomboédrique (CuI-IV) et rocksalt.

**CuI-V*

Les ions Cu^+ sont localisés dans les sites 2(a) (0,0,0) et (1/2,1/2,1/2) tandis que ceux de l'I sont placés dans les sites 2(b) (1,1/2, Z_I) et (1/2,0, $\overline{Z_I}$) avec $Z_I=1/4$.

Dans la figure I.4, nous avons tracé la variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume $E_{\text{coh}} = f(V)$ dans une gamme de pressions allant de 40 à 180 kbar.

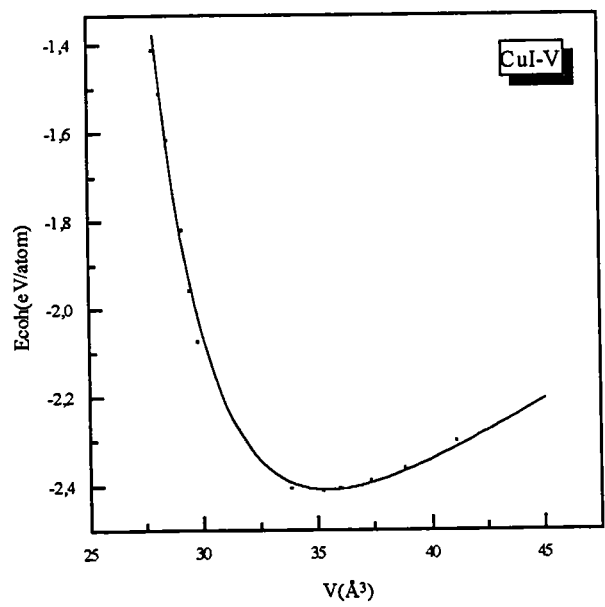


Figure I.4 : La variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume de CuI-V..

Après avoir ajusté la courbe $E = f(V)$ à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan, nous avons trouvé que le paramètre de maille et le module de compressibilité (tableau I.3) sont relativement en bon accord avec les valeurs expérimentales de Hull et al. [25] et de Hoffmann et al [33], soit une différence de 7% pour a et 4% pour B.

** CuI-IV et rocksalt*

Avec les mêmes paramètres de Tersoff ajustés précédemment, les calculs donnent des énergies de cohésion qui diminuent continuellement avec l'augmentation du volume. Les

systèmes obtenus étaient instables et les équations d'état $E_{\text{coh}} = f(V)$ ne possédaient pas de minimum d'énergie correspondant à la structure d'équilibre du CuI dans ces deux phases.

	CuI-III			CuI-V	
	Cal. de DM	Exp	Cal.	Cal. de DM	Exp
a (Å)	6.062	6.054 ^[19]		4.3797	4.0229 ^[19]
c (Å)				5.65	5.65 ^[19]
c/a				1.29	1.39 ^[19]
E _{coh} (eV/atome)	-2.66	-2.66 ^[29]		-2.41	
B (kbar)	352	366 ^[19] 310 ^[33]		592	570 ^[33] 502 ^[19]
B'	3.22	4 ^[19]		12.05	4 ^[19]
C ₁₁ (kbar)	413	451 ^[28]	528.2 ^[30]		
C ₁₂ (kbar)	321	307 ^[28]	344.7 ^[30]		

Tableau I.3 : Les propriétés structurales du CuI dans sa structure zinc-blende (CuI-III) et dans la structure rocksalt (CuI-V).

A(eV)	688.00
B(eV)	61.50
λ (Å ⁻¹)	2.3832
μ (Å ⁻¹)	1.1916
n.	21.45
h.	-0.3333
β	0.3333
c.	69219.5
d.	0.15
R (Å)	3.17
D (Å)	0.15

Tableau I.4 : Les paramètres de Tersoff pour le CuI-III.

I.3 AgI [25]

A la température ambiante, l'AgI transite vers la structure rocksalt via la phase tétragonale [36] à une pression de 20 kbar. En premier, nous avons testé la validité des paramètres de Tersoff (tableau I.5) en calculant les propriétés structurales dans la structure zinc-blende.

A(eV)	207.500
B(eV)	36.160
$\lambda \text{ (\AA}^{-1}\text{)}$	1.8095
$\mu \text{ (\AA}^{-1}\text{)}$	0.9428
n.	0.78734
h.	-0.57058
β	1.0999×10^{-6}
c.	1.0039×10^5
d.	16.218
R (Å)	3.43
D (Å)	0.20

Tableau I.5 : Les paramètres de Tersoff pour l'AgI.

La figure I.5 montre la variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume à $T = 0\text{K}$. L'ajustage de cette courbe avec l'équation d'état de Murnaghan nous donne des valeurs de a , de B , et de B' (tableau I.6) en bon accord avec les mesures expérimentales [36] et les calculs théoriques [37-38] (une différence de 0.4 % pour a et de 2 % pour B). Les constantes élastiques calculées en utilisant la méthode détaillée dans la référence [31] sont également en bon accord avec les mesures expérimentales [36] et les calculs théoriques [38].

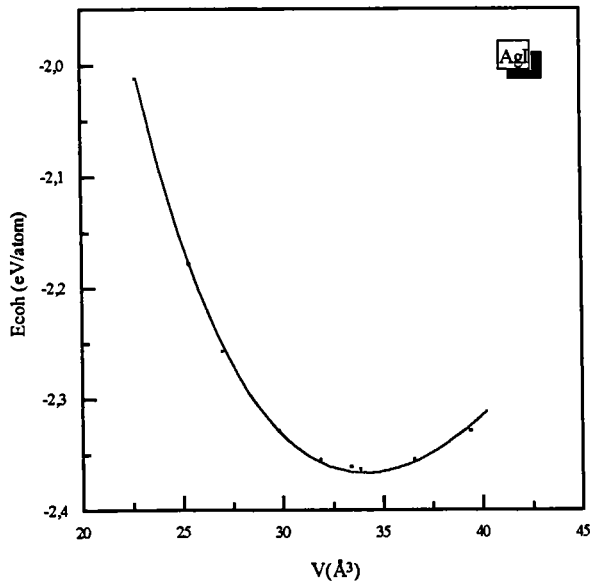


Figure I.5 : La variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume de l'AgI dans la structure zinc-blende.

	Phase Zinc-blende			Phase rocksalt	
	Cal. de DM	Cal. Théorique	Exp.	Cal. de DM	Cal. Théorique
a (Å)	6.485	6.473 ^[41]	6.499 ^[40]	5.970	6.067 ^[40]
B(Mbar)	0.192	0.196 ^[42]		0.288	0.305 ^[43] 0.500 ^[44]
B'	2.35				
(C ₁₁ -C ₁₂)/2 (Mbar)	0.066	0.061 ^[42]			
C ₄₄ (Mbar)	0.066	0.095 ^[42]			

Tableau I.6 : Les propriétés structurales de l'AgI à T = K dans la phase zinc-blende et rocksalt.

En seconde partie, nous avons soumis l'échantillon à une gamme de pressions allant de 20 à 40 kbar lorsque AgI est dans la phase rocksalt. Les résultats obtenus (a, B, B') sont donnés dans le tableau I.6 et sont en bon accord avec les mesures expérimentales [36] et d'autres calculs théoriques [39-40], ce qui confirment bien la validité du potentiel et des paramètres de Tersoff utilisés.

II. Calcul du coefficient de diffusion du composé α -CuI en utilisant le potentiel à trois corps (modèle de Tersoff).

Des études expérimentales [41] ont montré que les halogénures cuivreux et AgI possèdent une grande conductivité ionique (dans la phase α) due aux mouvement des cations. Cette nouvelle phase apparaît sous l'effet de la températures élevées. Dans cette phase, CuI est le seul à cristalliser dans une structure cubique à faces centrées (c.f.c) alors que CuCl, CuBr et AgI se trouvent tous dans la structure cubique centré (c.c).

Au plan théorique, la simulation par la dynamique moléculaire [42] utilisant un modèle de potentiel à deux corps s'est révélée limitée pour le calcul du coefficient de diffusion D des cations (sous-estimation de la valeur de D). Par ailleurs, malgré les corrections apportées par Johansson et al [22,43] qui ont utilisé le potentiel de Vashishta et Rahman mais avec des paramètres différents, les résultats obtenus sont toujours restés différents des résultats expérimentaux [44-45]. Ainsi, les modèles à deux corps s'avèrent incapables à reproduire avec exactitude le coefficient de diffusion de α -CuI.

En conséquence, nous avons réalisé des expériences de simulations par la DM à des températures de 710 K et 830 K lorsque le CuI se trouve dans la structure cfc (phase α) en utilisant le potentiel à trois corps de Tersoff. Les paramètres de Tersoff utilisés sont ceux ajustés précédemment pour la structure zinc-blende (phase γ).

Dans la figure II.1, nous avons tracé la fonction de distribution de paires pour α -CuI à ces températures. Nous remarquons que l'allure des deux courbes est qualitativement similaire à celle d'un état liquide. Ceci nous révèle ainsi le caractère diffusif du α -CuI.

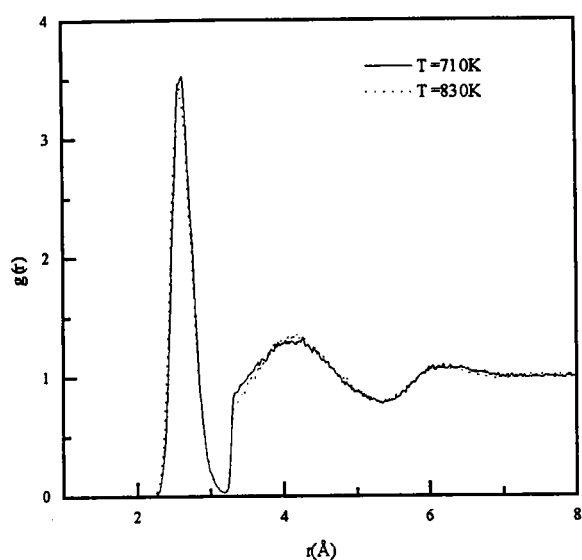


Figure II.1 : La fonction de distribution des paires de α -CuI.

