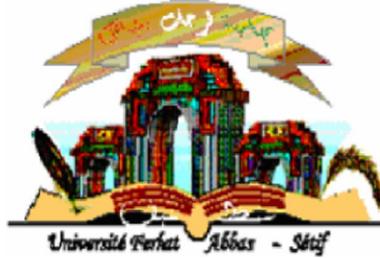


République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université Ferhat Abbas de Sétif 1



THÈSE

Présentée à la faculté des sciences
Département de Physique
Pour l'obtention du diplôme de
Doctorat ès Science

Option : Physique du solide
Par

REFFAS Mounir

THÈME

**Étude des propriétés physiques de quelques matériaux
cristallins par la méthode PP-PW**

Soutenue publiquement le 11/ 02/2017 devant le jury composé de:

Dr M. BOUDISSA	Pr, Université de Sétif 1	Président
Dr A. BOUHEMADOU	Pr, Université de Sétif 1	Rapporteur
Dr H. BAAZIZ	Pr, Université de M'sila	Examineur
Dr F. SAAD SAOUD	Pr, Université de B.B.A	Examineur

Remerciements

Je remercie avant tout ALLAH le tout puissant qui m'a offert la volonté, la patience et la santé, me permettant de mener à terme ce présent travail.

Je souhaiterais dans un premier temps exprimer mes remerciements les plus profonds envers mon Directeur de thèse, le professeur Abdelmadjid BOUHEMADOU, pour ses conseils avisés tant sur le traitement de mon sujet de thèse que sur les côtés scientifiques et humains. La rigueur qui a guidé son encadrement ainsi que les longs moments passés à corriger et discuter les projets de publications et surtout ce manuscrit de thèse ont été vraiment appréciés. Je souhaite exprimer mes meilleurs vœux pour lui et toute sa famille.

Je remercie vivement monsieur Mokhtar BOUDISSA, professeur de l'université de Sétif 1 d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse. Merci à monsieur Hakim BAAZIZ, professeur de l'université de M'sila et à M^{me} Fatima SAAD SAOUD, professeur de l'université de B.B.A d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mes parents qui m'ont certainement donné le goût de la connaissance, à mes frères et mes sœurs ainsi qu'à tous les membres du laboratoire ENMC et l'unité de recherche URMES à l'université de Sétif 1, mes amis les plus proches d'avoir m'aider chacun à sa manière : Khelifa HADDADI, Mebarek BOUKELKOUL, Youcef MEDKOUR, Amer SAOUDI, Djellal CHERRAD, Fahima ARAB, Djamel ALLALI et Fares ZERARGA.

Ma dernière pensée va à ma femme, Selma, qui a su me supporter et me soutenir, à mes enfants, Anès et Mouadh et ma fille Rokaya, aux quels je dédie cette thèse de doctorat.

TABLE DES MATIÈRES

Chapitre 1 : Introduction générale

1.1. Introduction	1
1.2. Matériaux à étudier.....	2
1.2.1. Les oxydes spinelles SnX_2O_4 (X : Mg et Zn).....	2
1.2.2. Les intermétalliques XCu_2Si_2 (X : Ca et Sr)	4
1.3. Objectifs de ce travail.....	5
1.4. Plan de la thèse	5
Références bibliographiques	6

Partie I : Cadre théorique

Chapitre 2 : Formalisme de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode du pseudopotentiel-ondes planes (PP-PW)

2.1. Hamiltonien d'un système physique	8
2.2. Approximation de Born Oppenheimer	9
2.3.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité de Hohenberg-Kohn	12
2.3.2. Approche de Kohn-Sham.....	16
2.3.3. Approximations de l'échange-corrélation dans la DFT	19
2.3.3.1. Approximation de la densité locale (LDA)	19
2.3.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	22
2.4. Méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham.....	25
2.4.1. Cycle autocohérent de résolution des équations de Kohn-Sham	27
2.4.2. L'approche d'ondes planes	28
2.4.2.1. Symétrie cristalline et théorème de Bloch.....	28
2.4.2.1.1. Symétrie cristalline.....	28
2.4.2.1.2. Théorème de Bloch	29
2.4.3. L'approche des pseudopotentiels (PP).....	33
2.4.3.1. Concept des pseudopotentiels	33
2.4.3.2. Théorie des pseudopotentiels	34
2.4.3.3. Pseudopotentiel à norme conservée	36
2.4.3.4. Construction et génération d'un pseudopotentiel ab-initio	37

2.4.3.5. Pseudopotentiels ultra doux (US-PP).....	39
2.5. Détails de calculs.....	45
2.5.1. Description du Code de calcul	45
2.5.2. Technique SCF de minimisation électronique dans CASTEP.....	45
2.5.3. L'optimisation de la géométrie d'équilibre	46
2.5.4. Structure de bandes et densité d'états.....	47
2.5.5. Calcul des charges	48
2.5.6. Calcul des paramètres optiques.....	49
2.5.7. Méthode de calcul des constantes élastiques	49
2.5.8. Calcul des propriétés thermodynamiques	50
2.5.9. Paramètres de calculs.....	52
Références bibliographiques	54

Partie II : Résultats et discussions

Chapitre 3 : Propriétés structurales, électroniques, optiques, élastiques et thermodynamiques des composés spinelles SnX_2O_4 (X = Mg et Zn)

3.1. Introduction	57
3.2. Propriétés structurales	57
3.2.1. Étude des paramètres du réseau cristallin à pression nulle.....	57
3.2.1.1. Description structurale	57
3.2.1.2. Paramètres structuraux à pression nulle	58
3.2.1.3. Stabilité thermodynamique	59
3.2.2. Équation d'état et paramètres structuraux sous pression.....	60
3.3. Propriétés électroniques et liaisons chimiques.....	66
3.3.1. Étude de la structure électronique à pression d'équilibre	66
3.3.1.1. Analyse de la structure des bandes électroniques	66
3.3.1.2. Analyse de la densité d'états totales et partielles	69
3.3.1.3. Analyse des liaisons chimique	71
3.3.1.4. Étude de la masse effective	72
3.3.2. Étude de l'effet de la pression sur la structure électronique	73
3.3.2.1. Analyse de la structure des bandes électroniques sous pression.....	73

3.3.2.2. Analyse des liaisons chimiques et transfert de charge sous pression.....	76
3.4. Étude des propriétés optiques.....	76
3.4.1. Étude à pression nulle	77
3.4.1. 1. Fonction diélectrique.....	77
3.4.1.2. Indice de réfraction et coefficient d'extinction	79
3.4.1. 3. Réflectivité et fonction de la perte optique	82
3.4.1.4. Absorption et conductivité optique	83
3.4.2. Étude de quelques paramètres optiques sous pression.....	85
3.5. Propriétés élastiques et leurs propriétés relatives.....	87
3.5.1. Étude des propriétés élastiques à pression nulle	88
3.5.1.1. Constantes élastiques en état monocristallin.....	88
3.5.1.2. Étude d'anisotropie élastique	88
3.5.1.3. Stabilité mécanique	89
3.5.1.3. Calcul des vitesses d'ondes élastiques anisotropes.....	89
3.4.1.4. Propriétés élastiques en état polycristallin	91
3.5.1.5. Vitesses acoustique isotropes et température de Debye.....	94
3.5.2. Effet de la pression sur quelques paramètres élastiques	95
3.5.2.1. Effet de la pression sur les constantes élastiques	95
3.4.2.2. Étude de la stabilité mécanique sous pression	97
3.5.2.3. Effet de la pression sur les modules élastiques B , G et E	98
3.5.2.4. Effet de la pression sur le rapport de Poisson et la température de Debye	100
3.6. Propriétés thermodynamiques	100
3.6.1. Variation du volume sous température.....	101
3.6.2. Module de compressibilité	102
3.6.3. Coefficient d'expansion thermique	103
3.6.4. Capacité calorifique à volume constant C_V	104
3.6.5. Capacité calorifique à pression constante C_P	106
3.6.6. Température de Debye	107
3.7. Conclusion.....	108
Références Bibliographiques.....	111

Chapitre 4 : Propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des intermétalliques XCu_2Si_2 ($\text{X} = \text{Ca}$ et Sr)

Introduction	114
4.1. Propriétés structurales	115
4.1.1. Étude des paramètres du réseau cristallin	115
4.1.1.1. Étude à pression nulle	115
4.1.1.1. Étude sous pression	118
4.2. Structures électronique et liaison chimique	121
4.2.1. Structure des bandes électroniques	121
4.2.2. Densité d'états totale et partielle	122
4.2.3. Densité de charges.....	124
4.3. Propriétés élastiques.....	126
4.3.1. Étude en état monocristallin.....	126
4.3.1.1. Stabilité mécanique	128
4.3.1.2. Vitesse des ondes acoustiques.....	128
4.3.1.3. Constantes élastiques sous pression	129
4.3.2. Étude en état polycristallin.....	130
4.3.2.1. Modules élastiques isotropes.....	130
4.3.2.2. Étude sous pression des modules élastiques B , G et E	132
4.3.2.3. Anisotropie élastique.....	133
4.3. Propriétés thermodynamiques	137
4.3.1. Variation du volume normalisé V/V_0	137
4.3.2. Module de compression	138
4.3.3. Coefficient d'expansion thermique	139
4.3.4. Température de Debye	141
4.3.4. Capacités calorifiques C_V et C_P	142
4.5. Conclusion.....	144
Références Bibliographiques.....	146

Chapitre 5 : Conclusion générale

Conclusion générale	149
---------------------------	-----

LISTE DES FIGURES

- Figure 2.1:** Représentation schématique des principaux choix disponibles dans le cadre de la DFT. 26
- Figure 2.2 :** Représentation du cycle self-consistant de résolution des équations de Kohn-Sham 28
- Figure 2.3 :** Représentation schématique de la construction de la pseudo-fonction d'onde et le pseudopotentiel. 34
- Figure 3.1:** Structure de SnMg_2O_4 comme un prototype de la structure d'un spinelle normale. 58
- Figure 3.2:** Énergie en fonction de volume pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 en utilisant les deux approximations GGA et LDA. Les lignes qui se présentent dans les figures sont obtenues par lissages des data $E-V$ avec les équations d'état $E-V$ de Birch-Murnaghan, Murnaghan et Vinet. 62
- Figure 3.3 :** Équations d'états $P(V)$ de SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 calculées en utilisant les deux approximations GGA et LDA. Les lignes qui se présentent dans les figures sont obtenues par lissages des data $P-V$ avec les équations d'état PV de Birch-Murnaghan, Murnaghan et Vinet. 62
- Figure 3.4 :** Variation du paramètre interne u de SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 en fonction de la pression. 63
- Figure 3.5 :** Variation de la distance normalisée des liaisons chimiques d/d_0 en fonction de la pression adaptée à un lissage polynômial 64
- Figure 3.6 :** Structure des bande électroniques de SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 , calculée à 0 et 30 GPa utilisant GGA et LDA. 68
- Figure 3.7 :** Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 , calculées en utilisant la méthode LDA. 70
- Figure 3.8 :** Évolution des gaps d'énergie directs (Γ - Γ), (X-X), (L-L), et gaps d'énergie indirects (Γ -X), (Γ -L) sous pression du composé SnMg_2O_4 en utilisant LDA et GGA. 75
- Figure 3.9 :** Évolution des gaps d'énergie directs (Γ - Γ), (X-X), (L-L), et gaps d'énergie indirects (Γ -X), (Γ -L) sous pression du composé SnZn_2O_4 en utilisant LDA et GGA. 75
- Figure 3.10 :** (a) la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et (b) la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ du composé SnMg_2O_4 obtenues en utilisant LDA. 77
- Figure 3.11 :** (a) la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et (b) la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ du composé SnZn_2O_4 obtenues en utilisant LDA. 78
- Figure 3.12 :** (a) l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction, (b) la fonction du perte optique et (c) la réflectivité pour le composé SnMg_2O_4 obtenus en utilisant LDA. 81

- Figure 3.13 :** (a) L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction, (b) la fonction du perte optique et (c) la réflectivité du composé SnZn_2O_4 obtenus en utilisant LDA. 82
- Figure 3.14 :** (a) Absorption optique, (b) conductivité optique pour SnMg_2O_4 obtenus en utilisant LDA. 84
- Figure 3.15 :** (a) Absorption optique, (b) conductivité optique pour le composé obtenus en utilisant LDA. 85
- Figure 3.16 :** L'indice de réfraction statique $n(0)$ le coefficient diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ en fonction de la pression pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 obtenus en utilisant LDA et GGA 87
- Figure 3.17 :** Évolution des constantes élastiques C_{ij} sous pression pour SnMg_2O_4 en utilisant les données de LDA et GGA. 96
- Figure 3.18 :** Évolution des constantes élastiques C_{ij} sous pression pour le matériau SnZn_2O_4 en utilisant les données de LDA et GGA. 97
- Figure 3.19 :** Variation des modules élastiques B , G et E sous pression pour le matériau SnMg_2O_4 en utilisant les données de LDA et GGA. 98
- Figure 3.20 :** Variation des modules élastiques B , G et E sous pression pour le matériau SnZn_2O_4 en utilisant les données de LDA et GGA. 99
- Figure 3.21 :** Variation du volume normalisé V/V_0 , (a et b) en fonction de la température à des pressions données, (c et d) en fonction de la pression à des températures données pour les deux spinelles SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 102
- Figure 3.22 :** Variation du module de compression B (a et b) en fonction de la température à des pressions données, (c et d) en fonction de la pression à des températures données pour les deux spinelles SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 . 103
- Figure 3.23 :** Variation du coefficient d'expansion thermique (a et b) en fonction de la température à des pressions données, (c et d) en fonction de la pression à des températures données pour les deux spinelles SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 104
- Figure 3.24 :** variation de la capacité calorifique à volume constant (a et b) en fonction de la température à des pressions données, (c et d) en fonction de la pression à des températures données pour les deux spinelles SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 105
- Figure 3.25 :** Variation de la capacité calorifique à pression constant (a et b) en fonction de la température à des pressions données, (c et d) en fonction de la pression à des températures données pour les deux spinelles SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 107
- Figure 3.26 :** Variation de la température de Debye (a et b) en fonction de la température à des pressions données, (c et d) en fonction de la pression à des températures données pour les deux spinelles SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 108
- Figure 4.1 :** La cellule unitaire de CaCu_2Si_2 comme un prototype de la structure tétragonale ThCr_2Si_2 . 115

- Figure 4.2 :** (a) Variation de l'énergie totale en fonction du volume ($E-V$) de la cellule unitaire, (d) variation de la pression en fonction du volume ($P-V$), (c) et (d) variation des paramètres normalisés de réseau cristallin et le volume de la cellule unitaire en fonction de la pression pour CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 . 118
- Figure 4.3 :** (a) Rapport c/a en fonction de la pression, (b) Paramètre interne z_{Si} en fonction de la pression (c) et (d) variation de la distance interatomique normalisée d/d_0 (d_0 est la distance interatomique à l'équilibre) pour CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 121
- Figure 4.4 :** Structure des bandes électroniques pour CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 suivant les directions des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin. 122
- Figure 4.5 :** Densités d'états totales et partielles pour CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 124
- Figure 4.6 :** (a et b) Cartes de distribution de leur densité de charges des électrons de valence (100), (b et d) : la différence de densité des électrons de valence dans le plan (100) pour CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 . 125
- Figure 4.7 :** Évolution des constantes élastiques en fonction de la pression pour CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 . 130
- Figure 4.8 :** Évolution des modules élastiques B , G et E en fonction de la pression pour CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 . 133
- Figure 4.9 :** Stéréogrammes en 3D du module de Young de CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 ((a) et (b)) et les coupes transversales des surface 3D obtenues suivant les deux plans (010) et (001) 136
- Figure 4.10 :** Variation du volume normalisé (V/V_0) de CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 en fonction de la température/pression pour des pressions/températures fixes. 138
- Figure 4.11 :** Variation du module de compressibilité (B) de CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 en fonction de la température/pression pour des pressions/températures fixes. 139
- Figure 4.12 :** Variation du coefficient d'expansion thermique de CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 en fonction de la température/pression pour des pressions/températures fixes. 140
- Figure 4.13 :** (a et b) Variation de la température de Debye en fonction de la température à des pressions données, (c et d) en fonction de la pression à des températures données pour CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 . 142
- Figure 4.14 :** Variation de la capacité calorifique à volume constant (a et b) en fonction de la température à des pressions données, (c et d) en fonction de la pression à des températures données pour CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 . 143
- Figure 4.15 :** Variation de la capacité calorifique à pression constante (C_p) de CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 en fonction de la température/pression pour des pressions/températures fixes. 144

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1 : Paramètre de maille a_0 (en Å), paramètre interne u et distance interatomiques d (en Å), calculés à 0 GPa et 0 K avec les deux méthodes GGA et LDA. 60

Tableau 3.1: Valeurs du module de compressibilité d'équilibre B_0 et sa première dérivée par rapport à la pression B'_0 des deux composés SnX_2O_4 ($X=\text{Mg}$ et Zn) en structure spinelle normale, obtenues en ajustant les data $E-V$ et $P-V$ issues des calculs GGA et LDA aux équations d'états EV et PV de Murnaghan, Birch-Murnaghan et Vinet 61

Tableau Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.**3.3:** La dureté, k , des liaisons de SnMg_2O_4 et le SnZn_2O_4 , calculée par lissages des distances interatomique normalisées $d(P)/d_0$ obtenues dans le cadre des deux méthodes GGA et LDA avec une fonction polynomiale de deuxième ordre. 65

Tableau 3.4 : Valeurs de quelques gaps d'énergie directs ($\Gamma-\Gamma$), ($X-X$), ($L-L$), et indirects ($\Gamma-X$), ($\Gamma-L$) en eV du composés SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 en utilisant LDA et GGA. 69

Tableau 3.5 : Transfert des charges inter-atomes pour les deux composés SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 par l'analyse de la population de Mulliken (MAP) et Hirshfeld (HAP) en utilisant LDA et GGA. 72

Tableau 3.6: Valeurs des masses effectives des électrons et des trous lourds et légers pour les deux composés SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 en unité d'électron libre (m_0). 73

Tableau 3.7 : Coefficients de pression α (meV/GPa) et β (en meV/GPa²), pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 , obtenus dans le cadre des deux méthodes LDA et GGA. 74

Tableau 3.8 : Effet de la pression sur le transfert de charges inter-atomes obtenus à partir de l'analyse de la population du Mulliken (MAP) et l'analyse de Hirshfeld (HAP) en utilisant LDA et GGA. 76

Tableau 3.9 : Constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} en (GPa) et le facteur d'anisotropie de Zener A pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 calculées à pression nulle en utilisant LDA et GGA. 88

Tableau 3.10 : Vitesses d'ondes élastiques anisotropes (en m/s) suivant les différentes directions de propagation pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 , calculées par LDA et GGA. 91

Tableau 3.11 : Modules d'élasticité isotropes (B_H , G_R , G_V , G_H , E , σ , λ et μ) pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 , calculés par LDA et GGA. 92

Tableau 3.12 : Densité volumique ρ , vitesses d'ondes élastiques isotropes, longitudinales v_l , transversales v_t et moyennes v_m , et la température de Debye θ_D pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 obtenues en utilisant LDA et GGA. 95

Tableau 3.13: Valeurs de la température de Debye et le rapport de poisson à des pressions données pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 en utilisant LDA et GGA. 100

Tableau 4.1 : Paramètres de réseau cristallin (a_0 , c_0 et le paramètre interne z_{Si}), le module de compressibilité avec sa première dérivée par rapport à la pression, les distances interatomiques d , l'énergie de cohésion et l'enthalpie de formation (en eV /atome) à (0 GPa et 0 K) pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ 117

Tableau 4.2: Constantes de rigidité k (en GPa) caractérisant les liaisons (Si1–Si2, Si1–Cu1, Cu1–Cu3, Si1–X2 et X2–Cu1) $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$. 120

Tableau 4.3 : Densité d'états totale et partielle au niveau de Fermi ($N(E_F)$) (en états/eV/maille et en états/eV/atome respectivement) pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$. 123

Tableau 4.4 : Valeurs des constantes élastique C_{ij} (en unité GPa) de $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ calculées à pression nulle, et valeurs de leurs premières dérivées par rapport à la pression dC_{ij}/dP . Les C_{ij} des trois intermétalliques $ThCr_2Si_2$, $CaPd_2As_2$ et $SrPd_2As_2$ sont données dans le tableau pour la comparaison. 127

Tableau 4.5 : Vitesses d'ondes élastiques (en m/s) suivant les différentes directions de propagation pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$. 129

Tableau 4.6 : Paramètres élastiques isotropes ; module de compression B (GPa), module de cisaillement G , (GPa), module de Young E (GPa) et le rapport de Poisson σ pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$. Les indices V; pour Voigt, R; pour Reuss et H; pour Hill indiquent l'approximation utilisée. dX / dP : Les paramètres d'ajustement linéaire en fonction de la pression. 132

Tableau 4.7 : Densité volumique ρ (g/cm³), vitesses d'ondes élastiques, transversale v_t , longitudinales v_l et moyennes v_m (en m/s), et la température de Debye θ_D pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$. 137

Nomenclature

Liste des abréviations les plus couramment utilisées :

- **DFT** Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)
- **LDA** Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)
- **GGA** Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)
- **APW** Onde plane augmentée (Augmented Plane Wave)
- **PP** Pseudopotentiel (Pseudo-potential)
- **US-PP** Pseudopotentiels ultradoux (Ultrasoft pseudopotential)
- **PW** Onde plane (Plane Wave)
- **ZB** Zone de Brillouin (Brillouin zone)
- **EOS** Equation d'état (Equation of state)
- **B₀** Module de compressibilité (Bulk modulus)
- **B₀'** Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité
- **EXC** Energie d'échange-corrélation (Exchange-Correlation energy)
- **E_F** Energie de Fermi (Fermi energy)
- **SG** Groupe d'espace (Space Group)
- **G** Module de cisaillement (Shear modulus)
- **E** Module de Young (Young Modulus)
- **σ** Coefficient de Poisson (Poisson coefficient)
- **C_{ijkl}** Tenseur des constantes élastiques
- **A_Z** Facteur d'anisotropie de Zener (Zener anisotropy factor)
- **E_g** Bande interdite (Energy band gap)
- **DOS** Densité d'états (Density of states)
- **TDOS/PDOS** Densité d'états totale/partielle (Total/Partial density of states)

Chapitre 1
Introduction générale

1.1. Introduction

Les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement des électrons qui le forment. Le but principal de la théorie de la matière condensée est de résoudre le problème de la structure électronique des solides. La théorie de la structure électronique est utile à la fois pour comprendre et interpréter les résultats expérimentaux et pour servir comme moyen de prédiction.

Les théoriciens physiciens et chimistes ont développé plusieurs méthodes de calcul permettant la prédiction des propriétés de la matière condensée, telles que les propriétés structurales, élastiques, électroniques, mécaniques, optiques, magnétiques...etc. Ces méthodes de calcul peuvent être classées en deux catégories : (i) les méthodes dites semi-empiriques et (ii) les méthodes ab initio (premiers principes).

Les méthodes semi-empiriques sont basées sur la résolution de l'équation de mouvement des atomes, mais il faut faire plusieurs approximations d'intégrales nécessaires à l'aide des fonctions empiriques. Le domaine de la mécanique moléculaire consiste à une solution de cette équation en utilisant un ajustement empirique de la surface totale de l'énergie potentielle. Ainsi qu'un lien covalent peut être considéré comme une première approximation. Cependant elle ignore la composante du temps dans l'évolution du système et se focalise surtout dans une recherche des géométries particulières ; des molécules et leurs énergies associées. Les coordonnées actuelles d'une molécule combinées aux données d'un champ de force, constituent une expression d'une énergie ou d'une fonction cible (*target function*) de la molécule.

Les méthodes ab initio sont basées sur les principes de la mécanique quantique sans faire recours aux données expérimentales. Les machines et les codes de calculs ont subis un avancement focalisé en matières (*Hardware*) et en logiciels (*Software*) dans très peu de temps. Une adaptation entre la matière développée et les logiciels ab-initio ont permis une excellente exploration des propriétés physiques fondamentales de la matière condensée. Ces méthodes sont utilisées pour renforcer l'interprétation des phénomènes expérimentaux et /ou de guider, de remplacer parfois les expériences actuelles avec une précision considérable. En outre, ces méthodes sont beaucoup plus utilisées pour l'étude des systèmes qui sont supposés comme des matières explosives, radioactives et toxiques.