Le calcul du déplacement quadratique moyen des atomes (MSD) à $T = 710$ K et 830 K confortent ce comportement (figure II.2).

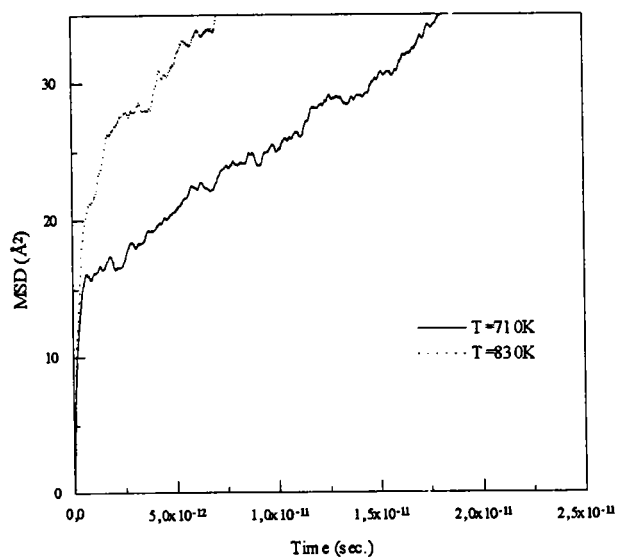


Figure II.2 : Le déplacement quadratique moyen des atomes en fonction du temps du α -CuI

La pente de la courbe de cette figure fournit le coefficient de diffusion D à chaque température. Les valeurs de D trouvées sont proportionnelles à $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ et sont comparées aux mesures expérimentales [44-45] et aux résultats de simulations basés sur le modèle à deux corps [22] (figure II.3).

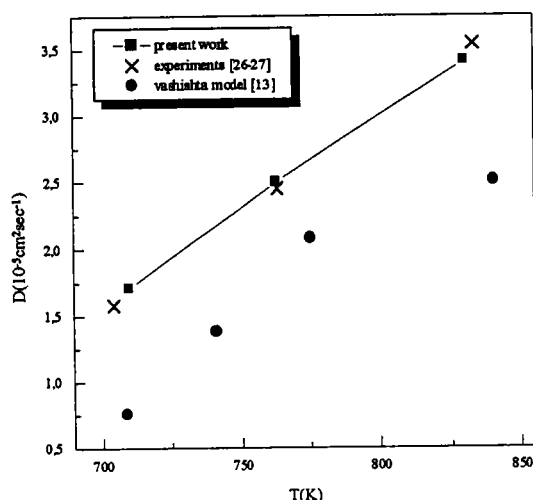


Figure II.3 : La variation du coefficient de diffusion en fonction de la température du α -CuI.

Nous remarquons que le coefficient de diffusion croît linéairement avec la température et que nos résultats basés sur un modèle à trois corps sont en accord avec les résultats expérimentaux. Ceci confirme la validité et la puissance du modèle utilisé.

III. Le comportement superionique de CuCl, CuBr, CuI et AgI sous l'effet de hautes pressions et températures

Notre motivation dans cette partie est d'observer le développement d'un désordre structural responsable du comportement superionique des halogénure cuivreux et de AgI et qui apparaît dans les phases sous hautes pressions et à des températures élevées. Le calcul du déplacement quadratique moyen des atomes (MSD) permet de l'analyser dans le cadre de la dynamique moléculaire.

III.1 CuCl et CuBr [23]

Récemment, des études expérimentales [8] révèlent la présence d'un comportement superionique du CuCl à $p = 7.3 \text{ kbar}$ et $T = 740 \text{ K}$. Ce même comportement a été observé expérimentalement pour AgI [25] dans sa phase rocksalt portée à de hautes températures. Ceci nous a motivé à voir si le CuCl et le CuBr dans la structure rocksalt possèdent ce même comportement.

A cet effet, nous avons calculé le déplacement quadratique moyen des atomes (MSD) de CuCl dans la structure rocksalt à 700 et 800 K (figure III.1). A partir de ce tracé, nous avons calculé le coefficient de diffusion D des Cu⁺. Il est proportionnel à 10⁻⁵ cm²/s et croît avec la température (figure III.2). Il est clair que CuCl dans ces conditions de structure et de températures se trouve dans une phase superionique avec un désordre cationique qui augmente avec la température.

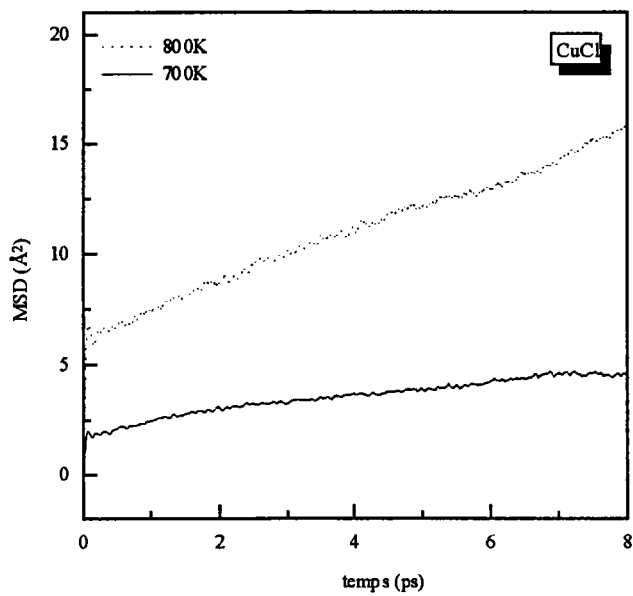


Figure III.1 : Le MSD de CuCl dans la structure NaCl à 700 et 800 K.

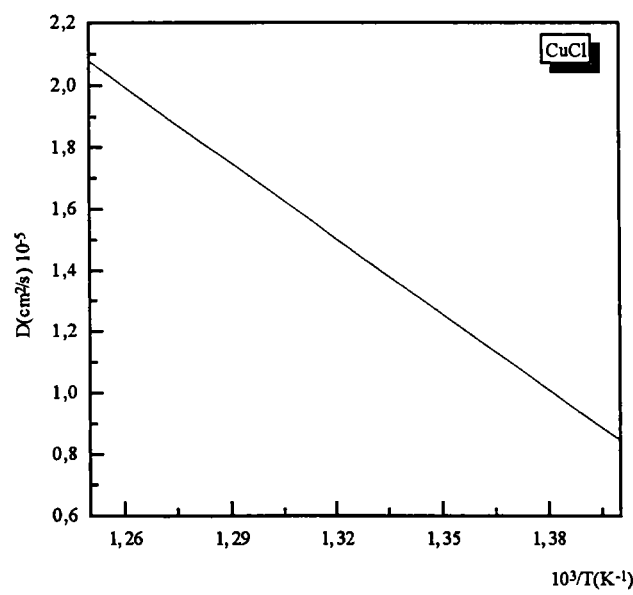


Figure III.2 : Le coefficient de diffusion en fonction de la température pour le CuCl dans la phase rocksalt.

Afin de comparer la diffusion des cations Cu^+ dans CuCl et CuBr , nous avons tracé le MSD des cations pour les deux composés (figure III.3). Nous remarquons que la diffusion des cations est plus grande pour le CuBr .

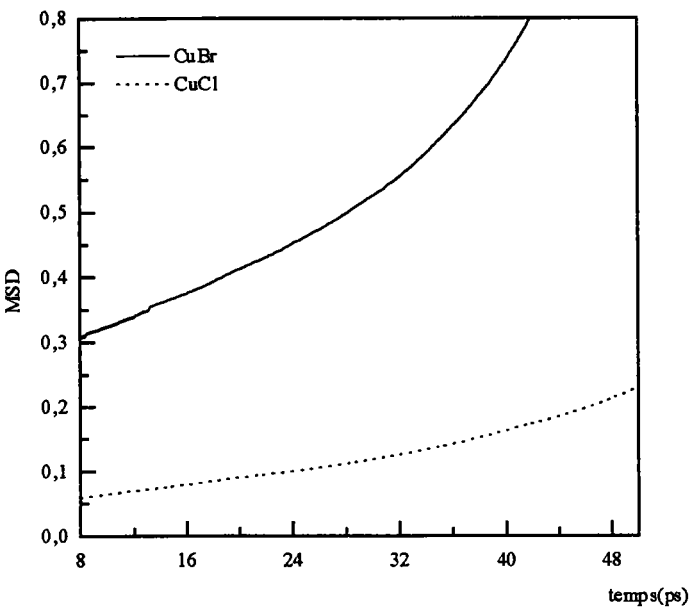


Figure III.3 : Le déplacement quadratique moyen des Cu^+ en fonction du temps pour le CuCl et le CuBr .

Afin d'examiner l'état de notre système dans ces conditions, nous avons tracé la fonction de distribution de paires de CuCl à 115 et à 125.48 kbar et à $T = 800\text{ K}$ (figure III.4). Nous remarquons que son allure est semblable à celle d'un état liquide avec la position du premier pic à 2.70 Å et avec un nombre de coordination de 12. C'est une structure similaire à celle d'un c.f.c en fusion. L'utilisation d'un ensemble de simulation (NVT) ne permet pas de confirmer cette proposition.

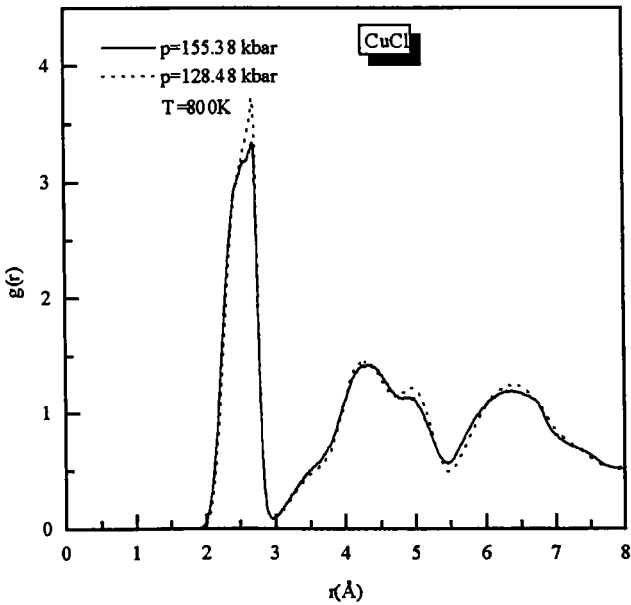


Figure III.4 : La fonction de distribution des paires de CuCl dans la phase rocksalt à 800 K .

III.2 CuI [24]

Bien qu'il n'existe pas de données expérimentales sur le comportement superionique de CuI, nous avons trouvé intéressant d'étudier la diffusion des cations Cu^+ dans sa structure tétragonale CuI-V. A cet effet, nous avons calculé le MSD des Cu^+ en fonction du temps dans la phase tétragonale à une pression $p = 180$ kbar et aux températures de (710 et 873 K) (figure III.5). Le coefficient de diffusion D obtenu à ces températures est proportionnel à 10^{-5} cm^2/s . Le CuI-V possède donc un désordre cationique important qui augmente avec la température (figure III.6). En effet, les cations Cu^+ subissent une diffusion rapide entre les sites interstitiels formés par le réseau anionique.

Nous avons ensuite calculé la fonction de distribution des paires $g(r)$ dans ces mêmes conditions de température et de pression (figure III.7). Nous remarquons que l'allure est semblable à celle d'un état liquide avec la position du premier pic à 2.5 Å et un nombre de coordination de 4. Ce résultat prédictif ne peut être confirmé que par une simulation par la DM dans un ensemble (NPT) ou bien par des mesures expérimentales.

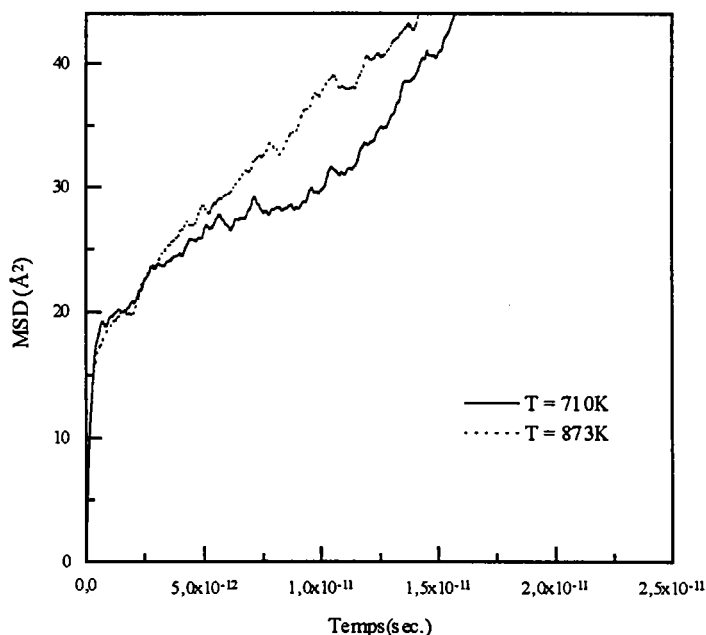


Figure III.5 : Le MSD des Cu^+ dans la phase tétragonale à $P = 180$ kbar.

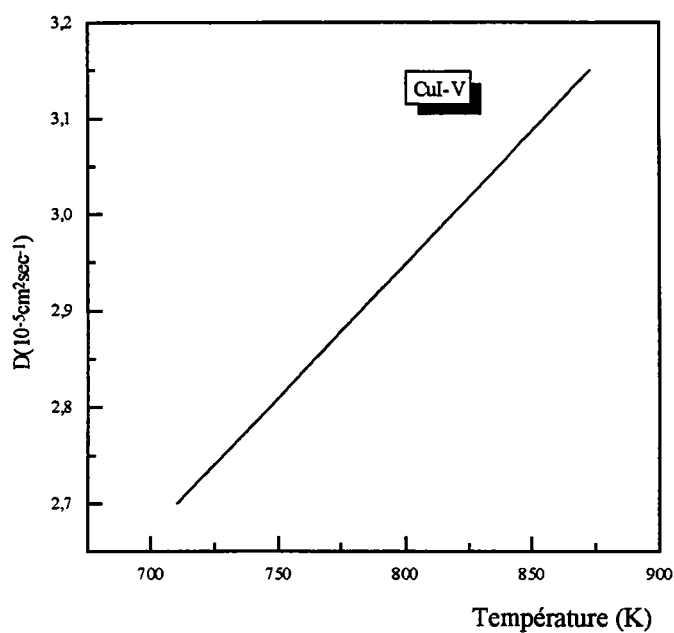


Figure III.6 : Le coefficient de diffusion en fonction de la température pour le CuI-V.

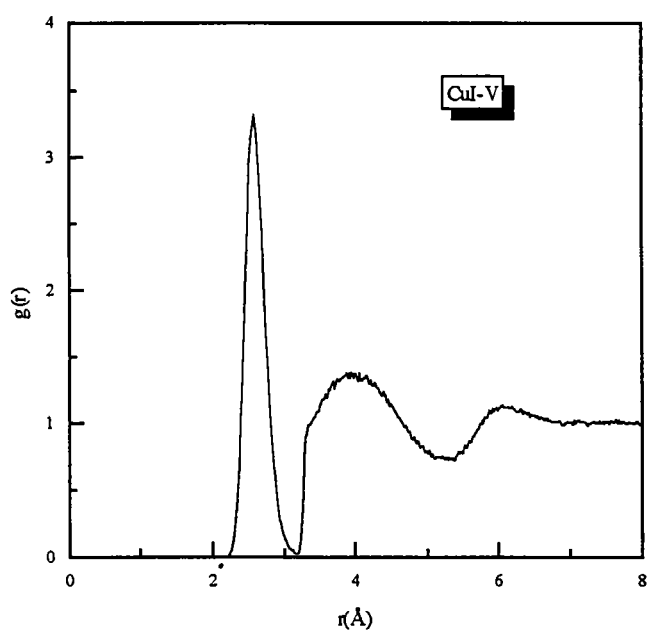


Figure III.7 : La fonction de distribution des paires pour le CuI-V.

III.3 AgI [25]

Comme nous l'avons déjà mentionné, des expériences de diffraction par neutron [21] montrent que AgI possède un caractère superionique dans sa phase rocksalt. Nous avons donc calculé le coefficient de diffusion D et le déplacement quadratique moyen MSD de AgI par la dynamique moléculaire basée sur le modèle de Tersoff. La figure III.8 montre le MSD de AgI en fonction du temps à $p = 20, 30$, et 40 kbar aux températures allant de 900 à 1600 K. Les valeurs de D sont proportionnelles à $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ et augmentent avec la température (figure III.9). Ces résultats sont en bon accord avec les calculs de Tallon et al. basés sur un calcul de dynamique moléculaire utilisant le potentiel à deux corps de Vashishta et Rahman [46].

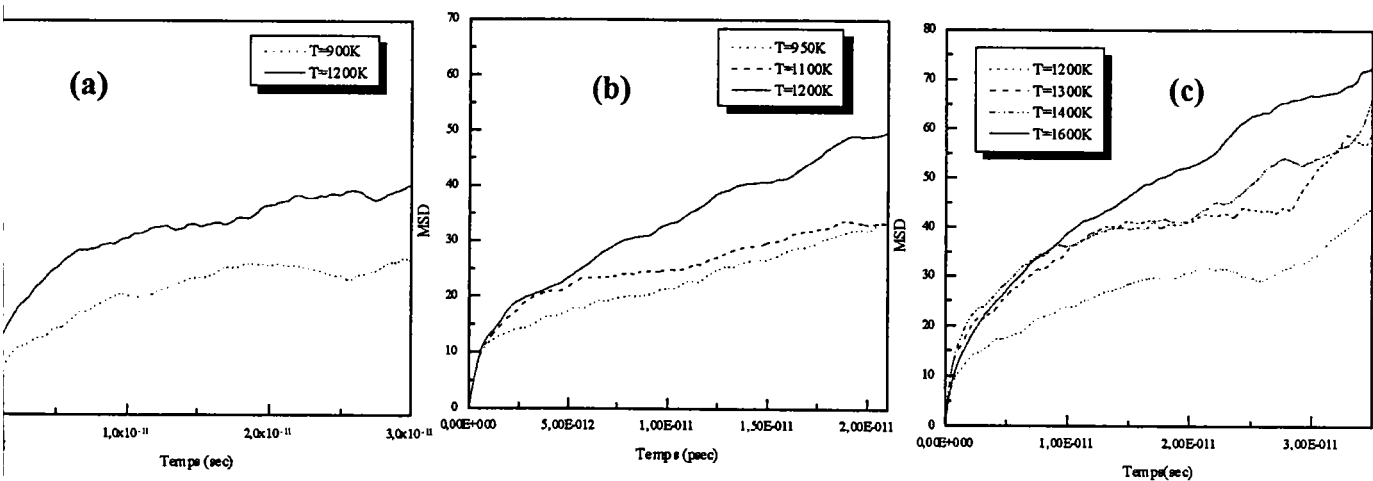


Figure III.8 : Le MSD de AgI (rocksalt) en fonction du temps à $p = 20$ (a), 30 (b), et 40 (c) kbar.