L'utilisation des méthodes ab initio pour la prédiction des propriétés des atomes, des molécules et des matériaux solides nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger de 3N

variables spatiales et de N variables de spin, où N est le nombre de particules constituant le système étudié. Cependant, l'un des problèmes majeurs que va rencontrer ces approches de calcul est que dans un solide il existe un nombre très important de particules ; électrons et noyaux, environ $N \approx 10^{23}$. La résolution de l'équation de Schrödinger n'est pas possible, ni analytiquement ni numériquement, pour le cas de grand nombre de particules. Dans ce cas-là, il faut introduire des approximations quelques parts pour pouvoir traiter ce genre de problèmes de N corps. Plusieurs modèles et approches ont été développés pour traiter le problème de N corps. Parmi ces approches, on trouve le formalisme de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT : *Density functional theory*) [1-5], qui est parmi les méthodes les plus précises permettant le traitement de tous les systèmes avec une raisonnable puissance de calcul. Ce formalisme a été développé dans les années soixante par Hohenberg et Kohn [6] ainsi que par Kohn et Sham [7]. La théorie de la fonctionnelle de la densité repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique. Plusieurs méthodes de calcul ont été développées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), telles la méthode des pseudopotentiels ondes planes (*PP-PW* : *Pseudopotentials Plane-Waves*) qui a été utilisée dans le présent travail pour l'étude de quelques propriétés physiques des oxydes spinelles SnX_2O_4 (X : Mg et Zn) et des composés intermétalliques XCu_2Si_2 (X : Ca et Sr).

1.2. Matériaux à étudier

1.2.1. Les oxydes spinelles SnX_2O_4 (X : Mg et Zn)

Les composés spinelles sont caractérisés par une formule chimique générale de la forme $A^{\text{II}}B^{\text{III}}_2C_4$ ou $A^{\text{IV}}B^{\text{II}}_2C_4$, où les chiffres romain indiquent la colonne dans le tableau périodique ($A^{\text{II}} = \text{Cd, Mg, Mn, Zn}$ et $B^{\text{III}} = \text{Al, Ga, In}$; $A^{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn}$ et $B^{\text{II}} = \text{Cd, Mg, Mn, Zn}$; $C = \text{O, S, Se, Te}$) [8]. Les spinelles ayant une formule chimique de la forme AB_2O_4 sont connus sous le nom : oxydes spinelles. Cette famille de matériaux se cristallise dans la structure cubique à face centrée (CFC) sous un groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (N. 227) [9]. La maille conventionnelle du composé spinelle cubique contient 8 unités formulaires ($Z=8$) : 32 anions O, 8 cations A et 16 cations B . Les 32 atomes d'oxygène forment un réseau cubique à faces centrées. Le réseau CFC formé par les atomes d'oxygène contient 32 sites octaédriques, dont 16 (sites $16d$) occupées par les cations B , et 64 sites tétraédriques, dont 8 (sites $8a$) occupées par les cations A .

En plus, il existe un paramètre interne u décrivant la déviation de l'anion (atome d'oxygène) dans la direction cristallographique $\langle 111 \rangle$. Nous avons deux possibilités différents pour le choix de l'origine dans le groupe d'espace $Fd-3m$ (#227), cela provoque un changement des positions des atomes. Il existe deux équivalents ayant un point de symétrie $-3m$ et $-43m$ qui sont les deux choix possibles de l'origine de la cellule unitaire. Si l'origine est au point de symétrie $-3m$, les positions atomiques sont comme suit : $A : 8a (1/8, 1/8, 1/8)$, $B : 16d (1/2, 1/2, 1/2)$ et $O : 32e (u, u, u)$; le paramètre interne u décrivant la déviation de l'anion (atome d'oxygène) dans la direction cristallographique $\langle 111 \rangle$. Dans un spinelle cubique idéal, le paramètre interne u est égal à 0.25. Si l'origine est au point de symétrie $-43m$, les positions atomiques sont $A : 8a (1/8, 1/8, 1/8)$, $B : 16d (1/2, 1/2, 1/2)$ et $O : 32e (u, u, u)$; le paramètre interne u dans ce cas est égale à 0.375.

Les oxydes spinelles possèdent de propriétés physiques intéressantes, telles que la semi conductivité, le magnétisme, la supraconductivité, la ferroélectricité...etc. Ceci offre à cette famille des matériaux un champ large dans les applications technologiques, telles que comme les dispositifs photovoltaïques, les cellules solaires, les batteries à base du lithium et les capteurs [10-13]. En plus, un certain nombre des membres de cette famille de matériaux possède une large bande interdite (plus de 3 eV). La transparence de ces composés dans les conditions normales, leur transmissibilité dans le spectre visible et leurs excellentes propriétés électriques les rendent des potentiels candidats pour des applications dans le domaine des oxydes conducteurs transparents (TCO : *Transparent Conducting oxides*), des dispositifs optoélectroniques, tels que les écrans plats et les dégivreurs de pare-brise [14].

Wei et Zhang [15] ont étudié la distribution des cations et des ions dans 18 oxydes spinelles $A^{II} B_2^{III} O_4$ et $A^{IV} B_2^{II} O_4$ tels que : (A^{II} : Mg, Zn et Cd) ; (B^{III} : Al, Ga et In) ; (A^{IV} : Si, Ge et Sn) et (B^{II} : Mg, Zn et Cd). Segev et Wei [14] ont étudié les propriétés électroniques et optiques des oxydes conducteurs transparents $SnZn_2O_4$, $SnCd_2O_4$ et $CdIn_2O_4$ en utilisant un calcul du premier principe. La synthèse des oxydes spinelles $SnMg_2O_4$, $SnZn_2O_4$ et $SnCd_2O_4$ s'effectue en utilisant plusieurs techniques telles que l'évaporation, calcination à haute température, synthèse par sol-gel et pulvérisation RF à magnétron [16,17]. Les propriétés physiques intéressantes et les éventuelles applications technologiques nous ont motivé pour contribuer à l'étude de quelques propriétés physiques non explorées des composés spinelles $SnMg_2O_4$ et $SnZn_2O_4$, telles que les propriétés structurales, électroniques, optiques, élastiques et thermodynamiques en utilisant la méthode des pseudopotentiels ondes planes dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Il est intéressant de noter que de nombreux travaux théoriques ont été réalisés juste après la publication

de nos résultats [18]. Dans ce contexte, Allali et ses collaborateurs [19, 20] ont examiné les propriétés structurales, électroniques, optiques, élastiques et thermodynamiques des oxydes spinelles SnB_2O_4 ($B = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$) en utilisant la méthode FP-L/APW+lo (*Full Potential Linearized/Augmented Plane Wave plus Local Orbitals*) dans le cadre de la DFT. Yousaf et ses co-auteurs [21] ont étudié les propriétés électronique optiques du spinelle SnMg_2O_4 par la méthode FP-L/APW+lo. Manzar et ses collaborateurs [22] ont investigué les propriétés structurale, électronique et optiques des oxydes spinelles SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 par la méthode FP-L/APW+lo. Garcia et ses collaborateurs [23] ont communiqué des résultats concernant une étude théorique sur la transition de phase sous l'effet d'une pression hydrostatique du composé SnZn_2O_4 .

1.2.2. Les intermétalliques XCu_2Si_2 (X : Ca et Sr)

Une autre famille de matériaux possédant une formule chimique générale AM_2X_2 , où le A est un élément de terre rare ou un alcalino-terreux, M est un métal de transition et X est un élément des groupes 15 (VA), 14 (IVA) ou bien 13 (IIIA) du tableau périodique cristallise dans structure tétragonale, prototype ThCr_2Si_2 , groupe de symétrie $I4/mmm$ (N° 139). En plus, cette famille est la plus peuplée ; elle contient environ 700 composés [24-27]. Les matériaux possédant la structure de prototype ThCr_2Si_2 suscitent un intérêt considérable [28-31] à cause de leurs propriétés désirées notamment à basse température, telles que l'ordre magnétique complexe [32,33], la fluctuation de la valence [34], l'effet Kondo, la supraconductivité [35] et la transition de phase [36 - 38]. À titre d'exemple, les composés ACu_2Si_2 où A est un élément terre rare ($A = \text{Ce}, \text{Eu}$ et Yb) ont été étudiés dans leurs états standards en fonction de la température et la pression [32,38, 40]. En outre, les composés ACu_2Si_2 dont l'élément A est un élément alcalino-terreux ; parmi eux CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 , ont fait l'objet d'un nombre limité d'investigations [39, 41]. La synthèse et l'étude des propriétés structurales des composés CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 ont été rapportées par Palenzona et ses collaborateurs [39] et Eisenmann et collaborateurs [41]. À part les paramètres structuraux, les données expérimentales et théoriques concernant les propriétés physiques de ces deux composés sont très rares. Nous nous sommes proposé dans le présent travail de fournir de données théoriques concernant les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques de CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 en utilisant la méthode PP-PW pour le but de donner une référence théorique pour les futures investigations expérimentales et pour des éventuelles applications technologiques.

1.3. Objectifs de ce travail

Les objectifs principaux du présent travail sont :

- Une contribution à l'étude des propriétés structurales (les paramètres du réseau cristallin, paramètres internes, module de compression), élastiques (constantes élastiques, module de cisaillement, module de Young, coefficient de Poisson...etc.), électroniques (structure de bandes, masses effectives et la densité d'états), optiques (fonction diélectrique, indice de réfraction, réflectivité, coefficient d'absorption, conductivité optique, fonction de la perte d'énergie) et thermodynamiques (capacité calorifique, coefficient de dilatation, température de Debye) pour les deux oxydes spinelles SnX_2O_4 (X : Mg et Zn)
- Fournir des données théoriques détaillées concernant les propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques pour les deux intermétalliques XCu_2Si_2 (X : Ca et Sr) pour une future investigation expérimentale dans des applications technologiques.

1.4. Plan de la thèse

Le manuscrit de cette thèse est organisé comme suit :

Le premier chapitre présente une introduction générale expliquant le contexte du présent travail, la présentation des matériaux étudiés et les objectifs visés

Le second chapitre est consacré au formalisme théorique de la théorie fonctionnelle de la densité et la méthode des pseudopotentiels ondes planes.

Le troisième chapitre est réservée à la présentation et la discussion des résultats obtenus concernant les propriétés structurales, électroniques, optiques, élastiques et thermodynamiques des oxydes spinelles SnX_2O_4 (X= Mg et Zn).

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation et la discussion des résultats obtenus concernant des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des deux intermétalliques XCu_2Si_2 (X= Ca et Sr).

Le manuscrit a été clôturé par des conclusions résumant l'essentiel du présent travail.

Références bibliographiques

- [1] R.M. Dreizler, E. K.U. Gross. *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem*; Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [2] R.G. Parr and W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York, NY, 1989.
- [3] R.M. Dreizler and E.K.U. Gross. *Density Functional Theory*, NATO ASI Series, Plenum Press, New York, 1994.
- [4] R.M. Dreizler and J. da Providencia. *Density Functional Methods in Physics*, NATO ASI Series B123, Plenum Press, New York, 1985.
- [5] S.Lundqvist and N.H.March. *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*. Plenum Press, New York, 1983.
- [6] P.Hohenberg and W.Kohn. Phys. Rev B.136 (1964)864.
- [7] W.Kohn and L.J.Sham. Phys. Rev A.140 (1965) 1133.
- [8] P. Garcia Casado and I. Rasines, J. Solid State Chem. 52 (1984) 187.
- [9] J. Wittlinger, S. Werner, H. Schulz. Acta. Crystallogr. Sect. B. Struct. Sci, 54 (1998) 714.
- [10] K.Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M Hirano, H. Hosono. Science, 300 (5623) (2003) 1269.
- [11] B.Tan, E. Toman, Y. G. Li, Y.Y. Wu, J. Am. Chem. Soc, 129 (14) (2007) 4162.
- [12] A. Rong, X.P. Gao, G. R. Li, T. Y. Yan, H. Y. Zhu, J. Q. Qu, D. Y. Song, J. Phys. Chem. B, 110 (30) (2006) 14754.
- [13] T. Minami, MRS Bull, 25 (2000) 38.
- [14] D. Segev, S.H. Wei, Phys. Rev. B 71 (2005) 12529.
- [15] S.H. Wei and S.B. Zhang, Phys. Rev. B, 63 (2001) 045112.
- [16] M.V. Nikolic, T. Ivetic , D.L. Young, K.M. Paraskevopoulos, T.T. Zobra, V.Blagojevic, P.M. Nikolic, D. Vasiljevic-Radovic, M.M. Ristic, Mater. Sci. Eng. B, 138 (2007) 7.
- [17] J.W. Zhao, Li.R. Qin, L.D. Zhang, Solid. State. Commun, 141 (2007) 663.
- [18] M. Reffas, A. Bouhemadou, R. Khenata, T. Ouahrani, S. Binomran, Phys. B, 405 (2010) 4079.
- [19] D. Allali, A. Bouhemadou and S. Bin-Omran, Comp. Mater. Sc. 51 (2011) 194.
- [20] D. Allali, A. Bouhemadou, F. Zerarga, M.A. Ghebouli, S. Bin-Omran, Comp. Mater.Sci, 60 (2012) 217.

- [21] M. Yousaf, M.A.H. Saeed, A.R. Mat Isa, A. Shaari, H.A.R. Aliabad, *Chin. Phys. Lett.*, 29(10) (2012) 107401.
- [22] A. Manzar, G. Murtaza, R. Khenata, S. Muhammad, Hayatullah, *Chin. Phys. Lett.*, 30 (2013) 047401
- [23] L. Gracia, A. Beltrán, J. Andrés, *J. Phys. Chem.*, 115 (2011) 7740.
- [24] D.S. Jayalakshmi, M. Sundareswari, *J. Alloys Compd.*, 561 (2013) 268.
- [25] P. Villars, L.D. Calvert, *Pearson's handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2nd edition, American Society for Metals, Materials Park, OH, 1991.
- [26] Z.L. Lv, Y. Cheng, X.-R. Chen, G.F. Ji, *J. Alloys Compd.*, 570 (2013) 156.
- [27] C. Zheng, R. Homann, *J. Solid State Chem.*, 72 (1988) 58.
- [28] A. Szytula, J. Leciejewicz, in *Handbook on the Physics Chemistry of Rare earths*, Eyring North-Holland, Amsterdam, 1989, p. 133.
- [29] G.R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.*, 73 (2001) 797.
- [30] C. Cao, R. Klingeler, N. Leps, G. Behr, W. Löser, *J. Cryst. Growth*, 401 (2014) 601.
- [31] H. Fujii, A. Sato, *J. Alloys Compd.*, 487 (2009) 198.
- [32] S. Baran, M. Balanda, L. Gondek, A. Hoser, K. Nenkov, B. Penca, A. Szytula, *J. Alloys Compd.*, 507 (2010) 16.
- [33] G.A. Cabrera-Pasca, A.W. Carbonari, R.N. Saxena, Bosch-Santos, J.A.H. Coaquira, J.A. Filho, *J. Alloys Compd.*, 515 (2012) 44.
- [34] E. Morsen, B.D. Mosel, W. Müller-Warmuth, M. Reehus, W. Jeitschko, *J. Phys. Chem. Solids*, 49(1988)785.
- [35] R. Shein, A.I. Ivanovskii, *Phys. Rev. B*, 79 (2009) 054510.
- [36] F. Ronning, N. Kurita, E.D. Bauer, B.L. Scott, T. Park, T. Klimczuk, R. Movshovich, J.D. Thompson, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008) 342203.
- [37] E.D. Bauer, F. Ronning, B.L. Scott, J.D. Thompson, *Phys. Rev. B*, 78 (2008) 172504.
- [38] C. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 1047.
- [39] A. Palenzona, S. Cirafici, F. Canepa, *J. Less-Common Metals*, 119 (1986) 199
- [40] P.A. Alekseev, K.S. Nemkovski, J.M. Mignot, V.N. Lazukov, A.A. Nikonov, A.P. Menushenkov, A.A. Yaroslavtsev, R.I. Bewley, J.R. Stewart, A.V. Griбанov, *J. Phys.: Condens. Matter*, 24 (2012) 375601.
- [41] B. Eisenmann, N. May, W. Muller, H. Schafer, A. Weiss, J. Winter, G. Ziegler, *Z. Naturforsch. B*, 25 (1970)1350.

Partie 1
Cadre théorique

Chapitre 2

*Formalisme de la théorie fonctionnelle de la
densité (DFT) et la méthode
du pseudopotentiel-
ondes planes (PP-PW)*

2.1. Hamiltonien d'un système physique

Le premier postulat de la mécanique quantique stipule que l'état et toutes les propriétés observables d'un système physique/quantique (atome, molécule, ensembles de molécules, macromolécules ou matériaux solides) sont en principe déterminées par sa fonction d'onde Ψ qui peut être obtenue par résolution de l'équation de Schrödinger généralisée :

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = i \frac{\partial \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (2.1)$$

dans laquelle \hat{H} représente l'opérateur Hamiltonien total du système à plusieurs corps et $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$ est la fonction d'onde de toutes les coordonnées (nucléaires $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_I, I = 1, \dots, P\}$, électroniques $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i, i = 1, \dots, N\}$ et du temps t) de tous les noyaux et les électrons contenus dans le système (Ψ dépend aussi des coordonnées de spin de tous les électrons, et pour simplifier la notation, on suppose au début que ces dernières sont incluses implicitement dans \mathbf{r}).

L'équation de Schrödinger généralisée est séparable en deux équations, une pour le temps et une autre pour l'espace, vu que la fonction d'onde peut être écrite sous forme d'un produit de deux fonctions comme suit :

$$\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}, t) = \Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\})\Theta(t). \quad (2.2)$$

Pour un système indépendant du temps (non relativiste), l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}) = E\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}), \quad (2.3)$$

dans laquelle E est l'énergie totale du système. La fonction d'onde Ψ doit être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées électroniques \mathbf{r} ; la condition requise par le principe d'exclusion de Pauli pour décrire correctement le comportement des électrons.

L'opérateur Hamiltonien non relativiste, \hat{H} , associé à un système à plusieurs corps constitué de P noyaux (masse M_I et charge Z_I) décrits par les vecteurs de positions \mathbf{R}_I et de N électrons (masse m) décrits par les vecteurs de positions \mathbf{r}_i , s'écrit en unité atomique (a.u) comme suit :

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} \\ &= -\sum_I^P \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{I=1}^P \sum_{J>I}^P \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^P \frac{Z_I}{r_{iI}},\end{aligned}\quad (2.4)$$

où \hat{T}_n et \hat{T}_e sont respectivement les opérateurs énergie cinétique nucléaire et énergie cinétique électronique ; V_{n-n} est l'opérateur interaction coulombienne répulsive inter-noyaux ; V_{e-e} est l'opérateur interaction Coulombienne répulsive inter-électrons ; et V_{e-n} est l'énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux. $R_{IJ} = |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|$, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ et $r_{iI} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|$ sont respectivement les distances inter-noyaux, inter-électrons et électron-noyau.

La résolution de l'équation de Schrödinger (2.3) avec l'Hamiltonien (2.4) donne les valeurs propres de l'énergie et les états propres correspondants, et ainsi toutes les informations que nous recherchions sur le système physique à étudier. Néanmoins, ce Hamiltonien est trop compliqué ce qui fait la résolution analytique de l'équation (2.3) est irréalisable sauf dans les cas plus simples tels que ceux des atomes hydrogénoïdes ou les molécules H_2^+ . La difficulté de résolution de l'équation (2.3) découle essentiellement du fait qu'il s'agit d'un système multiélément à plusieurs corps de $(3P + 3N + N)$ degrés de liberté, et ainsi la nature de l'interaction de Coulomb de deux corps rend l'équation de Schrödinger (2.3) inséparable. Pour simplifier la résolution analytique de l'équation de Schrödinger il est indispensable de faire appel aux approches de chimie quantique.

2.2. Approximation de Born Oppenheimer

L'approximation proposée par Born et Oppenheimer [1] consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux atomiques s'appuyant sur la différence importante entre la masse de l'électron et celle du noyau¹. Les noyaux se déplacent plus lentement que les électrons, et par conséquent, le nuage électronique s'adapte instantanément à la géométrie moléculaire² [2]. De ce fait, on peut considérer que, dans une molécule, les électrons se déplacent dans le champ de noyaux fixes. Si les noyaux sont considérés fixes, leur terme d'énergie cinétique peut être négligé ($T_n = 0$), et le terme énergie potentiel V_{n-n} décrivant l'interaction électrostatique entre eux devient une constante évaluée pour une géométrie donnée, et en conséquence V_{n-n} n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du

¹ Le plus léger de tous les noyaux, les protons (^1H), pèse environ 1800 fois plus que l'électron, et pour un noyau typique tel que le carbone, le rapport de masse dépasse 2.10^4 [3].

² Les états stationnaires électroniques ont le temps de s'établir avant que les noyaux n'aient bougés suffisamment pour changer appréciablement l'environnement moléculaire

système. Le terme potentiel V_{e-n} qui décrit l'interaction électrons-noyaux peut être assimilé à un potentiel externe indépendant des positions nucléaires ($V_{e-n} = V_{\text{ext}}$).

L'Hamiltonien résultant de l'approximation de Born-Oppenheimer se nomme l'Hamiltonien électronique depuis qu'il n'est constitué que par des contributions de type électroniques : monoélectronique pour T_e et V_{e-n} , et biélectronique pour V_{e-e} :

$$\hat{H}_e = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^P \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.5)$$

Ce Hamiltonien décrit les mouvements des N électrons dans le champ électrostatique créée par les P noyaux considérés comme fixes.

La solution de l'équation de Schrödinger avec l'Hamiltonien électronique (2.5),

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e, \quad (2.6)$$

est la fonction d'onde électronique décrivant le mouvement des électrons dans le champ des noyaux,

$$\Psi_e = \Psi_e(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}). \quad (2.7)$$

La fonction d'onde électronique, Ψ_e , dépend explicitement des coordonnées électroniques ($3N$ coordonnées spatiale plus N coordonnées de Spin) et ne dépend que paramétriquement³ des coordonnées nucléaires. Les coordonnées nucléaires n'apparaissent pas de manière explicite dans Ψ_e , et ainsi c'est le cas de l'énergie électronique,

$$E_e = E_e(\{\mathbf{R}_I\}). \quad (2.8)$$

L'énergie électronique regroupe les contributions des trois énergies : T_e (énergie cinétique des électrons), E_{e-e} (énergie potentielle due à l'interaction inter-électrons) et E_{e-n} (énergie potentielle due à l'interaction électron-noyau) :

$$E_e = T_e + E_{e-e} + E_{e-n} \quad (2.9)$$

L'énergie totale du système doit également inclure l'énergie de répulsion nucléaire des noyaux considérés fixes :

³ Nous désignons ici par la dépendance paramétrique que, pour des arrangements nucléaires différents, Ψ_e est une fonction différente des coordonnées électroniques.

$$E_{\text{tot}} = E_e + \sum_{I=1}^P \sum_{J>I}^P \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (2.10)$$

Les équations (2.5) à (2.10) constituent le problème électronique résultant de l'introduction de l'approximation de Born-Oppenheimer sur l'équation de Schrödinger multi-corps (2.3).

En effet, grâce à Born-Oppenheimer, le traitement du problème multi-corps ($N + P$) de départ possédant $4N + 3P$ degrés de liberté est réduit à celui de N électrons avec $4N$ degrés de liberté. Néanmoins, ce dernier reste encore difficile à étudier en raison de :

- (i) La fonction d'onde électronique totale dépend des coordonnées de tous les électrons constituant le système et ne peut pas être décomposée en contributions de particules isolées, car les électrons interagissent fortement les uns avec les autres et leurs déplacements sont ainsi corrélés.
- (ii) La difficulté réside toujours dans le terme V_{e-e} décrivant l'ensemble des électrons en interaction mutuelle, qu'est contrairement à T_e et V_{e-n} , il couple les coordonnées de tous les électrons en interaction, ce qui fait de la résolution analytique de l'équation de Schrödinger est toujours impossible, même par voie numérique, sauf dans des cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène.