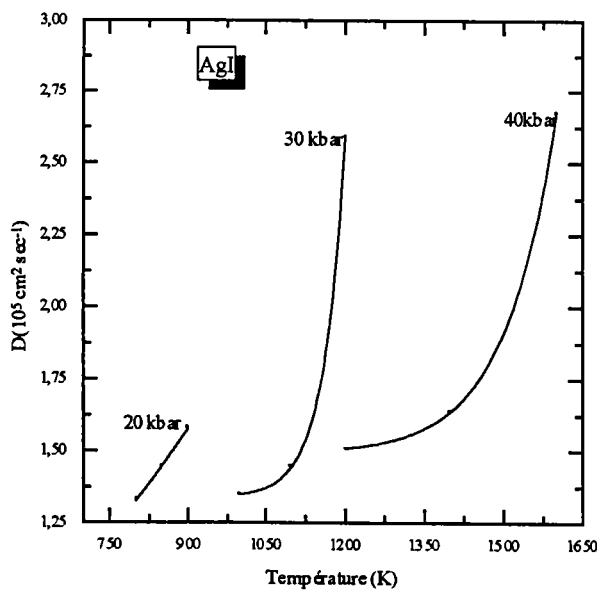


Figure III.9 : Le coefficient de diffusion de AgI (rocksalt) en fonction de la température pour.

Il est important de noter que le MSD calculé est sensible à la densité du cristal. Ceci apparaît clairement dans la figure III.10 où nous avons tracé le coefficient de diffusion en fonction de la pression à $T = 1200$ K. Nous remarquons que la diffusion des cations diminue lorsque la pression augmente. Ceci est dû à la réduction des sites interstitiels du réseau anionique à travers lesquels le cation se déplace.

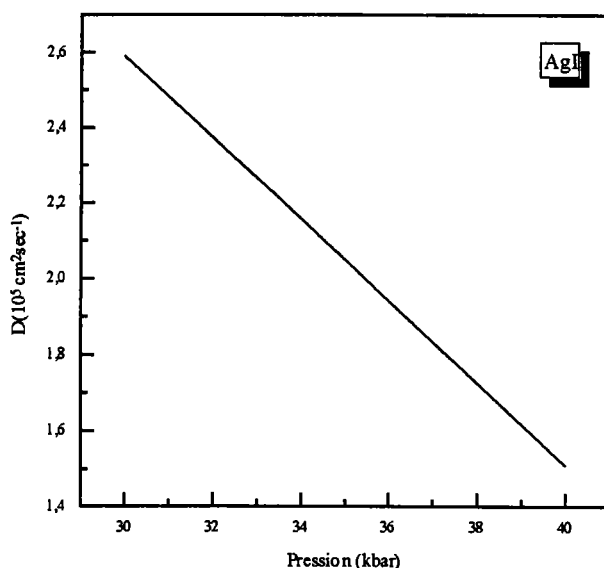


Figure III.10 : Le coefficient de diffusion de AgI (rocksalt) en fonction de la pression à $T = 1200$ K.

Afin de voir les changements structuraux dans la phase rocksalt de AgI à $p = 20$ kbar, nous avons calculé la fonction de distribution des paires aux températures de 400, 950, et 1900 K (figure III.11). Nous notons l'apparition d'un premier pic (des plus proches voisins) suivi d'une oscillation autour de la valeur 1.

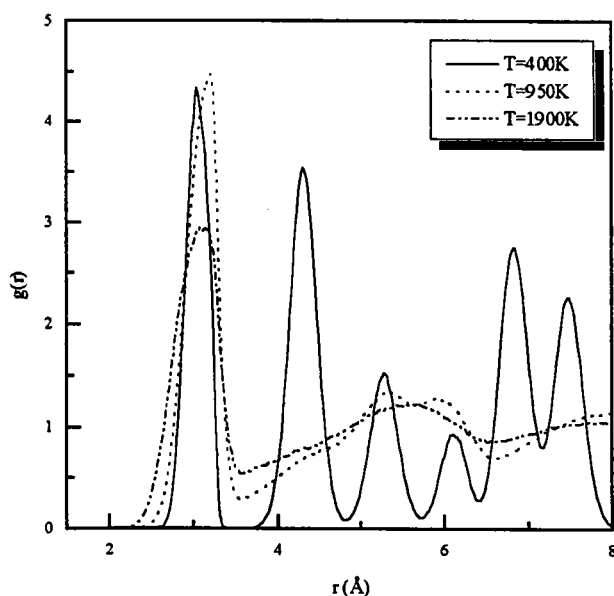


Figure III.11 : La fonction de distribution des paires de AgI (rocksalt) à $p = 20$ kbar.

Nous remarquons aussi que l'amplitude du premier pic diminue lorsque la température varie de 400 à 1900 K. L'augmentation du nombre de coordination correspondant de 6 à 8 s'explique par le fait que la population des ions Ag^+ devient plus importante à température élevée. Cependant on ne peut pas confirmer que la structure est celle d'un cubique centré (c.c) car on est limité avec une simulation dans un ensemble (NVT) de prédire avec exactitude la structure vers laquelle transite le matériau.

Conclusion

En utilisant un simple potentiel à trois corps couplé à la méthode de dynamique moléculaire, nous avons obtenu de bons résultats pour les propriétés structurales des halogénures de cuivre et d'argent dans leurs structures zinc-blende (phase γ).

Ce modèle a pu aussi reproduire avec exactitude les phases à hautes pressions à savoir la phase rocksalt pour CuCl, CuBr et AgI et la phase tétragonale pour CuI.

En ce qui concerne les structures intermédiaires, seule la structure SC16 a bien été reproduite dans le cas de CuCl et de CuBr.

En se basant sur ce modèle de potentiel, nous avons pu, en outre, calculé le coefficient de diffusion qui était sous-estimé pour α -CuI avec les modèles à deux corps. En effet, nos résultats avec le potentiel de Tersoff reproduisent mieux les résultats expérimentaux.

En outre, le modèle de Tersoff a bien décrit le comportement superionique de AgI dans sa structure rocksalt lorsque la température varie de 900 à 1600 K. Ce comportement a bien été récemment observé expérimentalement [21] et confirmé théoriquement [46].

Enfin, à partir de ces résultats, nous avons prédit l'apparition de ce même comportement superionique pour CuCl et CuBr lorsqu'ils se trouvent dans leurs phases rocksalt (700 - 800K).

Pour CuI, nous avons également pu prédire la présence d'un désordre cationique sous pressions lorsque CuI se trouve dans sa phase tétragonale (710-873 K).

Références

- [1] M. Cardona, Phys. Stat. Solidi (b) **81**, 9-47 (1963).
- [2] S. F. Lin, W. E. Spicer, Phys. Rev. B **14**, 4551 (1976).
- [3] J. B. Boyce and B. A. Huberman, Phys. Rep. **51**, 189 (1979).
- [4] D. Fröhlich, E. Mohler, and P. Wiesner, Phys. Rev. Lett. **26**, 554 (1971).
- [5] Y. Masumoto, T. Kawamura, and K. Era, Appl. Phys. Lett. **62**, 225 (1993).
- [6] K. Song, J. Phys. Chem. Solids **28**, 2003 (1967).
- [7] M. A. Khan, J. Phys. Chem. Solids **31**, 2309 (1970).
- [8] E. Calabresse, and W. B. Fowler, Phys. Stat. Sol. (b) **56**, 621 (1973).
- [9] A. Goldman, J. Tedja, N. J. Shyevchic and M. Cardona, Phys. Rev. B **10**, 4388 (1974).
- [10] A. Goldman, Phys. Stat. Sol (b) **81**, 9 (1977).
- [11] A. Zunger, M. L. Cohen, Phys. Rev. B **20**, 1189 (1979).
- [12] L. Kleinman and Medinck, Phys. Rev. B **20**, 248 (1979).
- [13] A. B. Kinz and R. S. Weidman, J. Phys. C **12**, L371 (1979).
- [14] A. Zaoui, M. Ferhat, M. Certier, M. Soltani, and B. Khelifa, Phys. Stat. Sol (b) **192**, 101 (1995).
- [15] M. Ferhat, A. Zaoui, M. Certier, and B. Khelifa, Phys. Lett. A **216**, 187 (1996).
- [16] M. Ferhat, A. Zaoui, M. Certier, J. P. Duffour, and B. Khelifa, Mat. Sci. And Eng. B **39**, 95 (1996).
- [17] A. Zaoui, M. Ferhat, M. Certier, H. Aourag, and B. Khelifa, Phys. Lett. A **228**, 378 (1997).
- [18] A. Laref, W. Sekkal, A. Zaoui, H. Aourag, and M. Certier, J. Appl. Phys. (1999) in press.
- [19] S. Hull, and D. A. Keen, Phys. Rev. B **50**, 5868 (1994).
- [20] S. Hull, and D. A. Keen, J. Phys : Condens. Matter **8**, 6191 (1996).
- [21] D. A. Keen, S. Hull, W. Hayes, and N. J. G. Gardner, Phys. Rev Lett. **77**, 4914 (1996).
- [22] J. X. M. Zheng-Johansson, I. Ebbsjö, and R. L. McGreevy, Solid State Ionics **82**, 115 (1995).
- [23] W. Sekkal, H. Aourag, and M. Certier, J. Phys. Chem. Solids **59**, 1293 (1998).
- [24] W. Sekkal, A. Zaoui, A. Laref, M. Certier, and H. Aourag, J. Phys : Condens. Matter (1999) soumise.

- [25] W. Sekkal, A. Laref, A. Zaoui, H. Aourag, and M. Certier, *Solid State Commun.* **112**, 49(1999).
- [26] F. Birch, *J. Geophys. Res.* **83**, 1257 (1978).
- [27] H. C. Hsueh, J. R. Maclean, G. Y. Guo, M. H. Lee, S. J. Clark, G. J. Ackland, and J. Grain, *Phys. Rev. B* **51**, 12216 (1995).
- [28] R. C. Hanson, J. R. Hallberg, and C. Schwab, *Appl. Phys. Lett.* **21**, 490 (1972).
- [29] W. A. Harrison, *Electronic structure and the properties of solids, The physics of the chemical bond*, Freeman, San Fransisco, CA, 1989), 176.
- [30] G. Kanelis, W. Kress and H. Bilz, *Phys. Rev. B* **33**, 8724 (1986).
- [31] M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* **47**, 2493 (1993).
- [32] L. Merril, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **6**, 1230 (1977).
- [33] M. Hoffmann, S. Hull, and D. A. Keen, *Phys. Rev. B* **51**, 12022 (1995).
- [34] W. Klement, Jr. And A. Jarayaman, *Prog. Solid State Chem.* **3**, 289 (1966).
- [35] J. C. Phillips, *Bonds and Bands in Semiconductors*, Academic Press, New York 1973.
- [36] D. A. Keen, S. Hull, *J. Phys : Condens. Matter* **5**, 23 (1993).
- [37] Landolt-Böenstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, vol. **17**, 1986.
- [38] S. G. Shen, *J. Phys : Condens. Matter* **6**, 8733 (1994).
- [39] G. H. Shaw, *J. Geophys. Res.* **83**, 3519 (1978).
- [40] S. Ves, D. Gl^ˆotzel, M. Cardona, H. Overhof, *Phys. Rev. B* **24**, 3073 (1981).
- [41] J. X. M. Zheng-Johansson, K. Sköld, and J.-E. Jorgensen, *Solid State Ionics* **70/71**, 522 (1994).
- [42] J. Trullàs, A. Giró, R. Fontanet, and M. Silbert, *Phys. Rev. B* **50**, 16279 (1994).
- [43] J. X. M. Zheng-Johansson, and R. L. McGreevy, *Solid State Ionics* **83**, 35 (1996).
- [44] R. Dejus, K. Sköld, and B. Granéli, *Solid State Ion* **1**, 327 (1980).
- [45] J. X. M. Zheng-Johansson, K. Sköld, and J.-E. Jorgensen, *Solid State Ionics* **50**, 247 (1992).
- [46] J. L. Tallon, *Phys. Rev. B* **38**, 9069 (1988).

Chapitre 2

Etude structurale des alliages :

$CuCl_xBr_{1-x}$, $CuBr_xI_{1-x}$, $Cu_xAg_{1-x}I$.

Introduction

Bien qu'il existe de nombreuses études expérimentales et théoriques consacrées aux propriétés structurales, électroniques et optiques des composés I-VII, la bibliographie relative à leurs alliages reste pauvre.

Récemment, on a observé par diffraction X que les alliages $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$, $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$ et $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{I}$ formaient des solutions solides stables cristallisant dans la structure zinc-blende et que leurs paramètres de maille variaient linéairement avec la concentration x [1-3].

Par ailleurs, les propriétés électroniques (structures de bandes, densité d'états) et optiques (variation du gap en fonction de la concentration x et indice de réfraction) de ces alliages ont été calculées en utilisant la méthode des liaisons fortes [4-6].

En conséquence, l'absence de données sur les propriétés élastiques et thermodynamiques de ces alliages nous a incité à les calculer par deux méthodes de simulation (dynamique moléculaire et Monte Carlo).

Avec le modèle de Tersoff couplé à la méthode de Monte Carlo, nous avons calculé l'énergie libre de formation des alliages $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$, $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$ et $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{I}$ à différentes concentrations ($x = 0.25, 0.5$, et 0.75).

Avec la méthode de dynamique moléculaire, nous avons calculé les propriétés élastiques et thermodynamiques (module de compressibilité B , constantes élastiques C_{11} et C_{12} , coefficient de dilatation thermique linéaire α_l , chaleur spécifique à volume constant C_v , coefficient de Grüneisen γ , température de Debye θ_D et de fusion T_f).

Un intérêt spécial a été porté au calcul du paramètre de désordre de ces alliages.

I. Résultats

I.1. Etude de la stabilité des alliages

Les figures I.1 (a,b,c) montrent la variation de l'énergie interne et de l'énergie libre en fonction de la concentration x pour $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$, $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$ et $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{I}$. Il apparaît clairement que l'énergie libre du mélange est négative pour des concentrations allant de 0 à 1. Par conséquent, $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$, $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$ et $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{I}$ sont des solutions solides stables.

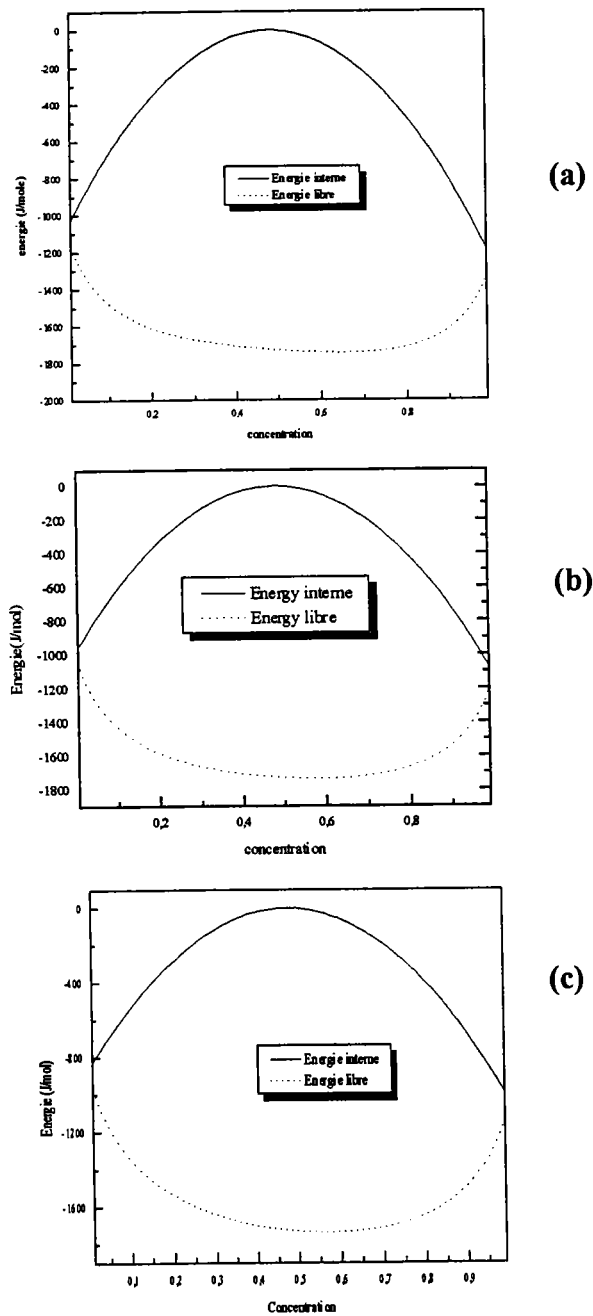


Figure I.1 : La variation de l'énergie en fonction de la concentration pour $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ (a), $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$ (b) et $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{I}$ (c).

I.2. Etude structurale des alliages

Afin d'examiner la structure de chaque alliage à $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 , nous avons calculé la fonction de distribution des paires pour $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$, $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$ et $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{I}$ (figures I. 2 (a,b,c), I.3 (a,b,c) et I.4 (a,b,c)).

A partir de ces fonctions, nous avons relevé la position des quatre premiers pics ainsi que le nombre des proches voisins (les tableaux I.1, I.2 et I.3). Les résultats obtenus sont en bon accord avec les valeurs expérimentales d' Endo et al. [1,2,3]. Nous confirmons ainsi que ces trois alliages ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) cristallisent bien dans la structure zinc-blende.

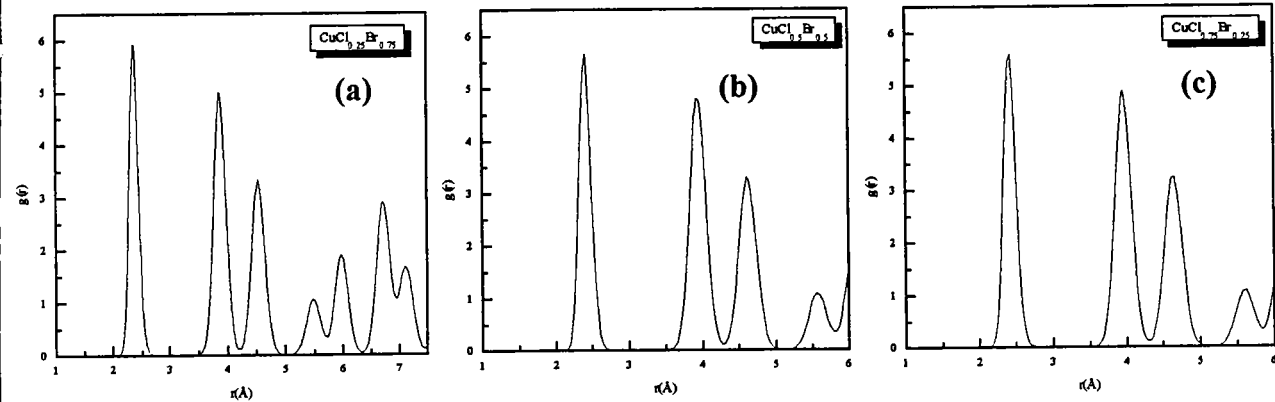


Figure I.2 : La fonction de distribution des paires de $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$.