Cependant, un deuxième niveau d'approximations est indispensable pour simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. En général, ces approximations ont lieu soit sur les fonctions d'ondes comme dans le cas des méthodes de Hartree et Hartree-Fock (HF), soit sur l'Hamiltonien ; le cas de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, pour *Density Functional Theory*). La méthode Hartree-Fock fonctionne bien pour les atomes et les molécules mais elle est moins précise pour le cas du solide tandis que la DFT est bien adaptée pour les solides. Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock.

2.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le principe fondamental de cette théorie (la DFT) c'est que toutes les propriétés physico-chimiques d'un système physique à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$. Du point de vue historique, l'origine de la DFT revient au modèle théorique développé par Thomas et Fermi [3, 4] à la fin des années 1920, mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les

contributions de Hohenberg et Kohn [5] d'une part et Kohn et Sham [6] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT moderne que l'on utilise aujourd'hui. Le modèle de Thomas-Fermi est intéressant dans le sens où il constitue le premier pas vers une théorie où le calcul compliqué de la fonction d'onde dépendant de $3N$ coordonnées spatiales est remplacé par celui d'une fonction plus simple qui est la densité électronique dépendant uniquement de 3 coordonnées. C'est dans cet esprit qu'en 1964, Hohenberg et Kohn [5] ont formulé et démontré deux théorèmes qui ont mis dans un cadre mathématique les idées précédentes. Ces deux théorèmes sont les piliers de la DFT telle qu'elle est admise aujourd'hui.

2.3.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité de Hohenberg-Kohn

La DFT adéquate au traitement des systèmes solides est développée par Hohenberg-Kohn en 1964 sur la base de leurs théorèmes reposant sur l'idée d'une description du potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, et à travers lui l'énergie totale, comme fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Les deux théorèmes, sur lesquelles se repose la DFT moderne, fondus et démontrés par Hohenberg et Kohn, s'appliquent à tous système de N électrons en interaction dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ et dont l'état fondamental (ground-state : GS) est non-dégénéré. Ces deux théorèmes s'énoncent comme suit :

Théorème 1 :

Le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est déterminé de façon unique, à une constante près, par la densité de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r})$. Comme $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ définit à son tour l'Hamiltonien \hat{H} , toutes les propriétés de l'état fondamental à plusieurs particules sont déterminées par $\rho(\mathbf{r})$.

Il découle de ce premier théorème que la densité de l'état fondamental détermine le potentiel externe et ainsi l'Hamiltonien du système électronique à une constante près. Elle détermine ainsi la fonction d'onde de l'état fondamental, qui devrait être obtenue par résolution de l'équation de Schrödinger électronique. Puisque la résolution de l'équation de Schrödinger électronique donne accès à toutes les fonctions d'onde (états fondamentaux et excités) ainsi qu'aux énergies correspondantes, ceci entraîne que toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité de l'état fondamental [2].

Comme l'énergie totale de l'état fondamental du système multiélectronique est une fonctionnelle de la densité $\rho_0(\mathbf{r})$, ses trois composantes T_e , E_{ee} et E_{en} doivent être aussi des fonctionnelles de $\rho_0(\mathbf{r})$. Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie électronique de l'état fondamental s'écrit :

$$E_0 = T[\rho_0] + E_{ne}[\rho_0(\mathbf{r})] + E_{ee}[\rho_0] \quad (2.11)$$

En général, pour une densité $\rho(\mathbf{r})$ donnée, la fonctionnelle de l'énergie $E[\rho]$ d'un système de N électrons interagissant dans un potentiel V_{ext} peut être écrite sous la forme :

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho]. \quad (2.12)$$

Les trois termes de $E[\rho]$ sont séparables en deux groupes, ceux qui dépendent directement du système, $E_{ne}[\rho]$, et ceux qui sont universels dans le sens que leurs formes dépendent uniquement de la densité $T[\rho]$ et $E_{ee}[\rho]$. On définit la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn $F_{\text{HK}}[\rho]$ qui regroupe les termes universels par l'expression :

$$F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + E_{ee}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.13)$$

F_{HK} est une fonctionnelle universelle⁴ de la densité électronique uniquement. Nous réécrivons ainsi, la fonctionnelle de l'énergie $E[\rho]$ comme suivant :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.14)$$

Néanmoins, l'expression analytique exacte de $F_{\text{HK}}[\rho]$ est inconnue, de même que celle de ses composantes $T[\rho]$ et $E_{ee}[\rho]$. On ne sait que l'expression de l'énergie $E_{ee}[\rho]$ donnée par l'équation :

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{\text{ncl}}[\rho] = J[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho], \quad (2.15)$$

dans laquelle $J[\rho]$ est l'énergie Coulombienne classique (appelée souvent énergie de Hartree et notée parfois E_{H}), et $E_{\text{ncl}}[\rho]$ représente la contribution non-classique à l'énergie E_{ee} et regroupe tous les effets non pris dans $J[\rho]$: l'échange, la corrélation de coulomb, et la correction de self-interaction [2].

⁴ Universelle : signifie-la même pour tout système d'électrons, ne dépend pas du potentiel externe qui agit sur le système [9].

D'après le premier théorème de Hohenberg-Kohn, la densité de l'état fondamental est, en principe, suffisante pour déterminer toutes les propriétés d'un tel système physique. Cependant, la question qui se pose ici c'est : comment pouvons-nous être sûrs qu'une telle densité est vraiment la densité de l'état fondamental que nous recherchons ? La réponse à cette question est donnée par le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn. Ce dernier précise la façon dont ce problème devrait être abordé.

Théorème 2 :

Le 2^{ème} théorème de Hohenberg-Kohn établit le caractère variationnel de la fonctionnelle de l'énergie $E[\rho]$, et s'énonce comme suit :

On peut définir une fonctionnelle universelle de l'énergie $E[\rho]$ en termes de la densité $\rho(\mathbf{r})$, valide pour tout potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Pour chaque $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ particulier, l'énergie exacte de l'état fondamental du système est le minimum global de cette fonctionnelle et la densité qui minimise la fonctionnelle de l'énergie est la densité exacte de l'état fondamental.

En conséquence de ce théorème, il suffit de connaître la fonctionnelle pour déterminer l'énergie et la densité de l'état fondamental⁵. De manière explicite, la fonctionnelle $E[\rho]$ à minimiser sous la contrainte de conservation du nombre total d'électrons, $\int \rho(\mathbf{r}) = N$.

Ainsi, pour une densité d'essai $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ réalise $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, on a toujours

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}]. \quad (2.16)$$

En effet, grâce aux deux théorèmes de Hohenberg-Kohn, le problème électronique était déplacé et la résolution de l'équation de Schrödinger électronique consiste à rechercher la minimisation de la fonctionnelle $E[\rho]$: $\delta E[\rho]/\delta\rho = 0$ sous la contrainte $\int \rho(\mathbf{r}) = N$. L'énergie de l'état fondamental correspond au minimum de $E[\rho]$: $E_0 = \min_{\rho} E[\rho]$. Elle peut être calculée en appliquant un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche HF pour une fonctionnelle de la fonction d'onde ($\delta E[\varphi]/\delta\varphi = 0$), mais appliqué cette fois à la densité électronique :

$$\left. \frac{\delta E[\rho]}{\delta\rho} \right|_{\rho_0} = 0 \quad (2.17)$$

⁵ Les états excités, quand à eux, doivent être déterminés par d'autres moyens.

La minimisation se fait par l'intermédiaire du formalisme de Lagrange, en établissant un Lagrangien avec comme restriction la N -représentabilité de la densité (la contrainte $\int \rho(\mathbf{r}) = N$) [2]:

$$L[\rho] = E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right], \quad (2.18)$$

où μ est le multiplicateur de Lagrange inconnu (μ de cette contrainte est le potentiel chimique électronique). L'application du principe variationnel pour minimiser ce Lagrangien conduit à

$$\frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left\{ E[\rho] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0, \quad (2.19)$$

et comme la différentielle d'une fonctionnelle G s'exprime sous la forme

$$\delta G = \int \frac{\delta G}{\delta g(x)} \delta g(x) dx, \quad (2.20)$$

on peut alors réécrire (2.19) comme suit :

$$\int \left[\delta E[\rho] / \delta \rho(\mathbf{r}) - \mu \right] \delta \rho(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.21)$$

qu'est équivalente à l'équation d'Euler

$$\frac{\delta F_{\text{HK}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \mu \quad (2.22)$$

μ doit être ajustée jusqu'à ce que la contrainte ($\int \rho(\mathbf{r}) = N$) soit satisfaite.

La DFT de Hohenberg-Kohn dit que, si l'on connaît la forme de la fonction universelle $F_{\text{HK}}[\rho]$, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental pour un potentiel $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ donné. Tout le problème réside, maintenant, dans la formulation de cette fonctionnelle et plus précisément provient du terme d'énergie cinétique $T[\rho]$ car son expression en fonction de la densité électronique est inconnue. Les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn confirment l'existence de cette fonctionnelle universelle, mais cependant ils ne donnent plus sa forme et n'offrent aucun guide pratique pour sa construction explicite et ainsi ses composantes. C'est en 1965 que Kohn et Sham [6] ont proposé un formalisme qui permet de résoudre la difficulté dans la détermination exacte de F_{HK} . Le formalisme de Kohn-

Sham (KS) a été développé à partir du simple constat que l'énergie cinétique exacte d'un système modèle sans interaction est d'abord facilement calculable, mais surtout constitue une très bonne approximation de l'énergie cinétique exacte.

2.3.2. Approche de Kohn-Sham

L'idée de base de l'approche de Kohn-Sham consiste à remplacer le système réel de N électrons en interaction, difficile à étudier, par un système fictif de particules indépendantes (sans interaction) évoluant dans un potentiel effectif, qui peut être étudié facilement. Cette idée de Kohn-Sham repose sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la même densité exacte de l'état fondamental du système réel par un système fictif de particules indépendantes.

Maintenant, considérons qu'un système d'électrons fictif sans interaction équivalent au système réel est existé. Le point de départ est un Hamiltonien de référence dans lequel les électrons n'interagissent pas entre eux ($V_{ee} = 0$) et ne sont soumis qu'au potentiel effectif de Kohn-Sham $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$. L'Hamiltonien du système s'écrit alors dans cette approximation comme suit :

$$\hat{H}_{\text{KS}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{i=1}^N V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_i). \quad (2.23)$$

Le potentiel effectif se comporte de telle sorte que la densité extraite de la résolution des équations associées à \hat{H}_{KS} , soit égale à la densité du système réel. Si c'est le cas, les théorèmes de Hohenberg-Kohn s'assurent que l'énergie de l'état fondamental du système fictif est égale à celle du système réel. Comme \hat{H}_{KS} ne contient pas le terme d'interaction électron-électron, sa fonction d'onde de l'état fondamental se décrit exactement par une fonction d'onde Ψ^{KS} antisymétrique par rapport à l'échange, donnée par un déterminant de Slater des spin-orbitales mono-électroniques $\varphi_i(\mathbf{r})$ appelées orbitales de Kohn-Sham. Par analogie avec la méthode de HF, les orbitales moléculaires de ce déterminant s'obtiennent par la résolution de l'équation de Kohn-Sham monoélectronique (pour la simplicité, nous ignorons la possibilité de dépendance de spin⁶) :

$$\hat{H}_{\text{KS}}\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

⁶ Cette dernière présenterait, par exemple, dans les systèmes magnétiques ou les systèmes à couche ouverte. Les expressions dépendant du spin, cependant, sont des extensions directes à ce qui précède et seront présentés dans la suite.

$$\text{Avec } \hat{H}_{\text{KS}} = -\nabla^2/2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (2.25)$$

\hat{H}_{KS} est l'opérateur Hamiltonien monoélectronique de Kohn-Sham.

Une fois les orbitales monoélectronique de Kohn-Sham sont calculées, la densité et ainsi que l'énergie cinétique, $T_s[\rho]$, peuvent être déterminées exactement. Pour les systèmes à couches fermées, ces deux quantités s'expriment en fonction des orbitales $\varphi_i(\mathbf{r})$ comme suit :

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.26)$$

$$\text{et } T_s[\rho] = - \sum_{i=1}^{N/2} \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (2.27)$$

La fonctionnelle universelle de Kohn-Sham, $F_{\text{KS}}[\rho]$, s'écrit ainsi sous la forme :

$$F_{\text{KS}}[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| + E_{\text{XC}}[\rho], \quad (2.28)$$

où $T_s[\rho]$ est l'énergie cinétique du système fictif définie par (2.27). Le deuxième terme est l'énergie électrostatique classique de Hartree, E_{H} (noté aussi $\mathcal{J}[\rho]$). $E_{\text{XC}}[\rho]$ est l'énergie d'échange-corrélation incluant la corrélation cinétique, $T_{\text{C}}[\rho]$, résultante de la différence entre $T_s[\rho]$ et $T[\rho]$, ainsi que la contribution non-classique de l'énergie, E_{ncl} , non prise dans l'énergie de Hartree. L'énergie E_{ncl} regroupe tous les effets de correction self-interaction, d'échange et de corrélation de Coulomb, décrits précédemment⁷.

$$E_{\text{XC}}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{\text{ec}}[\rho] - E_{\text{H}}[\rho]) = T_{\text{C}}[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho] \quad (2.29)$$

En remplaçant $F_{\text{HK}}[\rho]$ par l'expression de $F_{\text{KS}}[\rho]$ dans l'équation (2.14) on obtient finalement la fonctionnelle d'énergie électronique de Kohn-Sham :

$$E_{\text{KS}}[\rho] = T_s[\rho] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| + E_{\text{XC}}[\rho] \quad (2.30)$$

Les orbitales de Kohn-Sham s'obtiendront par résolution des équations de Kohn-Sham à un électron (2.24), mais jusqu'à ce point on ne connaît pas la forme du potentiel effectif V_{eff} .

⁷ Rappelons ici que la partie d'échange provient de l'antisymétrie de la fonction d'onde décrivant le système multi-fermions. Cette antisymétrie produit une séparation spatiale entre les électrons de même spin, ce qui permet de réduire l'énergie Coulombienne du système électronique, c'est cette contribution qu'est appelée énergie d'échange. Cette dernière est exactement connue pour le gaz homogène d'électrons. L'énergie Coulombienne peut être réduite encore si les électrons de spins opposés sont aussi séparés spatialement, et c'est cette différence qui est appelée énergie de corrélation.

Tout ce qu'on sait sur lui c'est qu'il doit être choisi de sorte qu'il reproduit exactement la densité du système réel. Pour déterminer sa forme, on doit minimiser E_{KS} , en appliquant le principe variationnel de Hohenberg-Kohn présenté dans la précédente section. On peut ici se servir des équations (2.17) à (2.22) :

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} \left\{ E_{\text{KS}}[\rho] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0 \quad (2.31)$$

Remplaçons l'expression de $E_{\text{KS}}[\rho]$ dans cette dernière équation, on trouve

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \mu \quad (2.32)$$

Le terme $\delta T_s[\rho]/\delta\rho(\mathbf{r})$ se détermine en considérant l'Hamiltonien \hat{H}_{KS} (2.25). La fonctionnelle de l'énergie correspondante à \hat{H}_{KS} est

$$E_{V_{\text{eff}}}[\tilde{\rho}] = T_s[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} , \quad (2.33)$$

On connaît que le système réel et le système fictif ont la même énergie de l'état fondamental puisqu'ils partagent la même densité ρ . Appliquons le principe variationnel à $E_{V_{\text{eff}}}[\tilde{\rho}]$, sa dérivée fonctionnelle s'annule pour ρ_0 , et par conséquent on trouve l'équation d'Euler

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \mu_{\text{eff}} \quad (2.34)$$

μ_{eff} ; le potentiel chimique du système fictif devrait coïncider avec celui du système réel μ .

En comparant (2.32) et (2.34), on obtient l'expression suivante pour $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} , \quad (2.35)$$

Le deuxième et le troisième terme de l'équation précédente représentent respectivement, le potentiel de Hartree V_{H} et le potentiel d'échange-corrélation V_{XC} ;

$$V_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \quad (2.36)$$

$$\text{et } V_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})] = \delta E_{\text{XC}}[\rho] / \delta\rho(\mathbf{r}) \quad (2.37)$$

Le potentiel V_{eff} dépend des orbitales de Kohn-Sham, solutions de l'équation (2.24), à travers la densité ρ . Cette équation se résout de manière auto-cohérente, en imposant que la densité utilisée pour construire V_{eff} coïncide avec celle obtenue à partir des solutions φ_i via (2.26).

En conclusion, grâce aux théorèmes de Hohenberg-Kohn-Sham, la résolution du problème électronique dans le formalisme de la DFT revient tout simplement à résoudre d'une manière self-consistante le système des équations de Kohn-Sham. La DFT dit que si l'on connaît la forme de $E_{\text{XC}}[\rho]$ ou celle du potentiel associé $V_{\text{XC}}[\rho]$, alors la résolution des équations de Kohn-Sham sera réalisable de manière exacte via une approche itérative ou de façon équivalente, une minimisation de $E_{\text{KS}}[\rho]$ sera possible.

En effet, Kohn-Sham ont rassemblé toutes les ignorances au sujet du problème électronique dans le terme E_{XC} , et ils ont essayé de mettre cette contribution inconnue à l'énergie électronique du système fictif aussi petite que possible (en réalité, E_{XC} est beaucoup plus petite que E_{ne} , T_S et E_{H} ; trois énergies qui déterminent de façon générale les propriétés des systèmes électroniques⁸). Afin de rendre la DFT pratiquement utilisable, différentes approximations ont été proposées pour mieux traiter les effets d'échange-corrélation inclus dans le terme énergétique E_{XC} .

2.3.3. Approximations de l'échange-corrélation dans la DFT

2.3.3.1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'idée principale de l'approximation de la densité locale (LDA pour Local Density Approximation) est de considérer un système électronique inhomogène comme étant localement homogène, puis utiliser l'énergie d'échange et de corrélation correspondante à un gaz homogène d'électrons qu'est le seul système pour lequel la forme d'énergie d'échange-corrélation est connue avec précision⁹. Cette approximation (LDA) consiste à considérer la densité $\rho(\mathbf{r})$ comme étant localement constante et uniforme. Seule la densité est prise en compte dans la fonctionnelle d'échange-corrélation et l'influence des variations de la densité autour d'un point \mathbf{r} sur l'échange-corrélation est négligée.

L'énergie d'échange-corrélation dans la LDA s'exprime alors de la manière suivante :

⁸Bien que $E_{\text{XC}}[\rho]$ est encore une contribution importante depuis que l'énergie de liaison de nombreux systèmes est d'environ la même grandeur que lui, de sorte qu'une description précise de l'échange-corrélation est cruciale pour la prédiction des propriétés de liaison [3].

⁹ La LDA découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons (HEG) (Un gaz homogène d'électrons HEG est un système d'électrons de densité uniforme dans son état fondamental)

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} , \quad (2.38)$$

où $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation (énergie/particule) d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(\mathbf{r})$; $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_{XC}^{HEG}[\rho]$.

La densité d'énergie ε_{XC} , dans la LDA, est une propriété locale ne dépend que de la valeur locale de $\rho(\mathbf{r})$ en chaque point \mathbf{r} dans l'espace.

$E_{XC}^{LDA}[\rho]$ se décompose en deux contributions : échange $E_X^{LDA}[\rho]$ et corrélation $E_C^{LDA}[\rho]$;

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = E_X^{LDA}[\rho] + E_C^{LDA}[\rho] . \quad (2.39)$$

Pour un gaz homogène d'électrons, l'énergie d'échange est donnée, avec précision, par la formule de Dirac [7] :

$$\begin{cases} E_X^{LDA}[\rho] = -C_X \int \rho^{4/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ \varepsilon_X^{LDA}[\rho] = -C_X \rho^{1/3}(\mathbf{r}) \end{cases} \quad (2.40)$$

$$\text{avec } C_X = -(3/4)\sqrt[3]{3/\pi} . \quad (2.41)$$

La densité d'énergie d'échange, ε_X^{LDA} , peut être exprimée en fonction de la distance inter-électrons moyenne, r_s , comme suit :

$$\begin{cases} \varepsilon_X^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4}\sqrt[3]{\frac{9}{4\pi^2}}\frac{1}{r_s} = -\frac{0.458}{r_s} \text{ u.a} \\ r_s = \sqrt[3]{3/(4\pi\rho)} \text{ (en unité atomique, u.a)} \end{cases} . \quad (2.42)$$

Pour la deuxième partie de la fonctionnelle d'échange-corrélation, la partie de corrélation, aucune expression analytique explicite de ce type n'est connue. Cependant, depuis le début des années 1970 plusieurs paramétrisations ont été proposées ; Barth et Hedin (1972) [8], Vosko et al (1980) [9], et Perdew et Zunger (1981) [10], etc... Les résultats les plus précis sont basés sur les simulations de Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [11].

Dans l'approximation de Perdew et Zunger (utilisée dans notre travail), l'énergie de corrélation est obtenue par interpolation analytique sur une base de données d'énergie de corrélation du gaz uniforme d'électrons issue de calculs quantiques Monte-Carlo effectués par

Ceperley et Alder. Perdew et Zunger ont paramétré la fonctionnelle de corrélation de Ceperley et Alder pour le gaz d'électrons à spin polarisé (P) et à spin non-polarisé (U).

$$\varepsilon_C^{\text{PZ}}[\rho] = \begin{cases} A \ln r_s + B + Cr_s \ln r_s + Dr_s, & r_s \leq 1, \\ \gamma / (1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s), & r_s > 1. \end{cases} \quad (2.43)$$

Pour $r_s \leq 1$, l'expression ci-dessus provient de l'approximation de phase aléatoire (RPA), et a été calculé par Gell-Mann et Brueckner (1957) [12]. Elle est valide dans la limite des systèmes électroniques plus denses, et fixe les valeurs des coefficients principaux $A^U = 0.0311$ $B^U = -0.048$. Les coefficients restants ont été ajustés sur les résultats de Monte Carlo quantique de Ceperley et Alder : $C^U = 0.002$ et $D^U = -0.0116$. À basse densité ($r_s > 1$), Perdew et Zunger ont utilisé l'approche de Padé ajustée aux résultats de Ceperly et Alder, où ils ont obtenu les valeurs numériques $\gamma^U = -0.1423$, $\beta_1^U = 1.0529$ et $\beta_2^U = 0.3334$, pour le gaz non-polarisé.

Dans les systèmes impliquant des électrons non appariés (systèmes magnétiques), il est nécessaire de tenir compte du spin. Pour ce faire, on utilise la LSDA (Local Spin Density Approximation), qu'est l'extension de la LDA aux systèmes à spin polarisé. Cette approximation (LSDA) consiste essentiellement à remplacer la densité d'énergie d'échange-corrélation par une expression à spin polarisé.

Les approximations de la densité local (LDA et LSDA) sont des approximations très réussies pour de nombreux systèmes, en particulier ceux qui possèdent une densité électronique tout à fait uniforme, et aussi pour les systèmes avec des densités moins uniformes comme les molécules et les solides. La LDA s'est révélée aussi appropriée aux calculs des atomes libres et des molécules servant la branche de la chimie quantique ; cette approximation donne des énergies d'ionisation des atomes, des énergies de dissociation des molécules et des énergies de cohésion, avec une précision de 10 à 20%. En générale, elle donne des longueurs de liaisons et des géométries pour les molécules avec une précision surprenante environ 1%. La LDA assure une bonne description pour les systèmes métalliques, avec une sous-estimation du paramètre de réseau approximativement de 2% et énergie de cohésion de 25%. Pour les systèmes solides possédant des liaisons fortes la LDA reproduit avec quelques pour cent près les valeurs expérimentales des longueurs et angles de liaisons,

fréquences de vibration, constantes élastiques, les constantes diélectriques et les coefficients piézoélectriques, même si la LDA montre une légère tendance à les sous-estimer.

En effet, les conditions d'homogénéité des densités de charge électroniques sont difficiles à satisfaire par les solides non métalliques, expliquant ainsi les quelques limites manifestées la LDA pour ce type de systèmes. L'utilisation de la LDA dans les calculs des structures de bandes des semi-conducteurs et des isolants a montré une sous-estimation importante pour les largeurs de bandes interdites, de 40 à 50%. La LDA a rencontré une difficulté dans la description des systèmes fortement corrélés tels que les oxydes de métaux de transition depuis qu'elle a échoué de reproduire l'ouverture du gap d'énergie au niveau de Fermi induite par la corrélation dans ce type de matériaux [13]. Ce défaut est surmonté par l'introduction d'une correction en termes d'interaction intrasite U de Hubbard apportée à cette approximation et donnant lieu à la version LDA+ U [14].