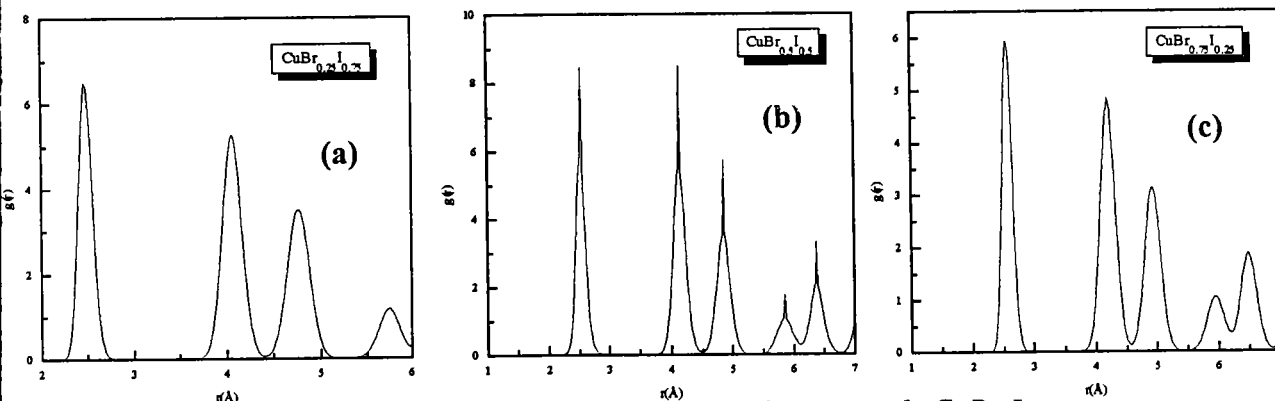


Figure I.3 : La fonction de distribution des paires de $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$.

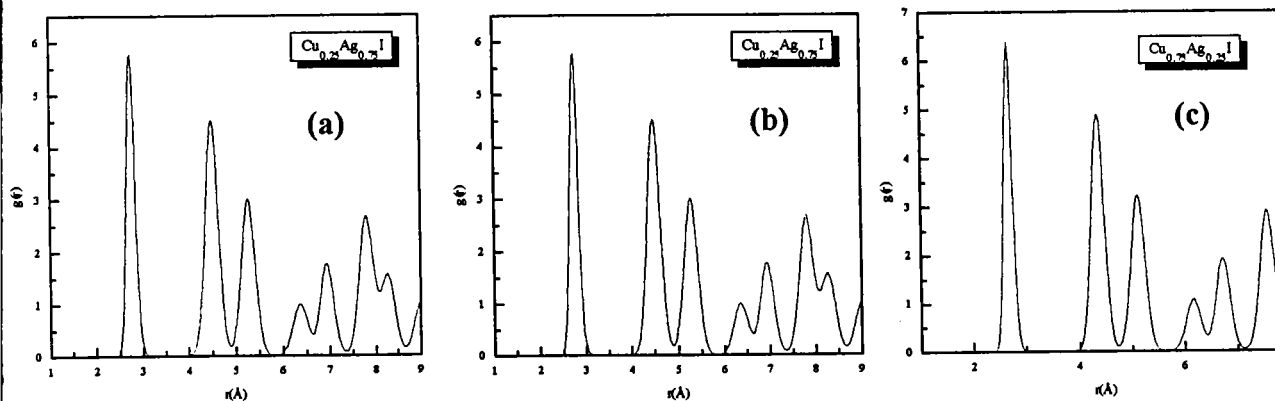


Figure I.4 : La fonction de distribution des paires de $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{I}$.

	CuCl _{0.25} Br _{0.75}		CuCl _{0.5} Br _{0.5}		CuCl _{0.75} Br _{0.25}		Nombre paires	de
Pic	Distance (Å)		Distance (Å)		Distance (Å)			
1 ^{er}	2.373 ^a	2.381 ^b	2.413 ^a	2.405 ^b	2.425 ^a	2.431 ^b	3.97 ^a	
2 ^{ème}	3.873 ^a	3.888 ^b	3.955 ^a	3.927 ^b	3.958 ^a	3.970 ^b	12.00 ^a	
3 ^{ème}	4.549 ^a	4.559 ^b	4.609 ^a	4.606 ^b	4.649 ^a	4.655 ^b	12.00 ^a	
4 ^{ème}	5.488 ^a	5.499 ^b	5.564 ^a	5.555 ^b	5.626 ^a	5.615 ^b	6.02 ^a	

a : nos résultats

b : calculé à partir des résultats expérimentaux (ref [1])

Tableau I.1 : Les positions des pics et le nombre de paires de CuCl_xBr_{1-x}.

	CuBr _{0.25} I _{0.75}	CuBr _{0.5} I _{0.5}	CuBr _{0.75} I _{0.25}		
Pic	Distance (Å)	Distance (Å)	Distance (Å)	Nombre paires	de
1 ^{er}	2.471 ^a , 2.494 ^b	2.533 ^a , 2.539 ^b	2.558 ^a , 2.582 ^b	3.97 ^a	
2 ^{ème}	4.061 ^a , 4.073 ^b	4.134 ^a , 4.147 ^b	4.203 ^a , 4.216 ^b	11.95 ^a	
3 ^{ème}	4.787 ^a , 4.776 ^b	4.856 ^a , 4.863 ^b	4.937 ^a , 4.944 ^b	11.95 ^a	
4 ^{ème}	5.772 ^a , 5.761 ^b	5.859 ^a , 5.865 ^b	5.974 ^a , 5.963 ^b	5.94 ^a	

a : nos résultats

b : calculé à partir des résultats expérimentaux (ref [2])

Tableau I.2 : Les positions des pics et le nombre de paires de CuBr_xI_{1-x}.

	Cu _{0.25} Ag _{0.75} I	Cu _{0.5} Ag _{0.5} I	Cu _{0.75} Ag _{0.25} I		
Pic	Distance (Å)	Distance (Å)	Distance (Å)	Nombre paires	de
1 ^{er}	2.756 ^a , 2.762 ^b	2.721 ^a , 2.727 ^b	2.653 ^a , 2.678 ^b	3.97 ^a	
2 ^{ème}	4.517 ^a , 4.511 ^b	4.441 ^a , 4.454 ^b	4.360 ^a , 4.373 ^b	11.97 ^a	
3 ^{ème}	5.282 ^a , 5.290 ^b	5.216 ^a , 5.223 ^b	5.121 ^a , 5.128 ^b	11.92 ^a	
4 ^{ème}	6.373 ^a , 6.380 ^b	6.312 ^a , 6.300 ^b	6.178 ^a , 6.185 ^b	5.93 ^a	

a : nos résultats

b : calculé à partir des résultats expérimentaux (ref [3])

Tableau I.3 : Les positions des pics et le nombre de paires de Cu_xAg_{1-x}I.

Les résultats relatifs au module de compressibilité, à sa dérivée et au paramètre de maille à l'équilibre de ces alliages sont présentés dans les tableaux I.4, I.5, et I.6. Nos résultats (la variation de la pression avec le paramètre de maille) sont ajustés à l'aide de l'équation d'état de Birch [10], avec une différence de l'ordre de 0.08-0.2% pour le paramètre de maille. Pour le module de compressibilité, nos résultats sont comparés aux valeurs obtenues à partir de la relation de Cohen [11] :

$$B = 5.5d^3$$

où d (Å) est la longueur de liaison et B (Mbar) le module de compressibilité.

Les constantes élastiques sont calculées en utilisant la méthode détaillée dans la référence [17] et sont données dans les tableaux I.4, I.5 et I.6.

	CuCl	CuCl _{0.25} Br _{0.75}	CuCl _{0.5} Br _{0.5}	CuCl _{0.75} Br _{0.25}	CuBr
a(Å)	5.47 ^a	5.612 ^c ,5.615 ^d	5.560 ^c ,5.555 ^d	5.514 ^c ,5.499 ^d	5.68 ^a
B(Mbar)	0.403 ^a	0.385 ^c ,0.389 ^e	0.374 ^c ,0.370 ^e	0.367 ^c ,0.365 ^e	0.348 ^a
B'	11.25 ^a	9.38 ^c	6.11 ^c	11.97 ^c	10.35 ^a
C ₁₁ (Mbar)	0.484 ^c , 0.470 ^f	0.456 ^c	0.448 ^c	0.451 ^c	0.415 ^a , 0.435 ^f
C ₁₂ (Mbar)	0.362 ^c , 0.362 ^f	0.349 ^c	0.337 ^c	0.325 ^c	0.314 ^a ,0.349 ^f

a :[12], b :[13], c :[6], d : [1], e : à partir de l'équation de Cohen, f :[13]

Tableau I.4 : Les propriétés structurales de CuCl_xBr_{1-x}.

	CuBr	CuBr _{0.25} I _{0.75}	CuBr _{0.5} I _{0.5}	CuBr _{0.75} I _{0.25}	CuI
a(Å)	5.68 ^a	5.969 ^c ,5.963 ^d	5.878 ^c ,5.865 ^d	5.790 ^c ,5.761 ^d	6.062 ^f
B(Mbar)	0.348 ^a ,0.360 ^e	0.365 ^c ,0.320 ^e	0.362 ^c ,0.330 ^e	0.340 ^c ,0.35 ^e	0.352 ^f ,0.300 ^e
B'	10.35 ^a	13.83 ^c	15.56 ^c	16.73 ^c	3.22 ^f
C ₁₁ (Mbar)	0.415 ^a , 0.435 ^f	0.412 ^c	0.420 ^c	0.430 ^c	0.413 ^f
C ₁₂ (Mbar)	0.314 ^a , 0.349 ^f	0.333 ^c	0.330 ^c	0.325 ^c	0.321 ^f

a :[12], b :[13], c : [7], d : [2], e : à partir de l'équation de Cohen, f :[14].

Tableau I.5 : Les propriétés structurales du CuBr_xI_{1-x}.

	CuI	Cu _{0.25} Ag _{0.27} I	Cu _{0.5} Ag _{0.5} I	Cu _{0.75} Ag _{0.25} I	AgI
a(Å)	6.062 ^a	6.39 ^c ,6.38 ^d	6.31 ^c ,6.30 ^d	6.19 ^c ,6.185 ^d	6.485 ^f
B(Mbar)	0.352 ^a	0.203 ^c ,0.260 ^e	0.23 ^c ,0.27 ^e	0.27 ^c ,0.28 ^e	0.192 ^f
B'	3.22 ^a	3.32 ^c	3.12 ^c	2.85 ^c	2.35 ^f
C ₁₁ (Mbar)	0.413 ^a ,0.451 ^b	0.24 ^c	0.20 ^c	0.20 ^c	0.20 ^c ,0.29 ^b
C ₁₂ (Mbar)	0.321 ^a ,0.307 ^b	0.184 ^c	0.27 ^c	0.126 ^c	0.186 ^c ,0.19 ^b

a :[14], b :[13], c : [8], d : [3], e : à partir de l'équation de Cohen, f :[16].

Tableau I.6 : Les propriétés structurales de Cu_xAg_{1-x}I

La variation de B en fonction de la concentration x est quadratique (figures I.5 et I.6) et donnée par les relations suivantes :

pour le $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$

$$B \text{ (Mbar)} = 0.3592 + 0.0584 * x - 0.1110 * x^2$$

pour le $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{I}$

$$B \text{ (Mbar)} = 0.19 + 0.04 * x + 0.08 * x^2$$

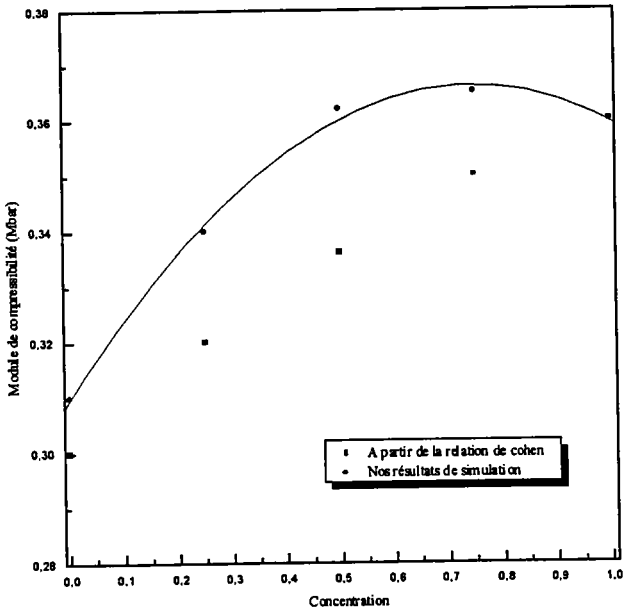


Figure I.5 : La variation du module de compressibilité en fonction de la concentration x de $\text{Cu}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}$.

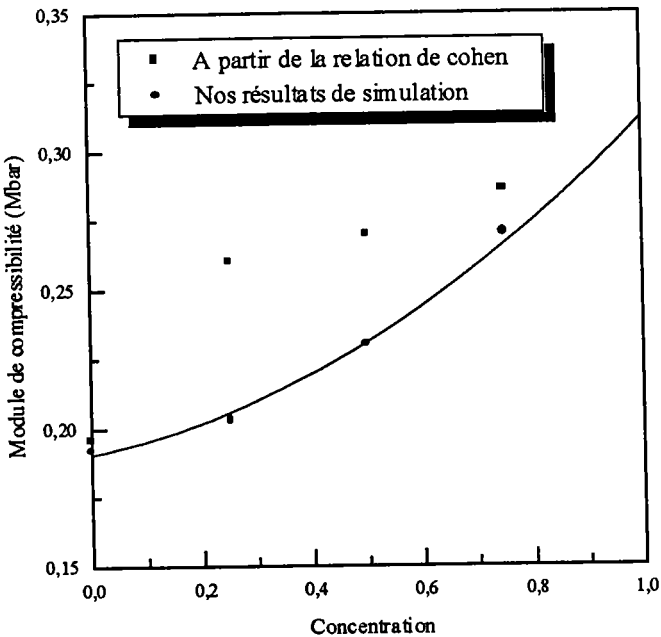


Figure I.6 : La variation du module de compressibilité en fonction de la concentration x de $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{I}$.

La variation semble plus proche d'une loi linéaire que quadratique pour le $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$, (figure I.7) et est donnée par la relation suivante :

$$B(\text{Mbar}) = 0.3486 + 0.0544 * x$$

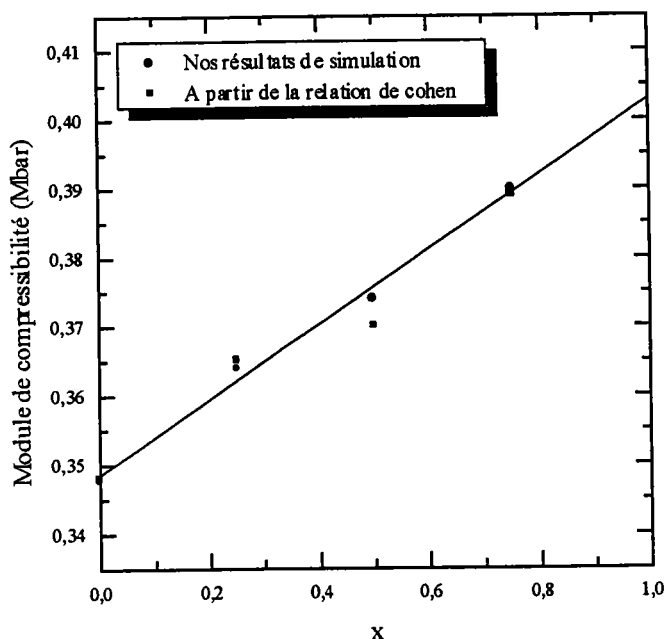


Figure I.7 : La variation du module de compressibilité en fonction de la concentration x de $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$

Le terme quadratique représente le paramètre de désordre « le bowing » qui peut être dû soit à un désordre chimique (désordre compositionnel dans le site anionique) ou bien structural (déformation du volume).

Selon Van Vechten et Bergstresser [18], la contribution du désordre est due à la différence d'électronégativité entre les atomes et joue un rôle important dans la détermination du paramètre de désordre.

Cette différence est variable pour les trois alliages. Dans le cas de $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$, elle est de 0.38 entre des atomes Br et I [5]. Elle est seulement de 0.22 dans l'alliage $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{I}$ entre les atomes Cu et Ag. Elle devient négligeable pour $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ avec une différence entre les atomes Cl et Br de l'ordre de 0.09.

Ainsi, nos résultats montrent que le paramètre de désordre « le bowing » est plus important pour $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$ (0.11) que pour $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{I}$ (0.08).

En outre, nous notons que les désaccords de maille sont de 3.8% pour CuCl-CuBr ; de 6.72% pour CuBr-CuI et de 6.90% pour CuI-AgI.

Ces valeurs révèlent la possibilité de former des alliages stables sans qu'il y ait apparition d'un désordre structural. Nos résultats de simulation de la variation du paramètre de maille pour $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$, $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$ et $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{I}$ est bien linéaire et suit ainsi la loi de Végard (figures I.8 (a,b,c)), ce qui confirme bien la formation de ces alliages. Ces résultats sont aussi retrouvés expérimentalement par les méthodes de diffraction par rayons X [1,2,3].

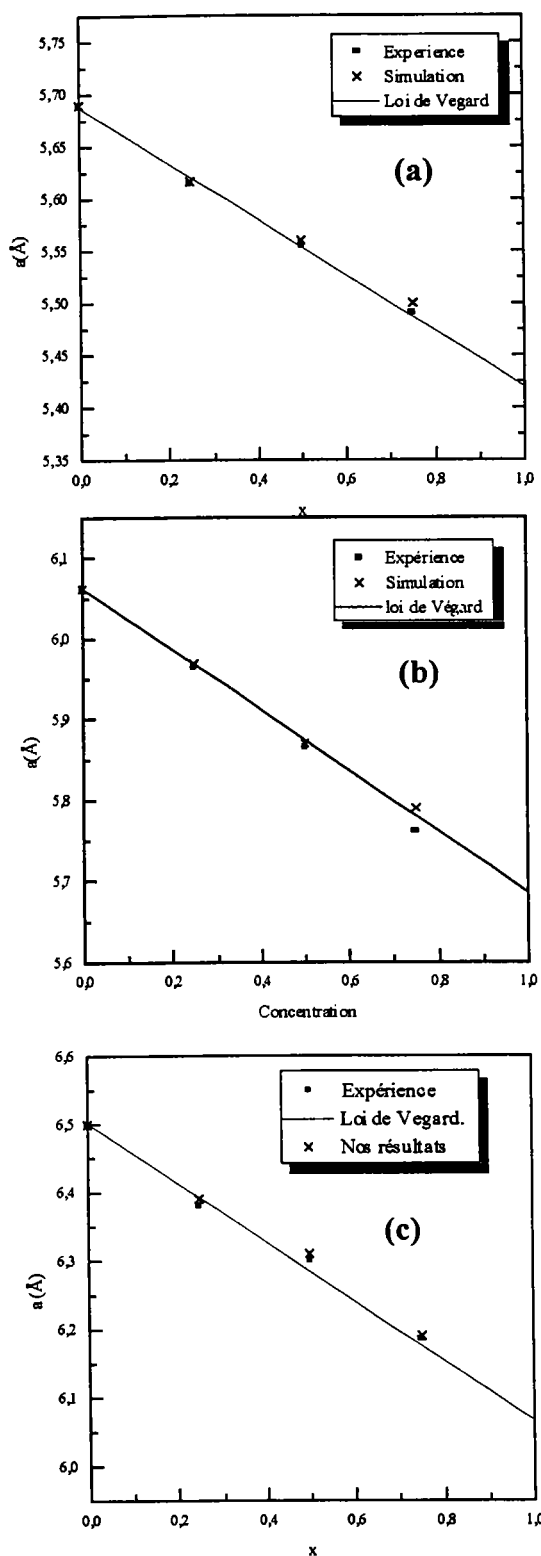


Figure 1.8 : La variation du paramètre de maille en fonction de la concentration des alliages : $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ (a), $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$ (b), et $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{I}$ (c).