2.3.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour remédier aux défauts des méthodes LDA et L(S)DA, l'approximation du gradient généralisé (GGA pour *Generalized Gradient Approximation*) considère des fonctions d'échange-corrélation dépendantes non seulement de la densité en chaque point r ($\rho(\mathbf{r})$), mais aussi de son gradient ($\nabla\rho(\mathbf{r})$), afin de tenir compte de la non-homogénéité de la densité exacte¹⁰. Dans le cadre de cette méthode, l'énergie d'échange-corrélation peut donc s'écrire sous la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.44)$$

Dans la GGA, l'échange et la corrélation sont traités séparément, comme dans le cas de la LDA :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_x^{GGA}[\rho, \nabla\rho] + E_c^{GGA}[\rho, \nabla\rho], \quad (2.45)$$

Les approximations pour les deux termes (l'échange et la corrélation) sont recherchées individuellement. La partie d'échange de la GGA est celui qui a reçu plus d'attentions, contrairement à la LDA. De manière générale, l'énergie d'échange GGA s'écrit sous la forme :

¹⁰ En fait, la plupart des corrections et des fonctionnelles apportées aujourd'hui à l'échange-corrélation sont nées de l'idée consistant alors à tenir compte des variations locales de la densité à travers son gradient.

$$E_X^{\text{GGA}} = E_X^{\text{LDA}} - \sum_{\sigma} \int F(s_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.46)$$

$$s_{\sigma}(\mathbf{r}) = |\nabla \rho_{\sigma}(\mathbf{r})| / \rho_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r}) \quad (2.47)$$

$F(s_{\sigma})$ est une fonction du gradient réduit s_{σ} de densité de spin σ . $s_{\sigma}(\mathbf{r})$ peut être vu comme une mesure locale de l'inhomogénéité.

Deux classes principales existant pour la fonction du gradient réduit $F(s_{\sigma})$. La première est basée sur une fonctionnelle d'échange GGA développée par Becke en 1988 (B88) [15], dans laquelle $F(s_{\sigma})$ est donnée par l'expression suivante :

$$F^{B88}(s_{\sigma}) = \beta s_{\sigma}^2 / (1 + 6\beta s_{\sigma} \sinh^{-1} s_{\sigma}), \quad (2.48)$$

où β est un paramètre empirique déterminé par ajustement via la méthode des moindres carrés aux énergies d'échange, obtenues à partir de calculs de type Hartree-Fock, des atomes de gaz rares ($\beta = 0.0042$ u.a). La fonctionnelle B88 sert la base de nombreuses autres fonctionnelles, y compris la fonctionnelle FT97 proposée par Filatov et Thiel [16], l'échange de la PW91 de Perdew [17], et les fonctionnelles CAM(A) et la CAM(B) développées par Handy et ses collaborateurs [18]. La deuxième classe de fonctionnelles d'échange GGA utilise pour $F(s_{\sigma})$ une fonction rationnelle du gradient réduit de densité. Les plus connus sont les premières fonctionnelles de Becke (B86) [19] et Perdew (P86) [20], la fonctionnelle LG proposée par Lacks et Gordon [21], la PBE96 de Perdew-Burke-Ernzerhof [22].

Les fonctionnelles de corrélation GGA possèdent des formes analytiques encore plus compliquées et la physique sur laquelle elles se reposent n'est pas très évidente. Parmi les plus populaires on cite comme exemples la partie corrélation de la fonctionnelle de Perdew P86 [19]. Les paramètres qui composent son expression analytique ont été ajustés pour reproduire exactement l'énergie de corrélation de l'atome de Néon. Celles de Perdew-Wang (PW91) [17] et Perdew-Bourke-Ernzerhof (PBE) [22]. Ces dernières sont basées sur les propriétés exactes sans l'aide des paramètres empiriques. La plus populaire des fonctionnelles de corrélation est celle proposée par Lee-Yang-Parr (LYP) [23], elle a la particularité de ne pas être fondée sur le modèle de gaz uniforme d'électrons et elle découle de l'expression de l'énergie de corrélation de l'atome d'hélium calculée avec la fonction d'onde corrélée de Colle et Salvetti [24].

En principe, chaque fonctionnelle d'échange pourrait être combinée avec n'importe quelle des fonctionnelles de corrélation, mais seulement quelques combinaisons sont

actuellement en cours d'utilisation. La partie d'échange est presque exclusivement choisie d'être la fonctionnelle de Becke qui est soit combiné avec la fonctionnelle de corrélation de Perdew (P86) ou celle de Lee-Yang-Parr (LYP), notées BP86 et BLYP. Parfois la fonctionnelle de corrélation PW91 est utilisée aussi, correspondant à 'BPW91'.

Comme un exemple de fonctionnelles d'échange-corrélation GGA, l'expression de la fonctionnelle proposée par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [22], celui utilisée dans la présente thèse, est :

$$E_X^{\text{PBE}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_X^{\text{LDA}}[\rho] F_X(s) d\mathbf{r}, \quad (2.49)$$

$$\text{avec } F_X(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + bs^2/\kappa}, \quad s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_F\rho} \quad \text{et } k_F = \sqrt[3]{3\pi^2\rho} \quad (2.50)$$

$$\kappa = 0.804 \quad \text{et } b = 0.21951.$$

La fonctionnelle de corrélation est donnée par :

$$E_C^{\text{PBE}} = \int \rho(\mathbf{r}) [\varepsilon_C^{\text{LDA}} + H(r_s, t)] d\mathbf{r}, \quad (2.51)$$

$$\text{où } H(r_s, t) = \gamma \log \left(1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right), \quad (2.52)$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp(-\varepsilon_C^{\text{LDA}} / \gamma) - 1 \right]^{-1}, \quad t = \frac{|\nabla\rho|}{2k_s\rho} \quad \text{et } k_s = \sqrt{4k_F/\pi} \quad (2.53)$$

$$\gamma = 0.031090690869 \quad \text{et } \beta = 0.066724550$$

Introduisant semi-localement les non-homogénéités de la densité à travers un développement de l'énergie de l'échange-corrélation en série de puissance de la densité et de ses gradients, les approches GGA ont amélioré les résultats de la LDA pour les cas atomiques et moléculaires. Leur succès dans le cas des solides est sensiblement dépendant de la nature des systèmes traités et des propriétés recherchées. Pour les systèmes métalliques à base de métaux de transitions TMs, les fonctionnelles GGA a offert une meilleure description de leurs propriétés de l'état fondamental que la LDA : les énergies de cohésion calculées pour les métaux de transitions par la GGA sont meilleures que celles obtenues par la LDA. Le traitement des solides semi-conducteurs et des isolants sur la base d'une application de la GGA a révélé une sous-estimation (par rapport à l'expérimental) des valeurs de leurs bande interdite (gap d'énergie) presque de même ordre que la LDA. En pratique, les fonctionnelles GGA permettent une amélioration significative des résultats calculées par rapport à la LDA,

mais on doit noter que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite.

2.4. Méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham

Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité de Kohn-Sham, on doit résoudre l'équation aux valeurs propres suivante :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})] \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (2.54)$$

$$\text{avec } \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.55)$$

N est le nombre d'électrons, et f_i sont les nombres d'occupations correspondant aux états propres à un électron [25].

Le potentiel externe V_{ext} représentant l'interaction électrons-noyaux et le potentiel de Hartree V_{H} sont donnés comme suivant :

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = -\sum_{I=1}^P Z_I / |\mathbf{r} - \mathbf{R}_I| \quad (2.56)$$

$$V_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \quad (2.57)$$

Le potentiel d'échange-corrélation V_{XC} est défini par l'une des expressions donner par (GGA, LDA, ...).

Afin de résoudre les équations de de Kohn-Sham (2.54 à 2.57) on doit effectuer deux choix très importants :

- ✓ La manière de traiter l'interaction électron-noyau ;
- ✓ Trouver un moyen mathématique pour représenter les orbitales monoélectronique, c.-à-d., choisir une base de projection pour les orbitales de Kohn-Sham, $\varphi_i(\mathbf{r})$.

La figure 2.1 montre les principaux choix existants dans le cadre de la DFT pour les différents termes de l'équation de Kohn-Sham (2.54). Dans notre choix on doit retenus les principes généraux suivants :

- (i) Dans le cas des éléments légers, l'énergie cinétique peut être traitée de façon non-relativiste, tandis qu'une formulation relativiste améliore significativement les calculs sur les systèmes comportant des éléments lourds, tels que les terres rares.

- (ii) Le choix du traitement de l'échange-corrélation est relativement indépendant des conditions aux limites, de la forme du potentiel, et de la base choisies pour les $\varphi_i(\mathbf{r})$.
- (iii) Les bases de type *orbitale localisée* ou *orbitales atomiques* (i.e. : numérique, de type Slater et de type Gaussienne) peuvent être utilisées pour les systèmes périodiques et les systèmes aperiodiques (molécules).
- (iv) Les bases d'*ondes planes* sont adaptées pour le traitement des systèmes périodiques (cristaux).
- (v) Le traitement du potentiel est très étroitement lié au choix de la base de fonction d'ondes. Par exemple, une base d'*ondes planes* pure n'a de signification qu'avec l'utilisation d'un *pseudopotential*, ainsi qu'une base d'*ondes planes augmentées* (APW) est typiquement utilisée dans un traitement *tous électrons* (AE), en appliquant les conditions aux limites périodiques.

Les choix d'implémentation se font afin de minimiser le coût des calculs, tout en maintenant un niveau de précision élevé sur les résultats obtenus.

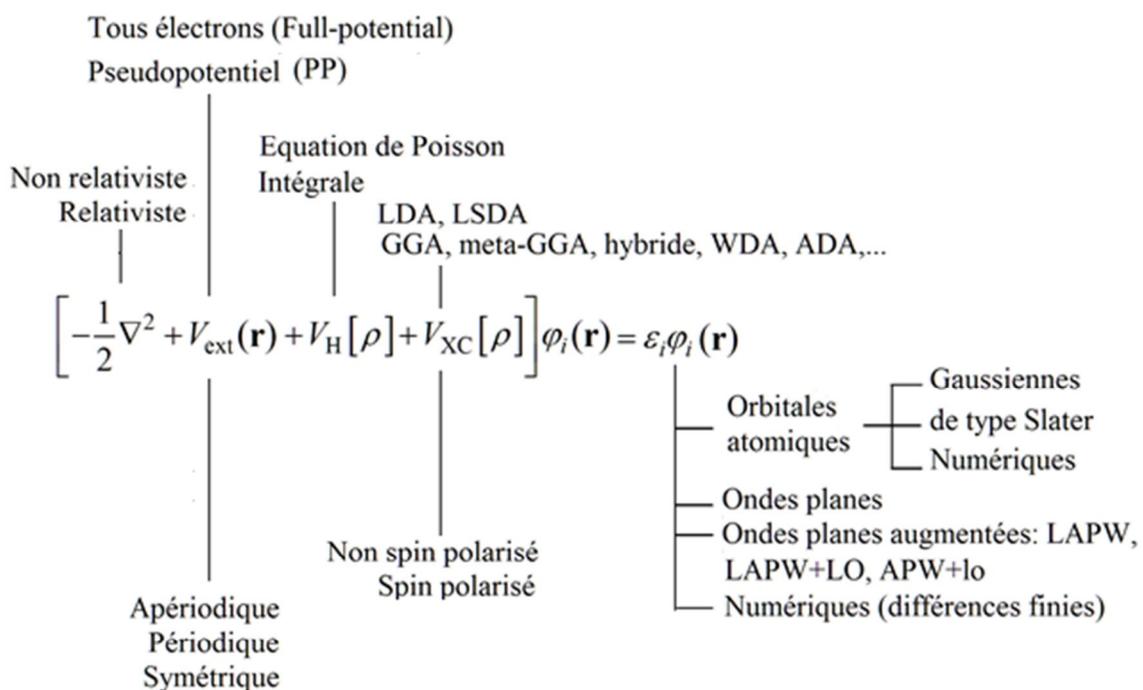


Figure (2.1): Représentation schématique des principaux choix disponibles dans le cadre de la DFT.

2.4.1. Cycle autocohérent de résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham implique généralement l'utilisation d'une procédure itérative et auto-cohérente, comme décrite sur la figure 2.2. Le point de départ d'un calcul self-consistant de ce type est une structure cristalline, ou fréquemment des positions atomiques d'une cellule donnée. Pour chaque type d'atome constituant le système étudié, on calcul la densité de charge par un calcul atomique qui n'est rien d'autre que la résolution itérative et auto-cohérente de l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé. Compte tenu des positions atomiques dans le système, on superpose les densités de charge atomiques, ce qui conduit à une densité du cristal ρ_{in} , qui devienne le point de départ du cycle self-consistant $\rho_{\text{in}} = \rho^{\text{systeme}} = \sum_{\text{at}} \rho^{\text{at}}$. Ensuite, à partir de ρ_{in} on calcule le potentiel de Kohn-Sham, leurs différentes composantes se calculent séparément. (i) Le potentiel externe est typiquement la somme des potentiels nucléaires centrés aux positions atomiques ; $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \sum_n V_n$. (ii) Le potentiel de Hartree peut être calculé soit par intégration directe de la densité (équation 2.58), ou par résolution de l'équation de Poisson ($\nabla^2 V_{\text{H}} = -4\pi\rho$). L'équation de Poisson est couramment utilisée dans le cas des solides, tandis que le calcul direct de l'intégrale de l'équation (2.58) est souvent employé si les fonctions de base utilisées sont de type gaussien [2]. (iii) Le potentiel d'échange-corrélation est défini par la dérivée par rapport à la densité de l'énergie d'échange-corrélation, donnée par une des approximations LDA, GGA, ...etc. Après calcul du potentiel et résolution de l'équation séculaire : $(\mathbf{H} - \varepsilon_i \mathbf{S}) = 0$ (\mathbf{H} représente la matrice Hamiltonienne et \mathbf{S} la matrice des recouvrements), la nouvelle densité de charge ρ^{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire (ρ^{out} se calcul à partir des orbitales de Kohn-Sham φ_i moyennant l'équation (2.56)). On compare ensuite ρ^{out} et ρ^{in} , si elles sont différentes, on détermine une nouvelle ρ_{in} en mélangeant ρ^{out} et ρ^{in} et on recommence le cycle auto-cohérent. Les deux densités de charge ρ^{in} et ρ^{out} sont combinées selon la relation

$$\rho_{\text{in}}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{\text{in}}^i + \rho_{\text{out}}^i, \quad (2.58)$$

dans laquelle l'exposant i indique le rang de l'itération et α est le paramètre de mélange, qui doit être suffisamment petit pour atteindre la convergence ($0 < \alpha \leq 1$). Le calcul se converge quand ($\rho_{\text{out}} = \rho_{\text{in}}$).

La procédure itérative est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée (tests de convergence sur l'énergie et/ou les charges). Lorsque la convergence est atteinte, on accède à l'énergie de l'état fondamental du système ; si une optimisation de géométrie est à accomplir, les forces sont aussi minimisées via un second cycle auto-cohérent (Figure 2.2).

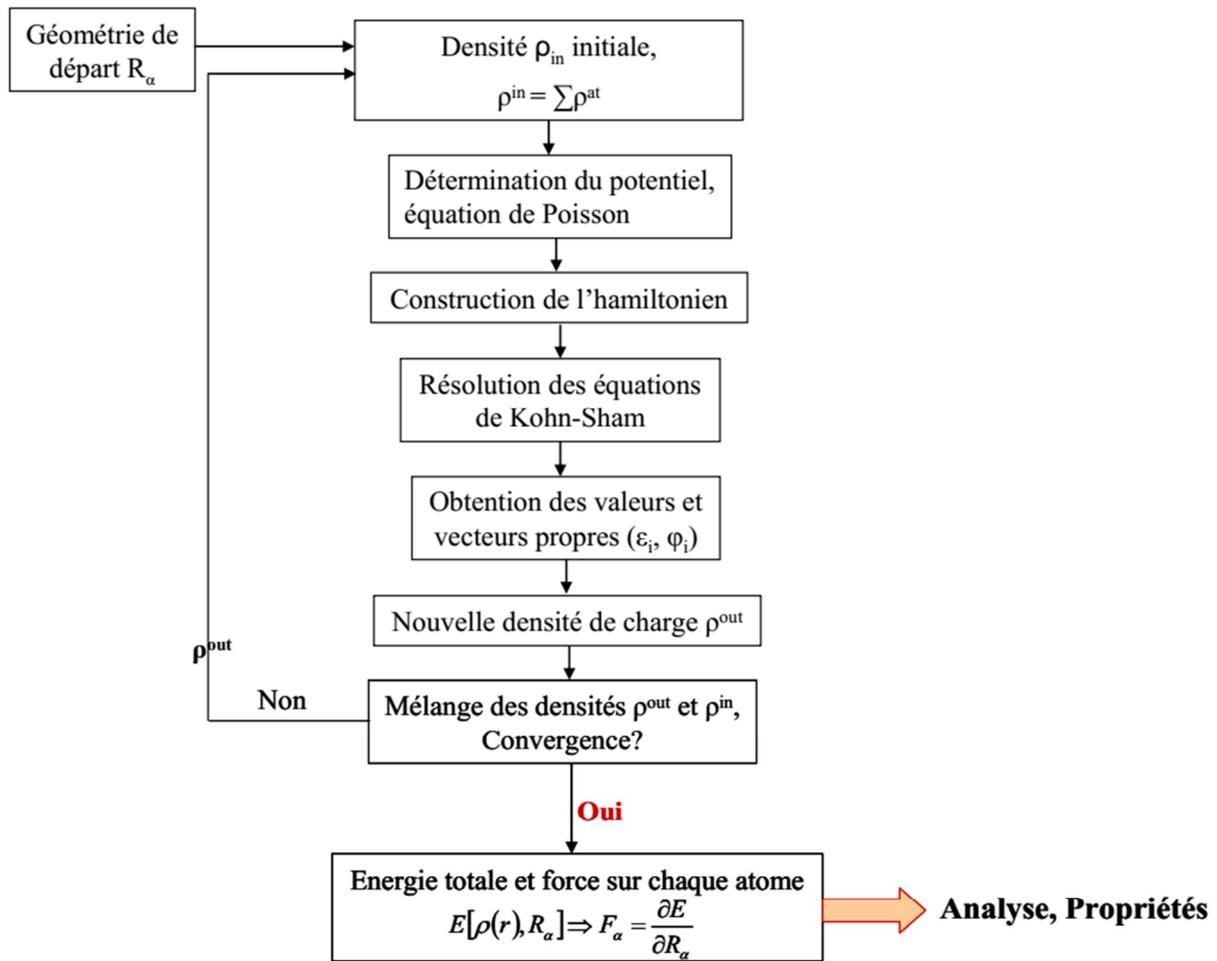


Figure (2.2) : Représentation du cycle self-consistant de résolution des équations de Kohn-Sham

2.4.2. L'approche d'ondes planes

2.4.2.1. Symétrie cristalline et théorème de Bloch

2.4.2.1.1. Symétrie cristalline

L'une des caractéristiques fondamentales des systèmes cristallins est la symétrie de translation. Dans les réseaux cristallins les atomes sont positionnés de manière régulière et périodique et forment une structure qui se répète périodiquement dans les trois directions de l'espace et d'une façon infinie. Le potentiel cristallin agissant sur les électrons possède la périodicité du réseau :

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}) \tag{2.59}$$

où $\mathbf{R} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$ est le vecteur de translation du réseau directe, avec \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 et \mathbf{a}_3 sont les vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau suivant les trois directions de l'espace, et l_1 , l_2 et l_3 sont des entiers.

Notamment, la densité électronique et le potentiel effectif de Kohn-Sham sont ainsi périodiques et ont \mathbf{R} comme vecteur de translation :

$$\rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \rho(\mathbf{r}) \quad (2.60)$$

et
$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (2.61)$$

En conséquence, l'Hamiltonien électronique et toutes les quantités physiques décrivant le système périodique sont également caractérisés par l'invariance translationnelle du réseau dans la mesure où l'opérateur Hamiltonien commute avec les opérateurs qui génèrent des translations à travers les points du réseau. Les équations de Kohn-Sham étant vérifiées dans tout l'espace, une fonction d'onde $\varphi_i(\mathbf{r})$ doit dépendre de cette périodicité.

2.4.2.1.2. Théorème de Bloch

Le Théorème de Bloch [26] énoncé que la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel externe périodique peut être écrite sous forme d'onde plane $e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})}$ qui multiplie une fonction $u_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ayant la périodicité du réseau de Bravais :

$$\varphi_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})} u_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) \quad (2.62)$$

avec
$$u_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) \quad (2.63)$$

\mathbf{k} est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (1^{ère} ZB) du réseau réciproque du cristal (appelé aussi vecteur de Bloch), et caractérisant la fonction d'onde $\varphi_j(\mathbf{r})$ et les valeurs propres correspondantes ε_j .¹¹

Des deux équations (2.62) et (2.63) on peut écrire pour tout vecteur \mathbf{R} appartenant au réseau de Bravais :

$$\varphi_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R})} \varphi_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}), \quad (2.64)$$

$e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R})} \varphi_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r})$ représente la partie périodique de la fonction d'onde.

¹¹ Pour un \mathbf{k} donné il existe plusieurs états propres indépendants.

2.4.2.2. Développement des $\varphi_j^{(k)}(\mathbf{r})$ sur la base d'ondes planes

En général, dans l'espace réel, toute fonction d'onde peut être décomposée par transformée de Fourier sur une base d'ondes de vecteur \mathbf{G} (vecteur de l'espace réciproque). D'où on peut écrire $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ comme suit

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.65)$$

où $c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ sont les coefficients de Fourier. L'expression générale de la fonction d'onde $\varphi^{(k)}(\mathbf{r})$ s'écrit :

$$\varphi^{(k)}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.66)$$

On définit maintenant les fonctions de base d'ondes planes

$$\phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \Omega^{-1/2} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.67)$$

Pour différents états propres j les fonctions peuvent s'écrire en termes des fonctions d'onde de base tel que :

$$\varphi_j^{(k)}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} c_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}). \quad (2.68)$$

Le facteur de phase, $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, peut être incorporé dans la définition des fonctions de base :

$$\phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \Omega^{-1/2} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.69)$$

et par conséquent, on écrit :

$$\varphi_j^{(k)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} c_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.70)$$

Les coefficients d'ondes planes $c_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ prennent la forme suivante en termes de la fonction d'onde de l'espace réel :

$$c_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = \int_{\Omega} \phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \varphi_j^{(k)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \Omega^{-1/2} \int_{\Omega} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \varphi_j^{(k)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.71)$$

2.4.2.3. Équations de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes

En substituant l'équation (2.70) dans l'équation (2.54) et en intégrant sur tout l'espace, on obtient l'écriture de l'équation de Kohn-Sham dans l'espace de Fourier (dans la base d'ondes planes) [27,28] :

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + \hat{V}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = \varepsilon_{j\mathbf{k}} c_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}'). \quad (2.72)$$

$$\text{avec} \quad -\frac{1}{2} \langle \phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}} | \nabla^2 | \phi_{\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}} \rangle = -\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} \quad (2.73)$$

$$\text{et} \quad \langle \phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}} | \hat{V} | \phi_{\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}} \rangle = \Omega^{-1} \int V(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ = \hat{V}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') = V_{\text{ext}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{\text{H}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{\text{XC}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}'), \quad (2.74)$$

$\hat{V}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$ est la transformée de Fourier du potentiel de Kohn-Sham.

Théoriquement, la base d'ondes planes utilisée devrait être infinie d'après l'équation (2.70). Le nombre d'ondes planes peut en principe être obtenu à partir du nombre de vecteurs \mathbf{G} et \mathbf{k} . Les coefficients de Fourier $c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ associés à une onde plane de forte énergie cinétique sont négligeables devant ceux associés à une onde plane de faible énergie cinétique ($c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ diminuent avec l'augmentation de $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|$). Les $c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ prennent des valeurs négligeables pour $|\mathbf{G}| \rightarrow \infty$, de sorte que l'expansion peut être tronquée à un nombre de termes fini, c.-à-d., limité à toutes les ondes possédant une énergie cinétique inférieure à une certaine énergie de coupure (cutoff) qu'est l'énergie associée au vecteur de coupure \mathbf{G}_{cut} au-delà duquel les $c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ sont considérés nuls :

$$\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_{\text{cut}} \quad (\text{en u.a.}). \quad (2.75)$$

La troncature de la base de projection apportera des erreurs sur le calcul de l'énergie totale et ainsi d'autres quantités physiques. Ces erreurs peuvent être aisément manipulées en augmentant l'énergie de coupure, mais en conséquence le temps de calcul augmente fortement. Alors, on doit déterminer une énergie de coupure, réaliste concernant le temps de calcul, pour laquelle l'énergie totale converge avec la précision voulue.