I. 3. Etude thermodynamique

Nous avons calculé le coefficient de dilatation thermique linéaire α_l , la chaleur spécifique à volume constant C_v , le coefficient de Grüneisen γ , la température de Debye et la température de fusion. Nos résultats sont prédictifs et représentés dans les tableaux I.7, I.8, et I.9 pour les trois alliages $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$, $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$ et $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{I}$.

	CuCl	CuCl _{0.25} Br _{0.75}	CuCl _{0.5} Br _{0.5}	CuCl _{0.75} Br _{0.25}	CuBr
C_v (k _B)		3.2 ^a	3.2 ^a	3.2 ^a	3.00 ^c
γ		1.3 ^a	1.25 ^a	0.95 ^a	0.93 ^c
$\alpha_l(10^{-5}\text{K}^{-1})$	1.61 ^b	2.034 ^a	2.032 ^a	1.993 ^a	0.82 ^c , 1.38 ^b
$\theta_D(\text{K})$	173 ^a	178 ^a	178 ^a	178 ^a	175 ^c
$T_f(\text{K})$	798 ^a	796 ^a	801 ^a	807 ^a	797 ^c

a : [6], b : [13], c : [13]

Tableau I.7 : Les propriétés thermodynamiques de $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$.

	CuBr	CuBr _{0.25} I _{0.75}	CuBr _{0.5} I _{0.5}	CuBr _{0.75} I _{0.25}	CuI
C_v (k _B)		3.2 ^c	3.2 ^c	3.2 ^c	3.00 ^d
γ		1.3 ^c	1.25 ^c	0.95 ^c	0.93 ^d
$\alpha_l(10^{-5}\text{K}^{-1})$	1.61 ^b	2.034 ^c	2.032 ^c	1.993 ^c	0.82 ^d , 1.38 ^b
$\theta_D(\text{K})$	173 ^a	178 ^c	178 ^c	178 ^c	175 ^d
$T_f(\text{K})$	798 ^a	796 ^c	801 ^c	807 ^c	797 ^d

a : [12], b : [13], c : [7], d : [14].

Tableau I.8 : Les propriétés thermodynamiques du $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$.

	CuI	Cu _{0.25} Ag _{0.25} I	Cu _{0.5} Ag _{0.5} I	Cu _{0.75} Ag _{0.25} I	AgI
C_v (k _B)	3.00 ^a	3.19 ^c	3.20 ^c	3.21 ^c	2.93 ^c
γ	0.93 ^a	0.93 ^c	1.09 ^c	1.06 ^c	0.82 ^c
$\alpha_l(10^{-5}\text{K}^{-1})$	0.82 ^a	2.07 ^c	2.27 ^c	2.14 ^c	1.69 ^c
$\theta_D(\text{K})$	175 ^a , 168 ^b	111 ^c	121 ^c	131 ^c	106 ^c , 114 ^b
$T_f(\text{K})$	797 ^a , 875 ^b	694 ^c	674 ^c	671 ^c	971 ^c , 831 ^b

a : [14], b : [13], c : [8], d : [3].

Tableau I.9 : Les propriétés thermodynamiques de $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{I}$

Références

- [1] K. Endo, K. Yamamoto, and K. Deguchi, *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 357 (1993).
- [2] K. Endo, K. Yamamoto, and K. Deguchi, *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 15 (1993).
- [3] K. Endo, and T. Fujito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 1860 (1990).
- [4] A. Goldmann, *Phys. Stat. Sol (b)* **81**, 9 (1977).
- [5] B. Bouhafs, H. Heireche, W. Sekkal, H. Aourag, M. Ferhat and M. Certier, *Phys. Stat. Sol (b)* **209**, 339 (1998).
- [6] B. Bouhafs, M. Ferhat, M. Certier, H. Aourag, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 759 (1998).
- [7] W. Sekkal, A. Laref, A. Zaoui, H. Aourag, and M. Certier, *Molecular Simulation* (1999) in press.
- [8] W. Sekkal, A. Zaoui, A. Laref, H. Aourag, and M. Certier, *Journal of Materials Science : Materials in Electronics* (1999) soumise.
- [9] W. Sekkal, A. Zaoui, A. Laref, H. Aourag, and M. Certier, *Superlattices and Microstructures* (1999) in press.
- [10] F. J. Birch, *J. Geophys. Res.* **83**, 1257 (1978).
- [11] M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **32**, 7988 (1985).
- [12] W. Sekkal, H. Aourag, and M. Certier, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 1293 (1998).
- [13] O. Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, vol 22, Springer-Verlag Berlin, 1986.
- [14] W. Sekkal, A. Zaoui, A. Laref, H. Aourag, and M. Certier, *J. Phys. Condensed Matter* (1999) soumise.
- [15] M. Hoffmann, S. Hull, and D. A. Keen, *Phys. Rev. B* **51**, 12022 (1995).
- [16] W. Sekkal, A. Laref, A. Zaoui, H. Aourag, and M. Certier, *Solid State Commun.* **112**, 49(1999).
- [17] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, and B. M. Klein, *Phys. Rev. B* **41**, 10311 (1990).
- [18] J. A. Van Vechten and J. K. Bergstresser, *Phys. Rev. B* **1**, 3351 (1970).

Conclusion générale

Conclusion

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés des matériaux à base de carbone et de cuivre. La fiabilité des résultats obtenus montrent que les méthodes de simulation utilisées, à savoir la méthode de dynamique moléculaire et celle de la Monte Carlo, sont des outils efficaces pour la compréhension, le calcul et la prédiction des différentes propriétés de ces matériaux.

Les calculs présentés tout au long de cette thèse sont traités pour la première fois avec un modèle de potentiel à deux corps pour les C_{60} , C_{70} , et C-clathrates et à trois corps (potentiel de Tersoff) pour les semiconducteurs à liaisons tétraédriques. Il est important de noter la propriété de transférabilité du modèle de Tersoff d'une structure vers une autre et son efficacité pour simuler les propriétés des matériaux possédant une hybridation de type p-d et à caractère ionique prononcé tels que les halogénures de cuivre. En outre, il a aussi donné de bons résultats pour les matériaux à base de carbone où les états p sont absents.

Les études sur les fullerites basées sur l'approximation de la molécule rigide ont montré que le C_{70} est moins compressible que le C_{60} et que cette nouvelle phase de carbone à l'état solide est moins rigide que le carbone diamant. Nous avons aussi trouvé une corrélation entre les constantes élastiques et la température de Debye pour ces matériaux. Par ailleurs, les calculs de Monte Carlo ont révélé la possibilité de formation du composé $C_{60}C_{70}$ à de hautes températures lorsque le C_{60} et C_{70} se trouvent dans la même structure c.f.c.

L'étude entreprise pour les C-clathrates est une initiation à la compréhension des différentes propriétés des supraréseaux. En se basant sur des calculs de dynamique moléculaire, nous avons montré que ces phases dilatées du carbone (C_{34} et C_{46}) sont plus stables que celle des C_{60} et C_{70} . On a pu également prévoir les pressions de transition des carbone C au carbone C_{34} et C_{46} et du carbone C_{34} au carbone C_{46} . Différentes propriétés thermodynamiques sont aussi calculées afin d'enrichir la bibliographie de ces nouveaux matériaux.

En ce qui concerne GeC, les calculs ont montré que ce matériau est moins stable que SiC dans sa phase cubique. Toutefois il présente des propriétés élastiques intéressantes. Par ailleurs, nous avons aussi amélioré le calcul des constantes élastiques du SiC en utilisant le modèle de Tersoff.

Dans le cas de C-BN, nous avons d'abord simulé le comportement du BN sous l'effet de la température et de la pression. Il est important de remarquer, en particulier, que le coefficient de dilatation obtenu pour BN est plus petit que celui trouvé pour d'autres semiconducteurs tels que AlN, BP, GaP, Si et Ge. Seul le diamant possède une plus petite valeur.

Il est aussi important de noter que la densité du matériau a un effet considérable sur l'état de BN à températures élevées. En effet, le nombre de coordination calculé à partir de la fonction de distribution de paires décroît lorsque la densité du matériau diminue. Cette tendance a été également trouvée dans le cas du diamant dans sa phase liquide.

Les résultats de simulation par la Monte Carlo ont montré que l'alliage $C_x(BN)_{1-x}$ est stable et que sa rigidité a tendance à se rapprocher de celle de BN plutôt que de celle du carbone.

Nous avons étendu notre étude aux matériaux ioniques et avec un bon ajustement des paramètres de Tersoff, nous avons simulé avec exactitude les propriétés structurales des halogénures cuivreux, CuCl , CuBr , CuI , et même de AgI dans les conditions normales de température et de pression. De plus, nous avons examiné la stabilité des structures à hautes pressions (la structure rocksalt dans le cas de CuCl , CuBr , et AgI et structure tétragonale dans le cas de CuI) ainsi que de leurs structures intermédiaires.

La puissance du modèle de Tersoff à trois corps apparaît dans le calcul du coefficient de diffusion. En effet, nous avons pu améliorer les résultats du calcul de ce dernier obtenu auparavant par les modèles à deux corps.

Les résultats de simulation par la dynamique moléculaire ont révélé aussi le comportement superionique des composés CuCl , CuBr et AgI lorsqu'ils se trouvent dans la structure rocksalt et de CuI dans sa phase tétragonale, sous l'effet de hautes températures. Ce résultat a été récemment observé expérimentalement dans le cas de AgI .

Enfin, notre étude a été élargie aux alliages $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$, $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$ et $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{I}$ pour des concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 . Les résultats obtenus montrent que ces alliages sont des solutions solides stables et dont nous avons calculé les constantes élastiques, les températures de Debye et de fusion, le coefficient de dilatation thermique, la chaleur spécifique à volume constant et le coefficient de Grüneisen. Nous avons aussi trouvé que le paramètre de désordre de $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$ était plus important que celui de $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{I}$, alors que celui de $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$, était négligeable.