2.4.2.4. Échantillonnage de la zone de Brillouin

Dans le formalisme de la DFT, le calcul de la densité électronique conditionne toutes les propriétés de l'état fondamental du système. La densité électronique dans la base d'ondes planes (continue) se calcule en intégrant sur toute la zone de Brillouin en sommant sur toutes les bandes j occupées :

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_j \int_{\text{ZB}} \rho_j^{(k)}(\mathbf{r}) d\mathbf{k}, \quad (2.76)$$

$$\text{avec } \rho_j^{(k)}(\mathbf{r}) = |\varphi_j^{(k)}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.77)$$

Il est nécessaire, par conséquent, de connaître les fonctions de Bloch $\varphi_j^{(k)}(\mathbf{r})$ en tout point- \mathbf{k} de la 1^{ère} ZB, ce qui reviendrait à diagonaliser l'équation (2.72) une infinité de fois. En pratique, l'intégrale sur la première ZB dans l'équation (2.76) devrait être approchée par une somme discrète (finie) de $N_{\mathbf{k}}$ points afin d'effectuer un calcul numérique :

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\text{ZB}} d\mathbf{k} \rightarrow \frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \sum_{\mathbf{k}}. \quad (2.78)$$

L'échantillonnage de la ZB devrait être fait avec un nombre de points- \mathbf{k} qui tient compte la symétrie du cristal ce qui permet de réduire le nombre de termes à calculer dans la somme et par conséquent le temps de calcul.

En introduisant le poids $\omega_{\mathbf{k}}$ de chaque points- \mathbf{k} , $\rho(\mathbf{r})$ peut être définie comme suit :

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \sum_{\mathbf{k}}^{\text{ZB}} \rho_j^{(k)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_{\text{irred}}} \sum_{\mathbf{k}}^{\text{ZBI}} \omega_{\mathbf{k}} \rho_j^{(k)}(\mathbf{r}). \quad (2.79)$$

Un autre moyen particulièrement efficace pour réduire le coût numérique du calcul de la densité consiste à utiliser une grille de points de l'espace réciproque judicieusement choisie. Il faut que le maillage de la zone de Brillouin soit suffisamment dense pour décrire correctement les électrons du système. En fait, différentes méthodes d'échantillonnage de la ZB ont été proposées, on cite comme exemple : la méthode de Monkhorst et Pack [29], la méthode de Evarestov et Smirnov [30], la méthode de Chadi et Cohen [31] et la méthode de Joannopoulos et Cohen [32]. La méthode de Monkhorst et Pack, la méthode implémentée dans le code de calcul CASTEP utilisé pour réaliser nos calculs, a l'avantage de conduire à

l'utilisation d'une grille uniforme de points- \mathbf{k} dans la ZBI (ZB réduite), déterminée par une formule valable pour tous les cristaux :

$$\mathbf{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{j=1}^3 \frac{2n_j - 2 + \delta_j}{2N_j} \mathbf{G}_j \quad (2.80)$$

avec $\delta_j = (0, 1)$, $n_j = 1, 2, \dots, N_j$, et \mathbf{G}_j est un vecteur primitif du réseau réciproque.

Pratiquement, la densité du maillage doit être optimisée à l'aide des tests de convergence sur l'énergie totale du système considéré et, de ce fait, la précision des calculs peut être facilement contrôlé en augmentant le nombre de points- \mathbf{k} jusqu'à l'obtention de la convergence sur l'énergie totale de tel sorte que l'erreur introduite par le nombre de points- \mathbf{k} choisi, soit négligeable. Notons ici que plus la taille de la cellule est importante et plus la zone de Brillouin est petite et donc le nombre de vecteurs \mathbf{k} à prendre est moins élevé. La taille de la grille de Monkhorst-Pack et la vitesse de convergence dépendent des propriétés physiques modélisées ainsi que de système étudié.

2.4.3. L'approche des pseudopotentiels (PP)

2.4.3.1. Concept des pseudopotentiels

Le formalisme de l'approche des pseudopotentiels de cette approche consiste à remplacer le système atomique {noyau nu + électrons} par un système {[noyau nu + électrons de cœur] + électrons de valence} équivalent à {cœur ionique + électrons de valence}. Reposant sur l'hypothèse que l'ensemble des propriétés physiques des systèmes électroniques sont gouvernées beaucoup plus par les électrons de valence, les électrons du cœur sont retirés du calcul et remplacés eux et le fort potentiel électrons-noyau par un potentiel doux (un pseudopotentiel) agissant sur des pseudofonctions d'onde plutôt que les fonctions d'onde des électrons de valence¹².

En pratique, les pseudopotentiels se construits de telle sorte qu'au-delà d'un certain rayon de coupure r_c qui définit la sphère à l'intérieur du quelle sont localises les électrons de cœur, le pseudopotentiel et les pseudofonctions d'onde de valence doivent être identiques au vrai potentiel et les vraies fonctions d'onde de valence (pour $|\mathbf{r}| > r_c$, $V_{PP}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r})$ et $\varphi_v^{PP}(\mathbf{r}) = \varphi_v^{AE}(\mathbf{r})$, voir Figure 2.3).

¹² Les fonctions d'onde de valence oscillent rapidement dans la région du cœur dû au fort potentiel ionique dans cette région, ces oscillations maintenir l'orthogonalité (la contrainte requise par le principe d'exclusion de Pauli) entre les fonctions d'onde du cœur et celles de valence et sont relativement difficiles à décrire utilisant une base d'ondes planes.

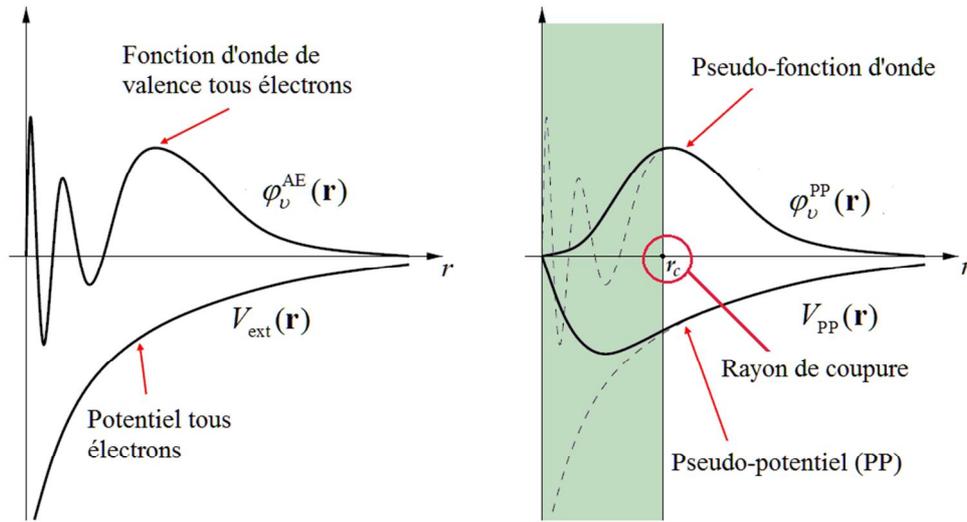


Figure (2.3) : Représentation schématique de la construction de la pseudo-fonction d'onde et le pseudopotentiel.

2.4.3.2. Théorie des pseudopotentiels

L'approche des pseudopotentiels a été initialement proposée par Fermi (en 1934) [33] puis Hellmann (en 1935) [34], mais cependant, malgré la simplification apportée aux calculs de la structure électronique, les pseudopotentiels sont restés oubliés jusqu'à la fin des années 50. Ce n'est qu'en 1959, avec les travaux de Phillips et Kleinman [35-36], que les pseudopotentiels ont été relancés à nouveau [37]. Phillips et Kleinman [35] ont montré que l'on peut construire pseudofonction d'onde φ_v^{PP} qui n'est pas orthogonale aux états du cœur φ_c par combinaison des fonctions d'ondes du cœur et les fonctions d'onde de valence tous électrons φ_v^{AE} :

$$|\varphi_v^{PP}\rangle = |\varphi_v^{AE}\rangle + \sum_{\alpha,c} a_{vc} |\varphi_{\alpha,c}\rangle, \quad (2.81)$$

avec $a_{vc} = \langle \varphi_{\alpha,c} | \varphi_v^{PP} \rangle$. L'équation de Schrödinger pour cette pseudofonction conduit à :

$$H |\varphi_v^{PP}\rangle = \varepsilon_v |\varphi_v^{AE}\rangle + \sum_{\alpha,c} a_{vc} \varepsilon_c |\varphi_{\alpha,c}\rangle = \varepsilon_v |\varphi_v^{PP}\rangle + \sum_{\alpha,c} a_{vc} (\varepsilon_{\alpha,c} - \varepsilon_v) |\varphi_{\alpha,c}\rangle, \quad (2.82)$$

avec $\varepsilon_{\alpha,c}$ et ε_v sont respectivement les valeurs propres de cœur et de valence. Ainsi, en introduisant la définition de a_{vc} ,

$$\left[H + \sum_{\alpha,c} (\varepsilon_v - \varepsilon_{\alpha,c}) |\varphi_{\alpha,c}\rangle\langle\varphi_{\alpha,c}| \right] \varphi_v^{\text{PP}} = \varepsilon_v^{\text{PP}} \varphi_v^{\text{PP}}. \quad (2.83)$$

Par conséquent, les pseudoétats satisfont l'équation de Schrödinger avec une contribution additionnelle, V^{R} à l'Hamiltonien.

$$V^{\text{R}} = \sum_{\alpha,c} (\varepsilon_v - \varepsilon_{\alpha,c}) |\varphi_{\alpha,c}\rangle\langle\varphi_{\alpha,c}|, \quad (2.84)$$

V^{R} est différent d'un terme potentiel normal depuis qu'il dépend de l'énergie à travers ε_v [25]. L'ajout de V^{R} au potentiel original, \hat{v} , contenu dans l'Hamiltonien donne le pseudopotentiel de Phillips-Kleinman \hat{V}^{PK} [14] :

$$\hat{V}^{\text{PK}} = \hat{v} + \sum_{\alpha,c} (\varepsilon_v - \varepsilon_{\alpha,c}) |\varphi_{\alpha,c}\rangle\langle\varphi_{\alpha,c}| \quad (2.85)$$

Ce pseudopotentiel est non-local et dépend de l'énergie propre de l'état électronique l'on veut trouver. En dehors de la région du cœur \hat{V}^{PK} devient égale à \hat{v} de puis que les fonctions d'ondes du cœur se disparaissent. Ainsi, il existe un certain rayon r_c autour d'un atome au-delà duquel la contribution de V^{R} est négligeable [25].

Le potentiel Phillips et Kleinman a ensuite été généralisée [1] sous la forme :

$$\hat{V}^{\text{PP}} = \hat{v} + \sum_c |\varphi_c\rangle\langle\zeta_c|, \quad (2.86)$$

où ζ_c est un ensemble de fonctions. On écrit de façon générale le pseudopotentiel comme un développement sur les harmoniques sphériques :

$$\hat{V}^{\text{PP}}(r) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l v_l^{\text{PP}}(r) |lm\rangle\langle lm| = \sum_{l=0}^{\infty} v_l^{\text{PP}}(r) \hat{P}_l, \quad (2.87)$$

avec $\langle r|lm\rangle = Y_{lm}(\theta, \phi)$ les harmoniques sphériques, $\hat{P}_l = \sum_{m=-l}^l |lm\rangle\langle lm|$ est l'opérateur de projection du moment angulaire l , et $v_l^{\text{PP}}(r)$ est le pseudopotentiel correspond à l . Ce type de pseudopotentiel est dit pseudo-local ou l -dépendant (local pour la variable r mais pas pour les

variables angulaires θ et ϕ)¹³. Dans le cas général, le pseudopotentiel peut s'écrire sous forme d'une somme de parties ; une partie locale (dépendante de r seulement) et en une partie non-locale qui prend en compte la dépendance en l :

$$\hat{V}^{\text{PP}}(r) = v_{\text{loc}}^{\text{PP}}(r) + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \Delta v_l^{\text{PP}}(r) \hat{P}_l, \quad (2.88)$$

$v_{\text{loc}}^{\text{PP}}(r)$: Le potentiel local (représentant l'interaction de Coulomb écrantée),

$\Delta v_l^{\text{PP}}(r)$: Le potentiel non-local pour la composante de l ($\Delta v_l^{\text{PP}}(r) = v_l^{\text{PP}}(r) - v_{\text{loc}}^{\text{PP}}(r)$).

l_{max} a typiquement pour valeur 1 ou 2 [2].

2.4.3.3. Pseudopotentiel à norme conservée

Une étape cruciale vers des pseudopotentiels plus réalistes a été donnée par Toppet et Hopfield [38], on suggère que le pseudopotentiel doit être ajusté de telle sorte qu'il décrive la densité de charge de valence avec précision. Sur la base de cette idée, des pseudopotentiels modernes sont obtenus en inversant l'équation de Schrödinger pour l'atome libre Schrödinger pour une configuration électronique de référence donnée [39], et en forçant les pseudofonctions d'onde à se coïncident avec les vraies fonctions d'onde de valence au-delà d'une certaine distance r_c . Les fonctions d'onde pseudo sont également contraintes d'avoir la même norme que les vraies fonctions d'onde de valence. Ces conditions peuvent être écrites comme [37]:

$$\begin{aligned} R_l^{\text{PP}}(r) &= R_{nl}^{\text{AE}}(r) && \text{pour } r > r_c \\ \int_0^{r_c} r^2 |R_l^{\text{PP}}(r)|^2 dr &= \int_0^{r_c} r^2 |R_{nl}^{\text{AE}}(r)|^2 dr && \text{pour } r < r_c \end{aligned} \quad (2.89)$$

où $R_l(r)$ est la partie radiale de la fonction d'onde avec un moment angulaire l . L'indice n dans les vraies fonctions d'onde indique le niveau de valence. La distance r_c , au-delà duquel les vraies et les pseudos fonctions d'ondes (R_l^{PP} et R_l^{AE}) sont égales est également dépendante l .

En plus des deux conditions données dans l'équation (2.89), il y a encore trois autres imposées au pseudopotentiel :

¹³ Si toutes les composantes angulaires du pseudopotentiel sont prises pour être les mêmes, le pseudopotentiel est dit local [6].

- (i) Les pseudofonctions d'ondes ne devraient pas avoir des surfaces nodales (les fonctions d'onde pseudo ne doit pas avoir des nœuds).
- (ii) Les valeurs propres des fonctions d'ondes pseudo (PP) et tous électrons (AE) doivent être égales pour une configuration électronique choisie de l'atome ;

$$\varepsilon_l^{\text{PP}} = \varepsilon_{nl}^{\text{AE}} . \quad (2.90)$$

- (iii) Les dérivées logarithmiques des fonctions d'ondes pseudo et tous électrons s'accordent pour $r \geq r_c$.

Les potentiels ainsi construits se nomment les pseudopotentiels à norme conservée. Ce sont des potentiels semi-locaux qui dépendent des énergies des niveaux électroniques de référence, $\varepsilon_l^{\text{AE}}$ [37].

2.4.3.4. Construction et génération d'un pseudopotentiel ab-initio

En résumé, pour construire un pseudopotentiel la procédure est la suivante :

- i) Les équations radiales de Schrödinger pour l'atome libre pour sont résolues en tenant compte de tous les électrons, dans une configuration de référence donnée¹⁴ :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + v_{\text{KS}}^{\text{AE}}[\rho^{\text{AE}}](r) \right] r R_{nl}^{\text{AE}}(r) = \varepsilon_{nl}^{\text{AE}} r R_{nl}^{\text{AE}}(r) \quad (2.91)$$

Le potentiel de Kohn-Sham, $v_{\text{KS}}^{\text{AE}}$, est donné par

$$v_{\text{KS}}^{\text{AE}}[\rho^{\text{AE}}](r) = -\frac{Z}{r} + v_{\text{H}}[\rho^{\text{AE}}](r) + v_{\text{XC}}[\rho^{\text{AE}}](r) \quad (2.92)$$

$\rho(\mathbf{r})$ est la somme des densités pour les états occupés, et Z est la charge du noyau nu.

- ii) Ensuite, utilisant la condition de conservation de la norme (équation (2.89)), les fonctions d'ondes pseudos sont déterminées¹⁵.

¹⁴ Une approximation sphérique est supposée pour le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation, et les effets relativistes ne sont pas considérés.

¹⁵ La pseudofonction d'onde radiale $R_l^{\text{PP}}(r)$ est construite selon un des méthodes disponibles, par exemple celle de Hamann ou Troullier et Martins.

- iii) Maintenant, une fois les pseudofonctions d'onde sont obtenues, le pseudopotentiel écranté par les électrons de valence se détermine par inversion de l'équation de Schrödinger radiale
- iv) En connaissant de la fonction d'onde de pseudo, le pseudopotentiel (écranté par les électrons de valence) se détermine par inversion de l'équation de Kohn-Sham radiale pour la pseudofonction d'onde et la densité électronique de valence

$$v_{l,\text{scr}}^{\text{PP}}(r) = \varepsilon_l^{\text{PP}} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r^2 R_l^{\text{PP}}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r R_l^{\text{PP}}(r)]. \quad (2.93)$$

Le pseudopotentiel résultant, $v_{l,\text{scr}}^{\text{PP}}$, contient encore des effets d'écrantage (screening effects) à cause des électrons de valence qui doivent être soustraits pour donner :

$$v_l^{\text{PP}}(r) = v_{l,\text{scr}}^{\text{PP}}(r) - v_{\text{H}}[\rho^{\text{PP}}](r) - v_{\text{XC}}[\rho^{\text{PP}}](r) \quad (2.94)$$

avec $\rho^{\text{PP}} = \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{m=-l}^l |r R_l^{\text{PP}}(r)|^2$

où l_{max} est le moment angulaire le plus élevé présenté dans l'atome isolé dans la configuration de référence. Notons ici, que seulement une pseudofonction d'onde par composante de moment angulaire entre dans la pseudodensité de valence, ρ^{PP} [25].

Les rayons de coupure, r_c , ne sont pas des paramètres ajustables du pseudopotentiel. Le choix d'un r_c donné établit uniquement la région où les pseudos et les vraies fonctions d'ondes se coïncident. Par conséquent r_c peut être considéré comme une mesure de la qualité du pseudopotentiel. La plus petite valeur possible de r_c est déterminée par l'emplacement de la surface nodale la plus extérieure des vraies fonctions d'onde. Pour un rayon de coupure proche de ce minimum, le pseudopotentiel est très réaliste, mais aussi très forte. Si de très grands rayons de coupure sont choisis, les pseudopotentiels seront doux et presque indépendant angulaire du moment angulaire, mais aussi très irréaliste. Un potentiel doux (lisse) conduit à une convergence rapide des calculs à base ondes planes. Le choix du rayon de coupure idéal est alors le résultat d'un équilibre entre la taille de la base d'ondes considérée et la précision pseudopotentiel [37].

Différentes approches ont été proposées pour générer des pseudopotentiels réalisant les conditions précédentes (équation (2.89)-(2.70)); une des paramétrisations les plus utilisées pour les pseudofonctions d'onde est celle proposée en 1979 par Hamann et al (HSC) [40] et

qui a été ensuite raffiné par Bachelet et *al* (BHS) [41]. Ces derniers ont calculé les pseudopotentiels exacts pour tous les éléments du tableau périodique. Kerker [42] a présenté une approche alternative employant des représentations analytiques simples pour les pseudofonctions d'onde à l'intérieur de rayon de coupure r_c , et qui rapporte des pseudopotentiels de qualité comparable. L'approche de Kerker a été encore raffinée par Troullier et Martins [43,44]. La méthode de calcul BHS a été très efficace, car elle a séparé les calculs *ab initio* de la génération des pseudopotentiels (voir pour plus de détail les livres de référence [2] et [25]).

En réalité, si les pseudopotentiels à norme conservée sont bien transférables¹⁶, c'est souvent au prix d'une énergie de coupure et ainsi un temps de calcul assez important. Dans la plupart des cas, une énergie de coupure d'ondes planes plus élevée est requise quand il y a des orbitales étroitement liées possédant une fraction importante de leur poids à l'intérieur de la région de cœur, tel que les métaux de transition et les terres rares. Dans le cadre des pseudopotentiels à norme conservée, on ne peut pas diminuer le cutoff sans perdre cette information (la conservation de norme), on parle alors des pseudopotentiels durs. Également, pour le cas des systèmes composés de différents éléments, il suffit qu'un seul soit dur pour que l'on soit obligé d'utiliser une énergie de coupure élevée ; le pseudopotentiel le plus dur est celui qui fixe l'énergie de coupure. Afin de remédier à ce défaut, Vanderbilt [45] a proposé une méthode différente pour la construction des pseudopotentiels, s'affranchissant de la condition de conservation de norme tout en maintenant les autres. Ces pseudopotentiels sont caractérisés par des pseudofonctions d'onde lisses dans les régions du cœur, et s'appellent *pseudopotentiels ultrasoft* (ultrasoft ; USPP).

2.4.3.5. Pseudopotentiels ultra doux (US-PP)

Un but des pseudopotentiels est de créer des pseudofonctions qui sont aussi "lisse" que possible, et ainsi sont exactes. Dans les calculs à base d'ondes planes des fonctions d'ondes de valence sont développées en composantes de Fourier, et le coût des calculs dépend fortement du nombre de composantes de Fourier nécessaires dans le calcul. Ainsi, pour maximiser la douceur "smoothness" des pseudofonctions, il faut minimiser le nombre de composantes de Fourier (dans l'espace de Fourier) nécessaire pour décrire les propriétés de valence à une

¹⁶ Transférable signifie qu'un pseudopotentiel généré pour une configuration atomique donnée doit reproduire les autres avec précision.

précision donnée. Les pseudopotentiels à norme conservée atteignent l'objectif de précision, généralement à un certain sacrifice de douceur.

En 1990, Vanderbilt introduite l'approche des ‘pseudopotentiels ultradoux’ dans laquelle les pseudofonctions d'ondes sont conditionnées à être égales aux fonctions d'onde tous électrons au-delà de r_c (comme dans le concept de conservation de la norme), mais elles sont autorisées à être aussi lisses que possible à l'intérieur de r_c . Afin de permettre aux pseudofonctions d'ondes d'être aussi lisses que possible à l'intérieur du rayon r_c , la contrainte de conservation de norme est abandonnée. Dans ce cadre, des grands rayons r_c sont considérées réduisant ainsi l'énergie de coupure des ondes planes requise dans les calculs. Trois difficultés (complications) en résultant de ce choix :

- ✓ Premièrement, comme les pseudofonctions sont égales aux fonctions d'ondes tous électrons dans l'espace interstitiel (ont la même norme), mais ne possèdent pas la même norme à l'intérieur de r_c , elles sont nécessairement non normalisées. Le non normalisation introduira un recouvrement non diagonal dans l'équation séculaire.
- ✓ Deuxièmement, la pseudodensité de charge n'est pas obtenue par le calcul de la somme des modules carrés des fonctions d'ondes comme c'était le cas avec les pseudopotentiels à norme conservée. Ceci produit, en plus, une mauvaise densité de charge. Un terme augmenté doit être ajouté à la pseudodensité calculée dans la région de cœur.
- ✓ Une troisième complication, mais moins importante est la relaxation de la norme conservée qui entraînera une baisse de la transférabilité des pseudopotentiels.

Cependant, les pseudopotentiels proposés par Vanderbilt ont été présenté pour une utilisation dans des calculs à grandes échelles, pour lesquels le coût de génération des pseudopotentiels est quasiment négligeable face au coût des calculs [25].

La construction de Vanderbilt commence par la forme séparable généralisée, multi-référence, des pseudopotentiels non-locaux, en redéfinissant l'opérateur potentiel non-local comme [2]:

$$\Delta \hat{V}_l^{\text{US}} = \sum_{i,j} D_{ij}^l \sum_{m=-l}^l |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_j^{lm}| \quad (2.95)$$

$$\text{où } D_{ij}^l = B_{ij}^l + \varepsilon_{il} Q_{ij}^l \quad (2.96)$$

de sorte que

$$\Delta V_l^{\hat{U}S} = \sum_{i,j} B_{ij}^l \sum_{m=-l}^l |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_j^{lm}| + \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} Q_{ij}^l \sum_{m=-l}^l |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_j^{lm}|. \quad (2.97)$$

Les fonctions $|\beta_{lm}^i\rangle$ sont construites sous forme de combinaisons linéaires appropriées d'un ensemble de fonctions d'onde locales $|\zeta_{lm}^i\rangle$ à partir de la pseudofonction d'onde atomique de référence $|\Phi_{ilm}^{pp}\rangle \cdot |\beta_{lm}^i\rangle$ peut être obtenu en utilisant la procédure de Hamann [40] pour obtenir des pseudopotentiels à des énergies arbitraires:

$$\begin{aligned} |\beta_{lm}^i\rangle &= \sum_j (B^{-1})_{ij}^l |\zeta_{lm}^j\rangle, \text{ où} \\ |\zeta_{lm}^i\rangle &= (\varepsilon_i - \hat{T} - \hat{U}_{loc}^{pp}(r)) |\Phi_{ilm}^{pp}\rangle \text{ et } \Phi_{lm}^{pp} = Y_{lm}(\theta, \phi) R_l^{pp}(r), \end{aligned} \quad (2.98)$$

avec $B_{ij}^l = \langle \Phi_{ilm}^{pp} | \zeta_{lm}^j \rangle^{17}$. Q_{ij}^l est un indicateur de conservation de norme généralisé :

$$Q_{ij}^l = \langle \Phi_{AE}^{ilm*} | \Phi_{AE}^{ilm} \rangle_{r_c} - \langle \Phi_{PP}^{ilm*} | \Phi_{PP}^{ilm} \rangle_{r_c} \quad (2.99)$$

L'indice " r_c " signifie que le produit intérieur est calculé à l'intérieur d'une sphère de rayon r_c . Les éléments diagonaux correspondent à la condition de conservation de norme usuelle pour les différentes énergies de référence, et les éléments non diagonaux correspondent aux fonctions d'ondes à des énergies de référence différentes. Par conséquent, la condition pour l'hermiticité est un critère généralisé de la conservation de norme, c.-à-d., $Q_{ij}^l = 0$.

Le premier terme de l'équation (2.98) est le même que les pseudopotentiels séparables généralisés à norme conservée, tandis que le second terme ne s'annule que si la condition de conservation de norme généralisée $Q_{ij}^l = 0$ est imposée. Si ce n'est pas le cas, alors la relation entre la norme de la fonction d'onde tous électrons et la norme de la pseudofonction d'onde est [2]:

$$\langle \Phi_{AE}^{ilm} | \Phi_{AE}^{jlm} \rangle_{r_c} = \langle \Phi_{PP}^{ilm} | \Phi_{PP}^{jlm} \rangle_{r_c} + Q_{ij}^l = \langle \Phi_{PP}^{ilm} | (1 + \sum_{i,j} Q_{ij}^l |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_j^{lm}|) | \Phi_{PP}^{jlm} \rangle_{r_c}. \quad (2.100)$$

On définit ici l'opérateur de recouvrement non-local, \hat{S} tel que :

¹⁷ Ces éléments de la matrice ne dépendent pas de nombre quantique m parce que la partie azimutale est la même dans les deux fonctions d'onde $|\Phi_{ilm}^{pp}\rangle$ et $|\zeta_{lm}^j\rangle$.

$$\hat{S} = 1 + \sum_l \sum_{i,j} Q_{ij}^l \sum_{m=-l}^l |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_j^{lm}|, \quad (2.101)$$

ainsi l'équation (2.100) prend une forme plus condensée (la condition de conservation de norme) :

$$\langle \phi_{AE}^{ilm} | \phi_{AE}^{ilm} \rangle_{r_c} = \langle \phi_{PP}^{ilm} | \hat{S} | \phi_{PP}^{ilm} \rangle_{r_c}. \quad (2.102)$$

Avec cette définition, si l'Hamiltonien s'écrit comme

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{loc}}^{\text{PP}} + \sum_{l'} \Delta V_{l'}^{\text{sep}} + \sum_{l'} \sum_{i,j} \varepsilon_{il} Q_{ij}^{l'} \sum_{m'=-l'}^{l'} |\beta_i^{l'm'}\rangle \langle \beta_j^{l'm'}|, \quad (2.103)$$

Les pseudofonctions d'onde $|\phi_{PP}^{ilm}\rangle$ sont les solutions d'un problème atomique de valeurs propres généralisées

$$\begin{aligned} \hat{H} |\Phi_{PP}^{ilm}\rangle &= \varepsilon_{il} |\Phi_{PP}^{ilm}\rangle + \sum_{l'} \sum_{i,j} \varepsilon_{il} Q_{ij}^{l'} \sum_{m'=-l'}^{l'} |\beta_i^{l'm'}\rangle \langle \beta_j^{l'm'} | \Phi_{PP}^{ilm}\rangle \\ &= \varepsilon_{il} \hat{S} |\Phi_{PP}^{ilm}\rangle. \end{aligned} \quad (2.104)$$

Pour ce problème aux valeurs propres généralisées,

$$-\frac{1}{2} \left\{ [rR_l(\varepsilon, r)]^2 \frac{d}{d\varepsilon} \frac{d}{dr} \ln R_l(\varepsilon, r) \right\}_{r_c} = \langle \Phi_{PS}^{ilm} | \Phi_{PS}^{ilm} \rangle_{r_c} + Q_{ii}^l, \quad (2.105)$$

et le critère de transférabilité devient que la norme de la fonction d'onde de tous électrons devrait être assortie par celle de pseudofonction d'onde plus les éléments diagonaux de \hat{Q} .

Les éléments de la matrice Q_{ii}^l représentent la quantité de charge manquant dans la pseudofonction d'onde de moment angulaire l , calculée utilisant l'énergie de référence ε_{il} .

Par conséquent, en relaxant la contrainte de conservation de norme, toutes les fonctions d'onde à des énergies de référence différentes peuvent être traitées indépendamment en demandant seulement la correspondance des dérivées logarithmiques au rayon de coupure r_c . Pratiquement, cela signifie que le rayon r_c peut être choisie assez grand, au-delà du maximum de la fonction d'onde radiale. Pour des grands rayons de coupure, la dérivée de la fonction d'onde est plus petite, et ainsi, puisqu'il n'y a aucune contrainte sur la norme, les pics aigus dans la pseudofonction d'onde peuvent être évités, ainsi ayant pour résultat des

fonctions d'onde plus lisses. En principe, il semble comme si on a à résoudre une équation de valeur propre généralisée pourrait augmenter le coût informatique du calcul. Les éléments de matrice de l'opérateur de recouvrement (2.101), cependant, ont la même forme que ceux de l'opérateur pseudopotentiel non-local (2.95), et les deux peuvent être pris ensemble sans encourir aucune dépense informatique significative supplémentaire.

Dans ce schéma, même si les fonctions d'onde pseudo et tous électrons sont identiques au-delà de rayon de coupure, la charge incluse dans la région pseudisée est différente. Puisque dans un calcul self-consistent de type Kohn-Sham, le potentiel dépend de la densité de charge si la densité de charge de valence est définie seulement par la pseudofonction d'onde, alors le manque de charge dans la région pseudisée rendra le potentiel de Kohn-Sham incorrect. Ceci peut être pris en considération en écrivant la densité de charge de valence comme

$$\rho_v(\mathbf{r}) = \sum_n |\varphi_n(\mathbf{r})|^2 + \sum_l \sum_{i,j} \rho_{ij}^l Q_{ij}^l(\mathbf{r}) \quad (2.106)$$

où la première somme porte sur les états occupés,

$$\rho_{ij}^l = \sum_n \sum_{m=-l}^l \langle \beta_i^{lm} | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \beta_j^{lm} \rangle \quad (2.107)$$

$$\text{et } Q_{ij}^l(\mathbf{r}) = \Phi_{\text{AE}}^{ilm*}(\mathbf{r}) \Phi_{\text{AE}}^{jlm}(\mathbf{r}) - \Phi_{\text{PP}}^{ilm*}(\mathbf{r}) \Phi_{\text{PP}}^{jlm}(\mathbf{r}). \quad (2.108)$$

Intégrant cette densité, on trouve

$$\begin{aligned} \int \rho_v(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} &= \sum_n \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle + \sum_n \sum_l \sum_{i,j} Q_{ij}^l \sum_{m=-l}^l \langle \varphi_n | \beta_j^{lm} \rangle \langle \beta_i^{lm} | \varphi_n \rangle \\ &= \sum_n \langle \varphi_n | \hat{S} | \varphi_n \rangle. \end{aligned} \quad (2.109)$$

Si les solutions du problème autocohérent de valeurs propres généralisées, sont normalisées selon $\langle \varphi_n | \hat{S} | \varphi_m \rangle = \delta_{nm}$, alors la densité de charge $\rho_v(\mathbf{r})$ s'intègre exactement au nombre d'électrons de valence dans le système. Les fonctions $Q_{ij}^l(\mathbf{r})$ sont un sous-produit de la procédure de génération de pseudopotentiel, et sont calculés une fois pour toutes de la même manière que les pseudopotentiels. Les quantités ρ_{ij}^l représentent une sorte de matrice de densité, qui dépend des orbitales auto-cohérentes.

L'équation séculaire auto-cohérente retient la même forme aux valeurs propres généralisées (2.104), où le potentiel local inclut les contributions usuelles de l'interaction électron-électron de Hartree et l'échange-corrélation $V_{\text{loc}}[\rho_v(\mathbf{r})] = V_{\text{loc}}^{\text{pp}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}[\rho_v(\mathbf{r})] + V_{\text{xc}}[\rho_v(\mathbf{r})]$. En outre, en raison de la non-localité de l'opérateur de recouvrement \hat{S} , il y a aussi une contribution de ces deux termes pour la partie non-locale du potentiel, dont les éléments de la matrice deviennent

$$\bar{D}_{ij}^l = D_{ij}^l + \int \{V_{\text{H}}[\rho_v(\mathbf{r})] + V_{\text{xc}}[\rho_v(\mathbf{r})]\} Q_{ij}^l(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}. \quad (2.110)$$

L'équation séculaire est obtenue par la minimisation de la fonctionnelle d'énergie avec le terme de pseudopotentiel non-local modifié, en conservant la contrainte de normalisation généralisée. Très intéressant, selon le deuxième terme de (2.110), la contribution de pseudopotentiel non-local dépend auto-cohérent de la densité de charge, s'adaptant elle-même aux changements dans la configuration de charge dues à l'environnement. Cette fonction est censée améliorer la transférabilité au-dessus des pseudopotentiels à normes conservées, non-polarisables.

Les quantités $Q_{ij}^l(\mathbf{r})$ qui représentent la densité de charge de valence manquante dans la région pseudisée peuvent être des fonctions assez raides et, dans l'esprit de NLCC, ils doivent être pseudisés au-dessous d'un certain petit rayon de coupure R_{cc} . Dans des applications à l'état solide, toutes les sommes sur les états dans les expressions ci-dessus doivent être complétées avec des sommes sur les points-k dans la zone de Brillouin.

Une importante particularité de ce pseudopotentiel est le fait que comme les procédés d'itérations sont auto-cohérents, la contribution de l'augmentation de charge à l'intérieur de la sphère change avec les fonctions d'onde. Cette charge contribue au potentiel utilisé dans les équations de Kohn-Sham. Comme cette contribution est décrite comme étant une partie du pseudopotentiel, on peut estimer que le pseudopotentiel se développe durant le calcul. Dans tous les cas, l'évolution de l'augmentation de la charge et sa contribution au potentiel permettent de grandes valeurs de r_c (donnant des pseudopotentiels très lisses) qui seront utilisées dans la construction de Vanderbilt, sans sacrifier l'exactitude du calcul [2].

Les conditions suivantes sont satisfaites dans ce formalisme :

- ✓ Les valeurs propres pseudo sont égales à celles de tous électrons, et les orbitales correspondantes correspondent exactement à l'extérieur des rayons de cœur.

- ✓ Les propriétés de diffusion sont correctes à chaque énergie de référence. Ainsi, la transférabilité peut être systématiquement améliorée en augmentant le nombre de ces énergies.
- ✓ La densité de charge de valence est précisément égale à la densité de valence tous électrons dans la configuration de référence.

2.5. Détails de calculs

2.5.1. Description du Code de calcul

L'ensemble des résultats de calculs que nous allons présenter dans la suite de ce manuscrit sont obtenus en employant un code de calcul *ab-initio* connue sous le nom de "CASTEP" (Cambridge Sequential Total Energy Package). Le code CASTEP, développé à l'origine en 1988 par Payne et *al* [27,46,47], emploie le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité plus les pseudopotentiels à ondes planes pour calculer l'énergie totale et ainsi les différentes propriétés physico-chimiques d'un système donné.

Le potentiel électron-ion est décrit au moyen des pseudopotentiels *ab initio* avec les deux formulations ; pseudopotentiels à norme conservée et pseudopotentiels ultrasoft). Des procédures de minimisation directe de l'énergie sont utilisées pour obtenir d'une manière auto-cohérente, les fonctions d'onde électroniques et la densité de charge correspondante. Seules les orbitales de Kohn-Sham dont le vecteur \mathbf{G} appartient à la partie irréductible de la ZB sont calculées, car la densité électronique peut être construite uniquement à partir de ces états, avec une étape de symétrisation qui fait appel aux matrices du groupe d'espace. Une étape de symétrisation est aussi nécessaire pour les forces et le stress. En conséquence, la densité électronique est explicitement symétrisée. L'utilisation de la symétrie permet de réduire de manière importante le temps de calcul, en particulier pour les petites mailles contenant beaucoup de points- \mathbf{k} car CASTEP est efficacement parallélisé en fonction des points- \mathbf{k} .

CASTEP utilise la méthode de Monkhorst-Pack pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin [29]. Cette méthode permet de générer un quadrillage uniforme le long des trois axes de l'espace réciproque. La symétrie du système est utilisée pour réduire le nombre de points- \mathbf{k} de la cellule primitive. Les forces exercées sur les atomes, le tenseur des contraintes et par conséquent les déplacements atomiques et les variations des paramètres de la maille cristalline sont toujours symétrisés.

2.5.2. Technique SCF de minimisation électronique dans CASTEP

Deux algorithmes SCF (Self-consistent field) sont implémentés dans le code CASTEP pour déterminer l'état fondamental électronique d'un système donné : Density Mixing (DM) [48] et EDFT [49]. L'algorithme DM est généralement plus rapide, mais ce n'est pas un algorithme variationnel et, de ce fait, il peut être sujet à des instabilités de convergence. L'algorithme EDFT est variationnel mais est généralement plus lent, en particulier en présence des bandes vides. Le choix de l'un ou de l'autre algorithme est gouverné par les difficultés de convergence de CASTEP pour le système à étudier.

Dans l'algorithme DM, la somme des valeurs propres électroniques est minimisée dans le potentiel fixe au lieu de la minimisation autocohérente de l'énergie totale. La nouvelle densité électronique obtenue à la fin de la minimisation (ρ_{out}) est combinée avec la densité initiale (ρ_{in}) et le processus est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Dans ce schéma, CASTEP supporte quatre méthodes de mixture : mixture linéaire (linear mixing), mixture de Kerker (Kerker mixing), mixture de Broyden (Broyden mixing), et mixture de Pulay (Pulay mixing), dans l'ordre croissant de robustesse. L'approche basée sur le gradient conjugué (conjugate gradient-based approach) est utilisée pour minimiser la somme des valeurs propres.

Le code CASTEP supporte également un schéma plus traditionnel pour la relaxation électronique (All bands/EDFT), impliquant la minimisation de l'énergie totale. Les fonctions d'onde électroniques sont projetées en utilisant un jeu de base d'ondes planes et les coefficients d'expansion sont variés de façon à minimiser l'énergie totale. Cette minimisation est effectuée en utilisant une méthode de toutes bandes (all-bands) qui permet la mise à jour simultanée de toutes les fonctions d'onde. Le schéma utilise une technique de gradients conjuguée préconditionné [27].

Le principal avantage de la méthode *density-mixing* est sa robustesse pour les systèmes métalliques, en particulier pour les surfaces métalliques. La technique de minimisation traditionnelle de l'énergie totale pourrait devenir instable dans un système métallique avec la cellule allongée dans une dimension, qui est la configuration typique pour les calculs de supercellule sur les surfaces. La technique *density-mixing* converge aussi bien pour les cas isolants et les cas métalliques, et offre au moins un facteur de trois dans l'augmentation de la vitesse pour les isolants de taille moyenne.

2.5.3. L'optimisation de la géométrie d'équilibre

Dans le package CASTEP, l'optimisation des géométries est réalisée de manière auto-cohérente grâce à un algorithme de prédiction-correction nommé BFGS (Broyden, Fletcher, Goldfarb et Shannon) [50], à partir de la configuration choisie par l'utilisateur pour initialiser le calcul. L'algorithme BFGS permet d'optimiser une cellule en présence de contrainte externe telle que la pression hydrostatique. L'approche consiste à évaluer la matrice Hessienne de l'énergie du système de manière récursive jusqu'à l'atteinte des critères de convergence choisis. La minimisation s'effectue de façon telle que le minimum global d'énergie soit atteint. L'optimisation de géométrie est une procédure indispensable pour accéder à une structure moléculaire ou cristalline et à une énergie statique qui soient comparables aux valeurs expérimentales. De plus, même si la structure choisie pour l'initialisation est proche de la structure expérimentale, une optimisation de géométrie précise est un préalable indispensable au calcul des propriétés vibrationnelles d'un système.

2.5.4. Structure de bandes et densité d'états

La structure de bandes électroniques des solides révèle les valeurs propres associées aux bandes de conduction et de valence suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin d'une structure particulière du cristal. Une des raisons les plus importantes pour calculer la structure de bandes électroniques est de déterminer la bande interdite (energy band gap), i.e., la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et la bande de conduction inférieure.

Pour explorer la structure de bandes électroniques d'un tel matériau, on doit d'abord effectuer un calcul d'énergie à un point (single-point énergie calculation) afin de déterminer la densité self-consistante de l'état fondamental. Ceci fixe la forme de l'Hamiltonien de Kohn-Sham, qui est résolu pour donner les valeurs propres correspondantes. Ces valeurs propres sont calculées en considérant un nombre élevé de points- \mathbf{k} suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin, et les résultats obtenus peuvent être ainsi utilisés pour générer les diagrammes de structure de bandes d'énergie et de densité d'états électroniques.

La densité d'états est souvent utilisée pour l'analyse visuelle rapide de la structure électronique. Les caractéristiques telles que la largeur de la bande de valence et le gap d'énergie dans les isolants sont utiles pour interpréter qualitativement les données

spectroscopiques expérimentales. L'analyse de la densité d'états peut aussi aider à comprendre les changements dans la structure électronique produite, par exemple, par une contrainte externe telle que la pression.

La densité d'états électroniques totale (TDOS, pour *Total Density of States*) et la densité présente sous forme d'un histogramme, le nombre d'états monoélectronique est en fonction de l'énergie. Les PDOS sont basées sur l'analyse des populations de Mulliken [51, 52] qui sont réalisées par la projection des orbitales mono électroniques sur une base d'orbitales atomiques localisées autour des différents noyaux de la maille [53]. Les PDOS permettent d'obtenir une identification approximative du type d'orbitales constituant chaque bande, en termes d'orbitales (*s*, *p*, *d*, ou *f*) des atomes constitutifs du système.

La densité d'états (DOS) comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Pour une bande *n*, la densité d'états est définie :

$$N_n(E) = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \delta(E - E_n(\mathbf{k})), \quad (4.111)$$

où $N_n(E)$ décrit la densité d'état en état/ eV/ maille est déterminée sur toute la zone de Brillouin. Une représentation alternative de la densité d'états est basée sur le fait que le $N_n(E)dE$ est proportionnelle au nombre de vecteurs d'ondes permis dans la $n^{\text{ième}}$ bande dans la fenêtre d'énergie de E à $(E + dE)$. La densité d'états totale, $N(E)$, est obtenue par sommation sur toutes les bandes. L'intégrale de $N(E)$ de moins l'infini jusqu'au niveau de Fermi donne le nombre total d'électrons dans la maille unitaire.

Le code CASTEP utilise un schéma d'interpolation linéaire simplifié développé par Ackland [54]. Cette méthode est basée sur une interpolation linéaire dans des parallélépipèdes formés par les points de jeu de Monkhorst-pack, suivie par l'échantillonnage d'histogramme de l'ensemble résultant des énergies de bandes.

2.5.5. Calcul des charges

Le calcul des charges atomiques et des éventuels transferts de charge est une donnée très utile en chimie. Ces dernières n'étant pas observables dans les molécules et les solides, elles ne sont pas données de façon explicite comme résultant d'un calcul de chimie quantique. Avec l'utilisation de bases de projection, le calcul des charges se fait généralement par une analyse de la population électronique dite de Mulliken [55]. Cependant cette analyse n'est pas applicable lors de l'utilisation d'ondes planes ; en raison de la nature délocalisée des états de

base, elle ne fournit aucune information concernant la localisation des électrons dans le système (les fonctions d'ondes ne sont pas associées à un atome en particulier). Dans le code CASTEP, l'analyse de la population de Mulliken est effectuée en utilisant une projection des états ondes planes sur une base localisée en utilisant une technique décrite par Sanchez-Portail *et al.* (1995) [56]. L'analyse de la population des états projetés résultante est ensuite effectuée en utilisant le formalisme de Mulliken. Cette technique est largement utilisée dans l'analyse des calculs de structure électronique réalisées avec des jeux de base LCAO.

2.5.6. Calcul des paramètres optiques

L'étude des paramètres optiques d'un solide est importante dans la recherche de base, les applications industrielles, le domaine d'optoélectronique et les dispositifs photoniques. [57] À partir de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, les autres paramètres optiques sont faciles à les identifier. La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ est calculée à l'aide des règles de sélection par le moment des éléments de la matrice entre les fonctions d'onde occupées et inoccupées. Concernant la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ qui peut être dérivée de la partie imaginaire en utilisant les relations de Kramers-Kronig. [58]

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.112)$$

P : représente la valeur principale.

Il existe deux contributions de la fonction diélectrique concernant le type de la transition soit inter-bande ou bien intra-bande. Le dernier est important uniquement pour le cas des métaux et l'autre tenir en compte les transitions directes et les transitions indirectes. Dans notre cas en négligeant les transitions indirectes qui tiennent en compte la diffusion des phonons qui a une faible contribution dans $\varepsilon(\omega)$ [59]. Les autres constantes optiques telles que : l'indice de réfraction $n(\omega)$, coefficient d'extinction $k(\omega)$, coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, le spectre de la fonction de la perte optique $L(\omega)$, la réflectivité optique $R(\omega)$ et la conductivité optique $\sigma(\omega)$ sont calculés à partir de la valeur de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$.

2.5.7. Méthode de calcul des constantes élastiques

Les méthodes pratiques de détermination des coefficients d'élasticité à partir des calculs de premiers principes fixent généralement soit la contrainte (stress) ou la déformation (strain) à une valeur finie, optimisent tous les paramètres libres de la structure, et calculent l'autre propriété (la déformation ou la contrainte, respectivement). Avec un choix judicieux de la déformation appliquée, les coefficients élastiques peuvent alors être déterminés. L'application d'une déformation homogène donnée (strain) et le calcul de la contrainte en résultant nécessite beaucoup moins d'effort de calcul, puisque la cellule unité est fixée et seulement les positions ioniques exigent l'optimisation. C'est la méthode implémentée dans le code CASTEP (finite strain method). Il y a d'autres méthodes plus sophistiquées pour le calcul des constantes élastiques à partir des calculs de la DFT (par exemple, basé sur la méthode de la réponse linéaire), mais elles impliquent des changements significatifs apportés au code DFT lui-même, plutôt que d'utiliser l'output d'un calcul standard DFT pour une cellule unitaire déformée.

2.5.8. Calcul des propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques des matériaux considérés dans cette thèse ont été calculés en employant le programme de calcul appelé GIBBS élaboré par Blanco et ses collaborateurs [60,61]. Le point de départ d'un calcul de propriétés thermodynamiques moyennant GIBBS est un tableau de data énergie totale du système en fonction du volume $E(V)$. L'effet thermique peut être ensuite introduit dans les calculs via l'énergie vibrationnelle libre de Helmholtz A_{vib} qui se présente dans l'expression de l'énergie de Gibbs $G^*(V; P, T)$ définie comme suivant :

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}(V; T) \quad (2.113)$$

Cette énergie est une fonction de volume, pression et température ($V; P, T$) uniquement.

L'énergie vibrationnelle A_{vib} est donnée dans l'approximation quasi-harmonique en termes de la densité d'états de phonons (ou la densité d'états vibrationnelle) $g(\omega)$:

$$A_{\text{vib}}(V; T) = \int_0^\infty \left[\frac{1}{2} \hbar + k_B T \ln(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) \right] g(\omega) d\omega . \quad (2.114)$$

L'étape suivante consiste à utiliser le modèle de Debye pour la densité d'états des phonons pour écrire la contribution vibrationnelle A_{vib} comme [61]

$$A_{\text{vib}}(\theta; T) = nk_B T \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T) \right], \quad (2.115)$$

où $D(\theta/T)$ est l'intégrale de Debye définie par :

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \quad (2.116)$$

Θ est la température de Debye, n est le nombre d'atomes par formule unit (par molécule).

Pour un solide isotrope la température de Debye s'exprime comme suit [60] :

$$\theta = \frac{\hbar}{k_B} [6\pi^2 V^{1/2} n] f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}}, \quad (2.117)$$

où M est la masse moléculaire, B_s est le module de compressibilité adiabatique défini par l'équation :

$$B_s = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right), \quad (2.118)$$

et $f(\sigma)$ est donnée par

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{2/3} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{2/3} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (2.119)$$

Nous sommes maintenant en mesure d'obtenir la situation d'équilibre (P, T) en minimisant (4.6) par rapport à V ou de façon équivalente, en résolvant

$$\left(\frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0. \quad (2.120)$$

De cette manière, le volume $V_{\text{opt}}(P, T)$ qui minimise G^* donne tous deux l'équation d'états thermique $V(P, T) = V_{\text{opt}}(P, T)$ et le potentiel chimique $\mu(P, T) = G^*(V_{\text{opt}}(P, T); P, T)$.

Le module de compressibilité isotherme est défini par l'expression

$$B_T(P, T) = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (2.121)$$

dans laquelle V est le volume d'équilibre. $B_T(P, T)$ peut être également exprimer comme suivant [60] :

$$B_T(P, T) = \left[V \left(\frac{\partial^2 G^*(V; P, T)}{\partial V^2} \right)_{P, T} \right]_{V_{\text{opt}}(P, T)}, \quad (2.122)$$

Pour simplifier le processus de minimisation/dérivation impliqué dans les équations (2.121) et (2.122), il est nécessaire d'ajuster les valeurs numériques de $G^*(V; P, T)$ et $E(V)$ à une fonction analytique appropriée¹⁸.

Une fois l'état d'équilibre pour une pression et une température données a été obtenu, d'autres propriétés thermodynamiques peuvent être également évaluées en utilisant le volume d'équilibre correspondant dans des expressions thermodynamiques appropriées. Par exemple, l'énergie de vibration interne (U_{vib}), la capacité thermique ($C_{V, \text{vib}}$), et l'entropie (S_{vib}) dans le modèle quasi-harmonique de Debye s'expriment comme suit :

$$U_{\text{vib}} = nk_B T \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3D(\theta/T) \right]. \quad (2.123)$$

$$C_{V, \text{vib}} = 3nk_B \left[4D(\theta/T) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right]. \quad (2.124)$$

Une autre propriété pertinente est le paramètre de Grüneisen, définie comme

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V}. \quad (2.125)$$

La dilatation thermique (α), la capacité thermique à pression constante ($C_{P, \text{vib}}$), et le module de compressibilité adiabatique sont données par :

$$\alpha = \frac{\gamma C_{V, \text{vib}}}{B_T V}, \quad (2.126)$$

$$C_{P, \text{vib}} = C_{V, \text{vib}} (1 + \alpha \gamma T), \quad (2.127)$$

¹⁸ La technique de minimisation/dérivation, i.e., la procédure de lissage des fonctions G^* et E considérée dans le programme GIBBS est bien décrite dans les références [60,61].

$$B_s = B_r(1 + \alpha\gamma T). \quad (2.128)$$

2.5.9. Paramètres de calculs

Nous avons sélectionné l'expression du terme d'échange-corrélation F_{XC} qui inclut une correction de l'approximation de gradient généralisé GGA (PBE) Perdew, Berke et Erenzehof [22], L'approximation de la densité local LDA (CA-PZ) Ceperley, Alder et Perdew et Zunger [11] pour le cas des composés SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 .

En ce qui concerne les deux composés CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 , on a utilisé une correction de gradient généralisé Wu et Cohen GGA(WC) [62].

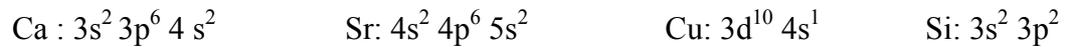
Pour le traitement de l'interaction électron-ion, nous avons choisi pour chaque élément les pseudopotentiels ultradoux de Vanderbilt extraits de la bibliothèque de Materials Studio.

Les états de valence considérés au cours de nos calculs constituant les matériaux étudiés sont donnés comme suit :

- Pour le système SnX_2O_4 (X= Mg et Zn) :



- Pour le système XCu_2Si_2 (X= Ca et Sr) :



Dans un calcul de premier principe, on se base sur deux points : la taille de la base d'ondes planes par le choix de l'énergie de coupure $E_{\text{cut-off}}$ et la qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin par le choix de nombre de points-k dans l'espace du réseau réciproque. Ce dernier paramètre dépend fortement de la taille ainsi que la symétrie de la structure que nous voulons calculer. Il est important de noter que l'utilisation des pseudopotentiels ultradoux permet de réduire l'énergie de coupure utilisée pour obtenir des bons résultats. Puisque nos matériaux possèdent des paramètres structuraux proches pour les deux cubiques SnX_2O_4 (X= Mg et Zn) et les deux tétragonaux XCu_2Si_2 (X= Ca et Sr). Dans ce travail, nous avons utilisé les mêmes critères, d'énergie de coupure et nombre de points-k pour chaque système à étudier. Les tests de convergences que nous avons effectués nous ont conduits à choisir une énergie de coupure de 380 eV pour SnX_2O_4 (X= Mg et Zn) et de 410 eV pour XCu_2Si_2 (X= Ca et Sr). L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été réalisé en utilisant 30 points-k dans la partie irréductible et de 10 point-k pour XCu_2Si_2 (X= Ca et Sr) , qui correspondant à l'ensemble points de Monkhorst-Pack $5 \times 5 \times 5$ et $8 \times 8 \times 5$ pour SnX_2O_4 (X=

Mg et Zn) et XCu_2Si_2 (X= Ca et Sr) respectivement . Concernant le calcul des propriétés optiques pour le SnX_2O_4 (X= Mg et Zn), Qui sont calculées avec une densité de maillage de $12 \times 12 \times 12$ équivalent à 56 points-k.

Références bibliographiques

- [1] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, 84 (1927) 457.
- [2] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules- Theory and Computational Methods* (Cambridge University Press UK, 2006).
- [3] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23 (1928) 542.
- [4] E. Fermi. *Z. Phys*, 48: i 3 (1928).
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, (1964) 864.
- [6] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [7] P.A.M. DIRAC, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 26 (1930) 376.
- [8] U. Van Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* 5, 1629 (1972).
- [9] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- [10] J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [11] D.M. Ceperley and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
- [12] M. Gell-Mann and K.A. Brueckner, *Phys. Rev.* 106 (1957) 364.
- [13] R. N. Schmid, E. Engel and R. M. Dreizler, *in Application of Implicit Density Functional Theory to 3rd Transition Metals Monoxides Dimension*, (NIC series, Vol. 9, 2002) p213.
- [14] V.I. Anisimov, J. Zaanen and O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 943.
- [15] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 1988.
- [16] M. Filatov and W. Thiel, *Mol. Phys.* 91 (1997) 847
- [17] J.P. Perdew, *dans Electronic Structure of Solids*, Akademie Verlag, Berlin, 1991.
- [18] F.A. Hamprecht, A.J. Cohen, D.J. Tozer, N.C. Handy. *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 6264.
- [19] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 84 (1986) 4524.
- [20] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* 33 (1986) 8822.
- [21] D. J. Lacks et R. G. Gordon, *Phys. Rev. A*, 47 (1993) 4681.
- [22] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [23] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [24] R. Colle and O. Salvetti, *Theor. Chim. Acta*, 37 (1975) 329.
- [25] David J. Singh and Lars Nordstrom, *Plane-Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method* (Springer Science, New York, USA 2006).
- [26] F. Bloch. *Z. Phys*, 59 (1929) 208.
- [27] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos, *Reviews of Mod. Phy*, 64 (4)1992

- [28] A. Zunger, J. Ihm and M.L. Cohen, *Journal of Physics*. C 12 (1979) 4409.
- [29] H.J. Monkhorst and J.D. Pack. *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [30] R.A. Evarestov and V.P. Smirno. *Phys. Status Solidi*, 119 (1983) 9.
- [31] D.J. Chadi and M.L. Cohen. *Phys. Rev. B* 8 (1973) 5747.
- [32] J.D. Joannopoulos and M.L. Cohen. *J. Phys. C* 6 (1973) 1572.
- [33] E. Fermi, *I. Nuovo, Comment* 11 (1934) 157.
- [34] H. Hellmann, *J. Chem. Phys.* 3 (1935) 61.
- [35] J.C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev.* 116 (1959) 287.
- [36] L. Kleinman and J.C. Phillips, *Phys. Rev.* 118 (1960). 1153.
- [37] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques, *A Primer in Density Functional Theory* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany 2003).
- [38] W.C. Topp and J.J. Hopfield, *Phys. Rev. B* 7, 1295 (1973)
- [39] A. Zunger and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 18, 5449 (1978)
- [40] D.R. Hamman, M. Schulter, and C. Chiang. *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1494.
- [41] G.B. Bachelet, D.R. Hamann and M. Schluter, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 4199.
- [42] G.P Kerker, *J. Phys. C* 13 (1980) L189.
- [43] N. Troullier and J.L. Martins, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1993.
- [44] N. Troullier and J.L. Martins, *Phys. Rev B* 43 (1991) 8861.
- [45] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
- [46] C.J. Stewart, M.D. Segall, C.J. Pickard , J.P. Hasnipm, M.J. Probert , K. Refson and M. C. Payne, *Z. Kristallogr.* 220 (2005) 567.
- [47] M.D. Segall, P.J.D Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark and M.C. Payne, *J. Phys. Cond. Matter.* 14 (2002) 2717.
- [48] G.Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 11169.
- [49] N. Marzari, D. Vanderbilt, M. C. Payne, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 1337.4
- [50] T.H. Fischer, J. Almlof, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 9768.
- [51] M.D. Segall, R. Shah, C.J. Pickard, and M.C. Payne, *Phys. Rev, B* 54 (1996) 16317.
- [52] M.D. Segall, *Mol. Phys.* 89 (1996) 571.
- [53] D. Sanchez-Portal, E. Artacho and J.L. Soler, *Solid State Comm.* 95 (1995) 685.
- [54] G.J. Ackland, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 2233.
- [55] R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1833.
- [56] D. Sanchez-Portal, E. Artacho, J.M. Soler, *Solid State Commun.* 95 (1995) 685.
- [57] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, *Comp.Phy. Communi*, 175 (2006) 1.

- [58] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*. Academic Press, New York and London.(1972).
- [59] N.V. Smith, Phys. Rev. B 3 (1971) 1862.
- [60] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Comp. Phys. Communi. 158 (2004) 57.
- [61] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, J. Molec. Struct (Theochem) 368 (1996) 245.
- [62] Z. Wu, R.E. Cohen. Phys. Rev B. 73 (2006) 235116.

Partie 2

Résultats et discussions

Chapitre 3

*Propriétés structurales, électroniques,
optiques, élastiques et thermodynamiques
des composés spinelles SnX_2O_4 ($X = \text{Mg}$ et Zn)*

3.1. Introduction

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats obtenus sur l'étude de quelques propriétés physiques fondamentales telles que les propriétés structurales, électroniques, optiques, élastiques et thermodynamiques des deux composés oxydes spinelles SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 cristallisant dans une structure cubique. Les spinelles sont caractérisés par une formule chimique AB_2C_4 et qui ont été formés par la synthèse des métaux à l'état d'oxyde de la colonne II–III (II = Cd, Mg, Mn, Zn; III = Al, Ga, In), II–IV (IV = Si, Ge, Sn) et l'élément C : l'élément d'oxygène ou un élément chalcogène [1]. Cette famille des matériaux possède des propriétés physiques d'une grande performance dans le domaine du magnétisme, la ferroélectricité et la supraconductivité. En outre, ces composés présentent le caractère d'un semi-conducteur ce qui donne une grande importance dans le champ de l'application en technologie des dispositifs électroniques [2, 3]. En effet, il y a un nombre important de cette famille des matériaux qui possède une large bande interdite plus de 3 eV. Ce qui engendre une transparence de ces composés dans les conditions normales ainsi une transmissibilité dans le spectre visible et des excellentes propriétés électriques. En plus, dans la technologie des dispositifs optoélectroniques tels que les écrans plats, des dégivreurs de pare-brise et les cellules solaires, ces composés sont aussi considérés comme des potentiels candidats dans la technologie des oxydes conducteurs transparents (TCO) [4]. Plusieurs travaux théoriques et expérimentaux ont été consacrés à l'étude et l'exploration des propriétés physiques fondamentales de cette famille des matériaux qui sont cités dans la littérature [4-22].

3.2. Propriétés structurales

3.2.1. Étude des paramètres du réseau cristallin à pression nulle

3.2.1.1. Description structurale

Les deux composés SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 cristallisent dans la structure cubique à faces centrées (groupe d'espace $Fd-3m$, #227). Les sites atomiques des huit atomes constructifs de la cellule unitaire de ces deux matériaux sont comme suite : les 32 anions de l'élément chimique d'oxygène occupent les 32 sites, les cations occupent les sites tétraédriques $8a$ (atomes Sn) mais les sites octaédriques sont occupés par $16d$ (atomes X). On signale qu'il existe un paramètre interne u décrivant la déviation de l'anion (atome d'oxygène) dans la direction cristallographique $\langle 111 \rangle$. Nous avons deux choix différents d'origine inclus dans le groupe d'espace $Fd-3m$ (#227), cela provoque un changement des positions des atomes, c'est-

à-dire il existe deux équi-points ayant un point de symétrie $-3m$ et $-43m$ qui sont les deux choix possibles de l'origine de la cellule unitaire. Dans un spinelle idéal ou il n'y a plus de déviation des anions, le paramètre interne $u_{\text{idéal}} = 0.25$ correspond au point de symétrie $-3m$ et l'autre point de symétrie $-43m$ donne un paramètre interne $u = 0.37$ [18]. En outre, les positions atomiques de ces composés sont : pour l'oxygènes O (u, u, u), Sn ($0.125, 0.125, 0.125$) et les atomes de $X = (\text{Mg}, \text{Zn})$ dans les coordonnées $(0.5, 0.5, 0.5)$ en utilisant l'origine dont le point de symétrie $-3m$ correspond à $u=0.25$. Dans la figure 3.1, nous avons présenté la maille conventionnelle du composé SnMg_2O_4 comme un prototype de la structure cristalline d'un spinelle ($Fd-43m$).

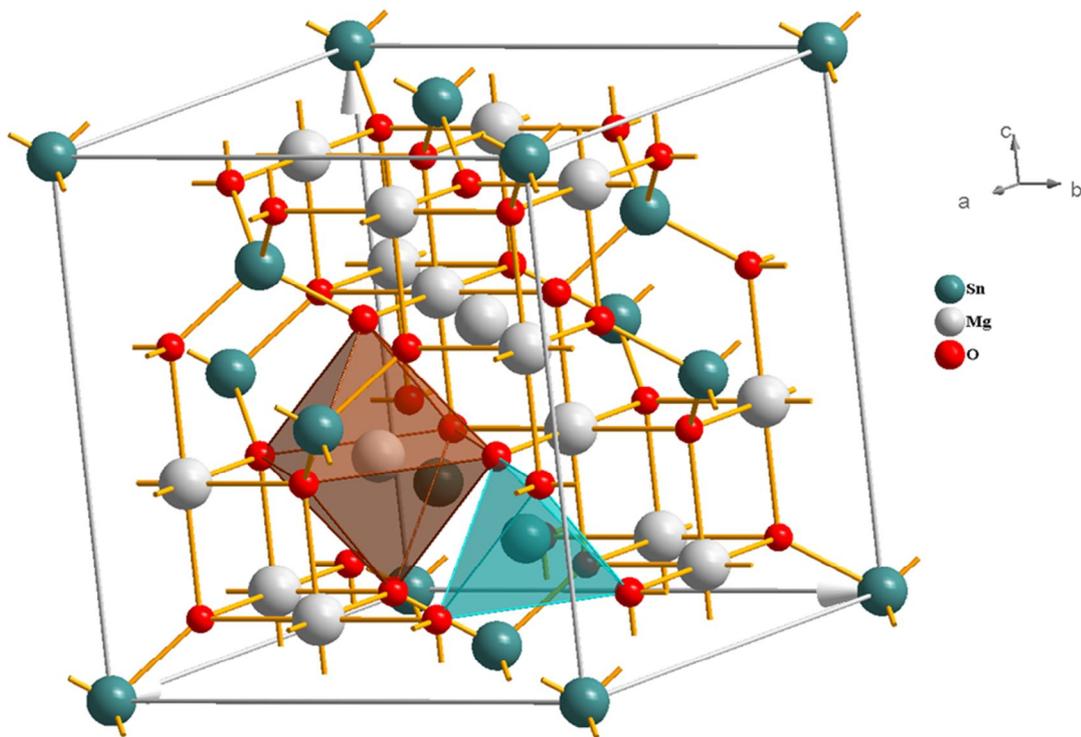


Figure (3.1) : Structure de SnMg_2O_4 comme un prototype de la structure d'un spinelle normale.

3.2.1.2. Paramètres structuraux à pression nulle

Nous avons commencé par l'optimisation de la géométrie d'équilibre (à 0 GPa et 0 K) des deux systèmes SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 moyennant le code CASTEP afin de déterminer leurs paramètres de réseau a , paramètre interne u et les distances interatomiques (longueurs de liaisons). Les résultats obtenus en utilisant les deux approches GGA et LDA sont rassemblés dans le tableau 3.1. Les valeurs expérimentales et celles obtenues par d'autres calculs sont

données ainsi dans le tableau 3.1 pour la comparaison. Comme le montre clairement ce tableau, nos valeurs du paramètre de réseau obtenues dans les deux approximations GGA et LDA sont en raisonnable accord avec les valeurs expérimentales et les valeurs des autres calculs théoriques. Il peut être constaté sur le tableau 3.1 que la GGA surestime le paramètre du réseau expérimental, tandis que la LDA le sous-estime. Ce résultat est en bon accord avec les résultats obtenus souvent par les calculs à base de DFT ; il est bien connu qu'en général la GGA surestime les paramètres structuraux, par contre la LDA les sous-estime. Les écarts des valeurs obtenues pour le paramètre du réseau a utilisant GGA (LDA) par rapport aux résultats expérimentaux sont de l'ordre de 0.87 % (2.06 %) et 1.57 % (1.76 %) pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 , respectivement. Pour le paramètre interne u , l'erreur relative entre nos valeurs est celles obtenues expérimentalement sont de l'ordre 2.78% (GGA) et 3.32% (LDA) pour SnMg_2O_4 , et de l'ordre de 2.10% (GGA) et 3.32 (LDA) pour SnZn_2O_4

3.2.1.3. Stabilité thermodynamique

Pour vérifier la stabilité thermodynamique de deux matériaux SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 dans la structure spinelle normale (structure cubique $Fd-3m$), nous avons calculé leurs énergies de cohésion (E_{coh}) et l'enthalpie de formation (ΔH). Ces deux paramètres thermodynamique (E_{coh} et ΔH) sont définis par les expressions suivantes :

$$E_{\text{coh}} = \frac{1}{N_{\text{Sn}} + N_{\text{X}} + N_{\text{O}}} \left[E_{\text{Tot}}^{\text{SnX}_2\text{O}_4} - (N_{\text{Sn}} E_{\text{Tot}}^{\text{Sn(atome)}} + N_{\text{X}} E_{\text{Tot}}^{\text{X(atome)}} + N_{\text{O}} E_{\text{Tot}}^{\text{O(atome)}}) \right] \quad (3.1)$$

$$\Delta H = \frac{1}{N_{\text{Sn}} + N_{\text{X}} + N_{\text{O}}} \left[E_{\text{Tot}}^{\text{SnX}_2\text{O}_4} - (N_{\text{Sn}} E_{\text{Tot}}^{\text{Sn(solide)}} + N_{\text{X}} E_{\text{Tot}}^{\text{X(solide)}} + N_{\text{O}} E_{\text{Tot}}^{\text{O(solide)}}) \right], \quad (3.2)$$

où $E_{\text{Tot}}^{\text{Sn(atome)}}$, $E_{\text{Tot}}^{\text{X(atome)}}$ et $E_{\text{Tot}}^{\text{O(atome)}}$ sont les énergies totales des atomes isolés (Sn, X ($X = \text{Mg}, \text{Zn}$) et O) respectivement. $E_{\text{Tot}}^{\text{SnX}_2\text{O}_4}$, $E_{\text{Tot}}^{\text{Sn(solide)}}$, $E_{\text{Tot}}^{\text{X(solide)}}$ et $E_{\text{Tot}}^{\text{O(solide)}}$ sont les énergies totales de ces composés à l'état solide. Les résultats obtenus concernant l'énergie de cohésion de ces deux composés sont : $E_{\text{coh}}^{\text{SnMg}_2\text{O}_4} = -6.847$ eV/atome et $E_{\text{coh}}^{\text{SnZn}_2\text{O}_4} = -5.564$ eV/atome. Pour l'enthalpie de formation, nous avons obtenus les valeurs -2.985 eV/atome et -2.985eV/atome, respectivement SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 . Les valeurs négatives de l'énergie de cohésion de l'enthalpie de formation des deux composés étudiés indiquent par conséquent qu'ils sont thermodynamiquement stables dans la structure spinelle normale (cubique, SG #227).

Tableau 3.1: Paramètre de maille a_0 (en Å), paramètre interne u et distance interatomiques d (en Å), calculés à 0 GPa et 0 K avec les deux méthodes GGA et LDA.

		a_0	u	$d_{\text{Sn-O}}$	$d_{\text{X-O}}$	$d_{\text{O-O}}$	$d_{\text{X-X}}$	$d_{\text{Sn-X}}$	$d_{\text{Sn-Sn}}$	
SnMg₂O₄	LDA	8.526	0.2569	1.949	2.074	2.846	3.014	3.534	3.692	
	GGA	8.777	0.2583	2.026	2.124	2.898	3.103	3.639	3.801	
	Expt	8.600 ^a	0.2500 ^a	2.05 ^a						
		8.639 ^b	0.2600 ^b							
	Autres calculs	8.566 ^a	0.2583 ^a							
		8.709 ^c	0.2557 ^c							
		8.557 ^c	0.2569 ^c							
		8.845 ^h	0.2618 ^h							
8.671 ^h		0.2551 ^h								
SnZn₂O₄	LDA	8.521	0.2574	1.955	2.069	2.833	3.013	3.533	3.690	
	GGA	8.810	0.2583	2.034	2.132	2.908	3.115	3.652	3.815	
	Expt	8.657 ^a	0.2650 ^a	2.07 ^a						
		8.650 ^d	0.2650 ^d							
		8.610 ^e	0.2650 ^e							
	Autres Calculs	8.631 ^a	0.2580 ^a							
		8.785 ^c	0.2555 ^c							
		8.569 ^c	0.2574 ^c							
8.550 ^g		0.2580 ^g								
8.688 ^f										

a : Ref[6], b :Ref[17], c :Ref[11], d: Ref[16], e: Ref[19], f: Ref [14], g: Ref [4], h: Ref[13]

3.2.2. Équation d'état et paramètres structuraux sous pression

Le processus de l'optimisation de la géométrie d'équilibre des deux matériaux SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 en structure spinelle normale a été effectué pour différentes pressions jusqu'à 30 GPa (avec un pas de 5 GPa) afin de déterminer leurs équations d'état pression-volume (P - V) et énergie-volume (E - V). Les diagrammes d'équations d'états (P - V et E - V) obtenus pour les deux systèmes dans le cadre des deux approximations considérées pour l'énergie d'échange-corrélation (LDA et GGA) sont présentés dans les figures (3.2) et (3.3). Les courbes P - V et E - V obtenues ont été ajustées par les équations d'états EV et PV de Birch-Murnaghan, Murnaghan et Vinet [24 -27] afin de d'évaluer le module de compressibilité d'équilibre (B_0) et sa première dérivée par rapport (B'_0) à la pression des deux matériaux

étudiés. Les résultats obtenus pour B_0 et B'_0 sont donnés dans le Tableau 3.2. À partir de ce tableau on peut tirer les remarques suivantes : (i) les valeurs B_0 et B'_0 , des deux composés, obtenues par lissage des data P - V et E - V (calculées avec GGA et LDA) utilisant les différentes formes d'équations d'états (EV et PV de Birch-Murnaghan, Murnaghan et Vinet) sont du même ordre : pour SnMg_2O_4 , $162.1 \leq B_0^{(\text{LDA})} \leq 165.3 \text{ GPa}$, $4.191 \leq B'_0^{(\text{LDA})} \leq 4.666$, $133.7 \leq B_0^{(\text{GGA})} \leq 137.2 \text{ GPa}$, et $4.044 \leq B'_0^{(\text{GGA})} \leq 4.525$. Pour SnZn_2O_4 ; $190.7 \leq B_0^{(\text{LDA})} \leq 194.8 \text{ GPa}$, $3.934 \leq B_0^{(\text{LDA})} \leq 4.920$, $145.9 \leq B_0^{(\text{GGA})} \leq 148.6 \text{ GPa}$ et $4.352 \leq B'_0^{(\text{GGA})} \leq 4.866$. (ii) les modules de compressibilité calculés par LDA sont par environ de 17% supérieurs que ceux calculés avec GGA, ce qui peut être expliqué par le fait que le volume calculé par LDA est inférieur à celui calculé par GGA et alors la proportionnalité inverse entre le module de compressibilité et le volume est toujours réalisée ($B_0 \propto V^{-1}$). (iii) le module de compressibilité de SnZn_2O_4 est supérieur à celui de SnMg_2O_4 , ce qui peut s'expliquer par la légère différence du volume des matériaux $V(\text{SnMg}_2\text{O}_4) > V(\text{SnZn}_2\text{O}_4)$. (iiii) Nos valeurs de B_0 et B'_0 sont en raisonnable accord avec les valeurs calculées par Allali et al. [11] et Garcia et al. [14].

Tableau 3.2: Valeurs du module de compressibilité d'équilibre B_0 et sa première dérivée par rapport à la pression B'_0 des deux composés SnX_2O_4 ($X=\text{Mg}$ et Zn) en structure spinelle normale, obtenues en ajustant les data E - V et P - V issues des calculs GGA et LDA aux équations d'états EV et PV de Murnaghan, Birch-Murnaghan et Vinet.

		Nos calculs						Autres calculs
		Birch-Murnaghan		Murnaghan		Vinet		
		E - V	P - V	E - V	P - V	E - V	P - V	
SnMg₂O₄	B_0	165.3 ^a	162.7 ^a	162.9 ^a	163.5 ^a	166.3 ^a	162.1 ^a	182.9 ^[11]
		136.1 ^b	135.5 ^b	133.7 ^b	136.2 ^b	137.2 ^b	135.2 ^b	151.5 ^[11]
	B'_0	4.444 ^a	4.436 ^a	4.666 ^a	4.191 ^a	4.346 ^a	4.578 ^a	4.893 ^[11]
		4.408 ^b	4.310 ^b	4.525 ^b	4.044 ^b	4.352 ^b	4.454 ^b	4.881 ^[11]
SnZn₂O₄	B_0	194.1 ^a	191.2 ^a	192.4 ^a	192.2 ^a	194.8 ^a	190.7 ^a	191.7 ^[11]
		148.6 ^b	147.1 ^b	145.9 ^b	148.2 ^b	149.7 ^b	146.6 ^b	150.9 ^[11] , 193.4 ^[14]
	B'_0	4.710 ^a	4.795 ^a	4.696 ^a	4.524 ^a	3.964 ^a	4.920 ^a	4.700 ^[11]
		4.711 ^b	4.658 ^b	4.866 ^b	4.352 ^b	4.680 ^b	4.808 ^b	4.948 ^[11] , 4.0 ^[14]

^a calculés avec la LDA et ^b calculés avec la GGA

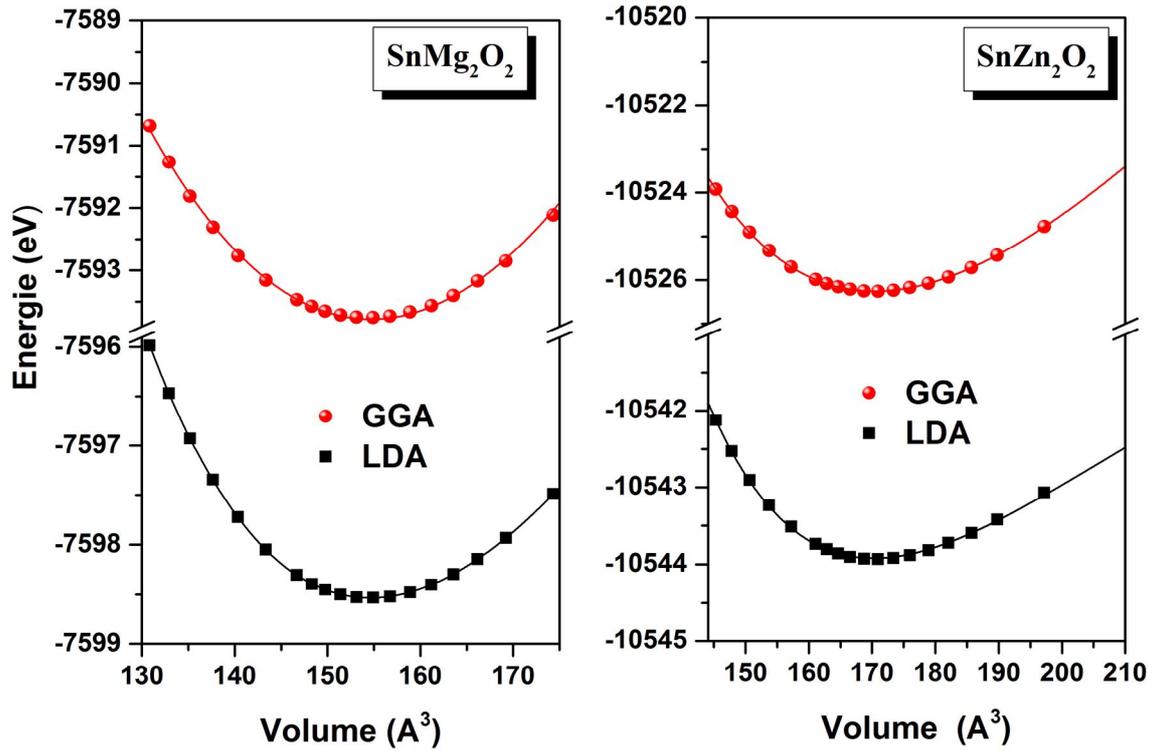


Figure (3.2): Énergie en fonction de volume pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 en utilisant les deux approximations GGA et LDA. Les lignes qui se présentent dans les figures sont obtenues par lissages des data E-V avec les équations d'état EV de Birch-Murnaghan, Murnaghan et Vinet.

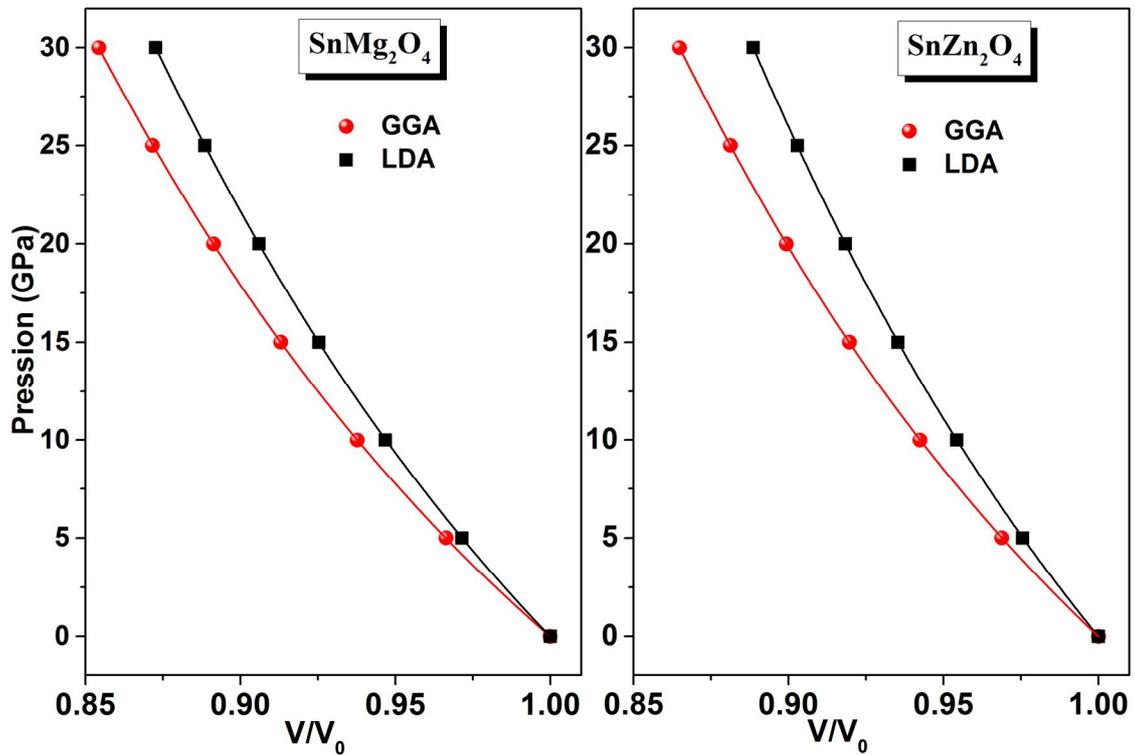


Figure (3.3) : Équations d'états $P(V)$ de SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 calculées en utilisant les deux approximations GGA et LDA. Les lignes qui se présentent dans les figures sont obtenues par lissages des data P-V avec les équations d'état PV de Birch-Murnaghan, Murnaghan et Vinet.

L'évolution du paramètre interne u , qui décrit la position de l'atome d'oxygène suivant la direction cristallographique $\langle 111 \rangle$, en fonction de la pression hydrostatique appliquée jusqu'à 30 GPa est illustrée dans la figure 3.4 pour SnMg_2O_4 et le SnZn_2O_4 respectivement. Pour les deux spinelles, u augmente non linéairement avec la pression et leur variation en fonction de la pression suit les relations suivantes :

$$\begin{cases} u_{\text{SnMg}_2\text{O}_4}^{\text{LDA}} = 0.2570 + 9.03 \times 10^{-5}P - 6.071 \times 10^{-7}P^2 \\ u_{\text{SnMg}_2\text{O}_4}^{\text{GGA}} = 0.2583 + 8.37 \times 10^{-5}P - 6.397 \times 10^{-7}P^2 \\ u_{\text{SnZn}_2\text{O}_4}^{\text{LDA}} = 0.2575 + 5.95 \times 10^{-5}P - 4.900 \times 10^{-7}P^2 \\ u_{\text{SnZn}_2\text{O}_4}^{\text{GGA}} = 0.2583 + 6.48 \times 10^{-5}P - 6.352 \times 10^{-7}P^2 \end{cases} \quad (3.3)$$

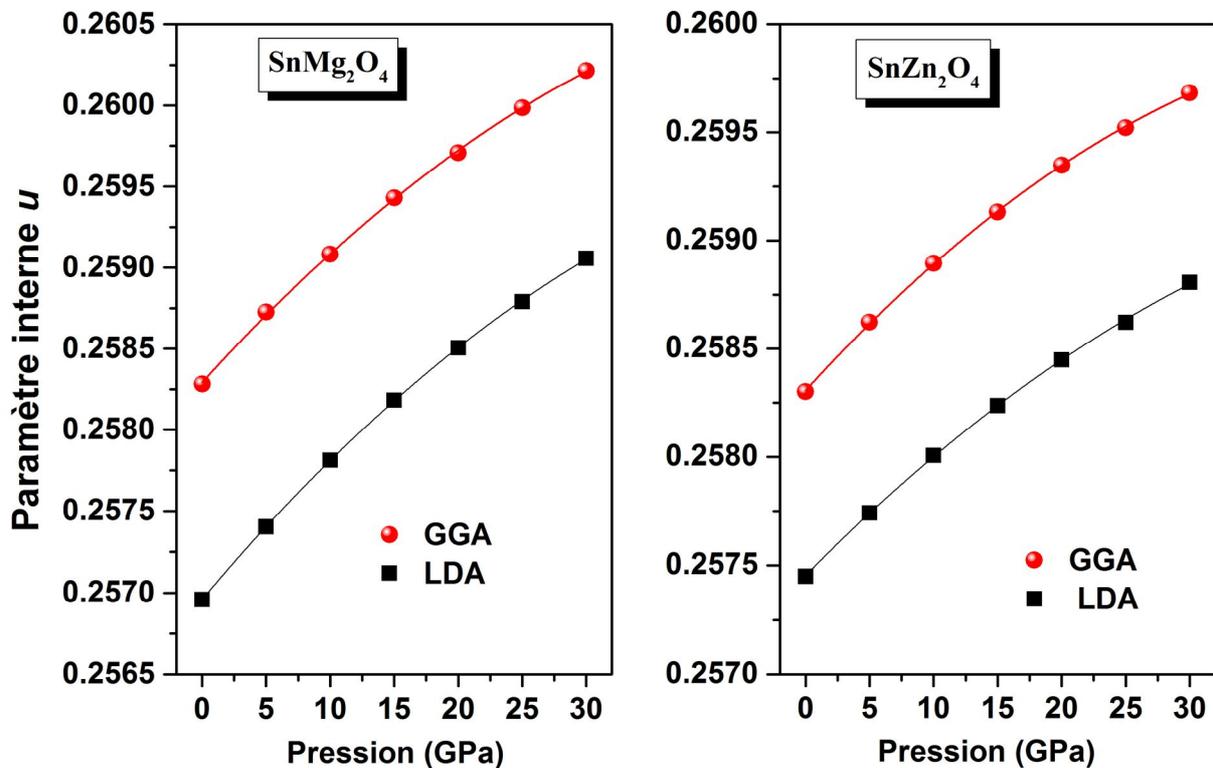


Figure (3.4) : Variation du paramètre interne u de SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 en fonction de la pression.

Nous avons ainsi examiné l'influence de la pression hydrostatique jusqu'à 30 GPa sur les liaisons interatomiques des deux systèmes étudiés. Sur les figures 3.5, nous présentons les variations en fonction de pressions des longueurs de liaisons entre les atomes les plus proches voisins ; Sn-O, O-O, Mg-Mg, Zn-Zn, Sn-Sn, Zn-O, Sn-Mg et Sn-Zn. Comme le montre clairement les deux figures, en augmentant la pression, les longueurs des liaisons des deux

matériaux diminuent non linéairement. Il se trouve que pour les deux matériaux, Sn1–O1 est la liaison moins compressible tandis que O1–O2 est la liaison la plus compressible. Sous compression hydrostatique, les liaisons Sn1–Sn2, Sn1–X2 et X1–X2 (avec $X = \text{Mg}$ et Zn) se comporte de la même façon comme le montre la figure 3.5.

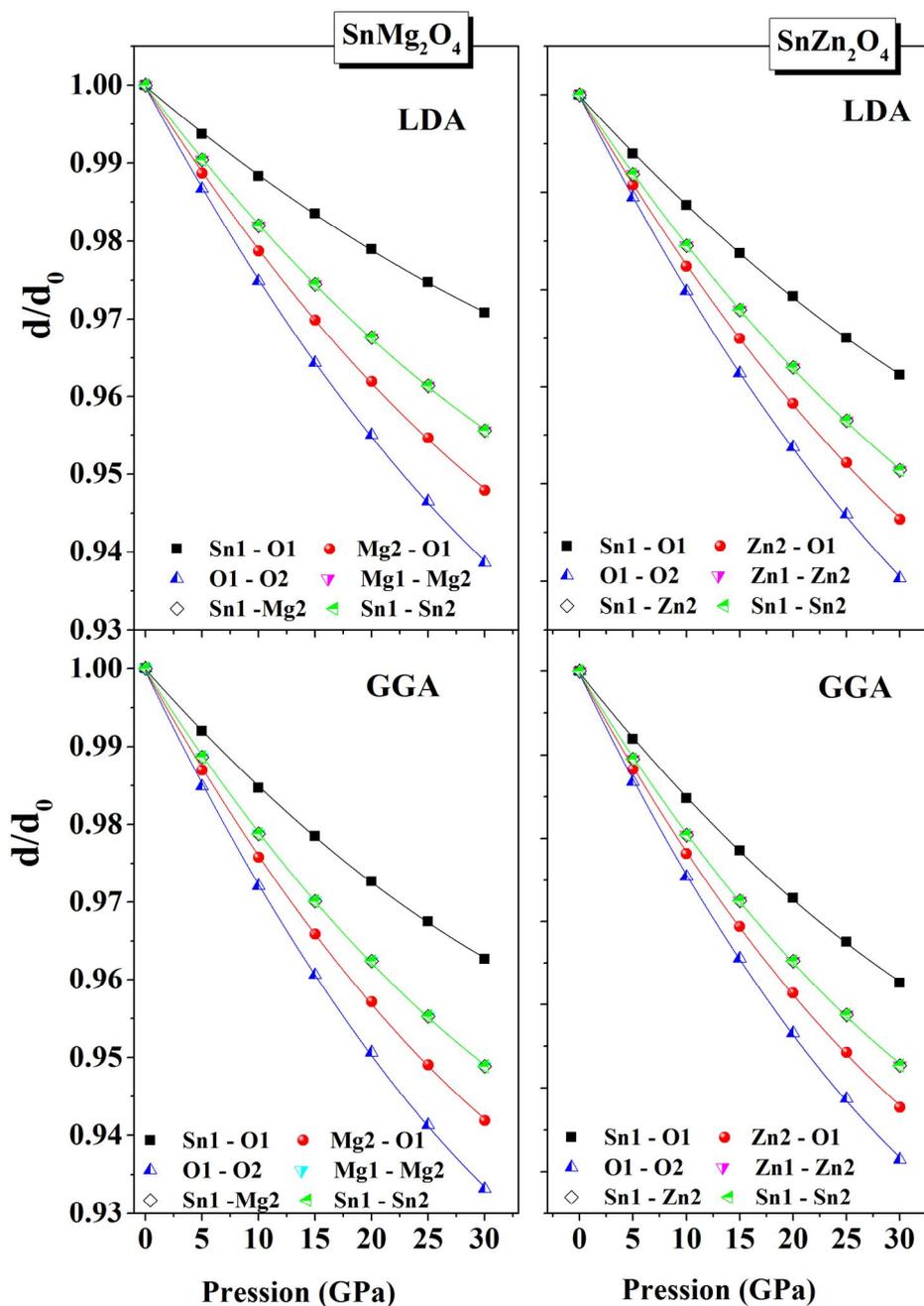


Figure (3.5) : Variation de la distance normalisée des liaisons chimiques d/d_0 en fonction de la pression adaptée à un lissage polynômial

Les données numériques $d(P)/d_0$ (ou d_0 est longueur de liaison à 0 GPa) obtenues dans le cadre des deux méthodes GGA et LDA pour les deux spinelles étudiés ont été ajusté avec une fonction polynomiale de deuxième ordre (de type $d(P)/d_0 = 1 + \alpha P + \gamma P^2$) afin de déterminer la dureté de la liaison k , qui est définie comme : $k = -1/\alpha$ (où α représente la première dérivée de d par rapport à la pression). Les valeurs de k obtenues de ce type de calculs sont regroupées dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3 : La dureté, k , des liaisons de SnMg_2O_4 et le SnZn_2O_4 , calculée par lissage des distances interatomique normalisées $d(P)/d_0$ obtenues dans le cadre des deux méthodes GGA et LDA avec une fonction polynomiale de deuxième ordre.

		$k_{\text{Sn1-O1}}$	$k_{\text{X2-O1}}$	$k_{\text{O1-O2}}$	$k_{\text{X1-X2}}$	$k_{\text{Sn1-X2}}$	$k_{\text{Sn1-Sn2}}$
SnMg₂O₄	LDA	820	441	372	524	524	524
	GGA	617	386	333	440	440	440
SnZn₂O₄	LDA	833	535	467	610	610	610
	GGA	621	429	380	478	478	478

La variation des longueurs de liaisons des deux matériaux étudiés avec la pression est donnée par les expressions suivantes :

Pour SnMg_2O_4

LDA-CAPZ	GGA-PBE
$d/d_0 _{\text{Sn1-O1}} = 1 - 1.22 \times 10^{-3}P + 8.582 \times 10^{-6}P^2$	$d/d_0 _{\text{Sn1-O1}} = 1 - 1.62 \times 10^{-3}P + 1.295 \times 10^{-5}P^2$
$d/d_0 _{\text{Mg2-O1}} = 1 - 2.27 \times 10^{-3}P + 1.815 \times 10^{-5}P^2$	$d/d_0 _{\text{Mg2-O1}} = 1 - 2.59 \times 10^{-3}P + 2.632 \times 10^{-5}P^2$
$d/d_0 _{\text{O1-O2}} = 1 - 2.69 \times 10^{-3}P + 2.193 \times 10^{-5}P^2$	$d/d_0 _{\text{O1-O2}} = 1 - 3 \times 10^{-3}P + 2.632 \times 10^{-5}P^2$
$d/d_0 _{\text{Mg1-Mg2}} = 1 - 1.91 \times 10^{-3}P + 1.4884 \times 10^{-5}P^2$	$d/d_0 _{\text{Mg1-Mg2}} = 1 - 2.27 \times 10^{-3}P + 1.9196 \times 10^{-5}P^2$
$d/d_0 _{\text{Sn1-Mg2}} = 1 - 1.91 \times 10^{-3}P + 1.4879 \times 10^{-5}P^2$	$d/d_0 _{\text{Sn1-Mg2}} = 1 - 2.27 \times 10^{-3}P + 1.9188 \times 10^{-5}P^2$
$d/d_0 _{\text{Sn1-Sn2}} = 1 - 1.91 \times 10^{-3}P + 1.48793 \times 10^{-5}P^2$	$d/d_0 _{\text{Sn1-Sn2}} = 1 - 2.27 \times 10^{-3}P + 1.9192 \times 10^{-5}P^2$

Pour SnZn_2O_4

LDA-CAPZ	GGA-PBE
$d/d_0 _{\text{Sn1-O1}} = 1 - 1.2 \times 10^{-3}P + 1.2103 \times 10^{-5}P^2$	$d/d_0 _{\text{Sn1-O1}} = 1 - 1.61 \times 10^{-3}P + 1.242 \times 10^{-5}P^2$
$d/d_0 _{\text{Zn2-O1}} = 1 - 1.87 \times 10^{-3}P + 1.416 \times 10^{-5}P^2$	$d/d_0 _{\text{Zn2-O1}} = 1 - 2.33 \times 10^{-3}P + 2.014 \times 10^{-5}P^2$
$d/d_0 _{\text{O1-O2}} = 1 - 2.14 \times 10^{-3}P + 1.661 \times 10^{-5}P^2$	$d/d_0 _{\text{O1-O2}} = 1 - 2.63 \times 10^{-3}P + 2.335 \times 10^{-5}P^2$
$d/d_0 _{\text{Zn1-Zn2}} = 1 - 1.64 \times 10^{-3}P + 1.2103 \times 10^{-5}P^2$	$d/d_0 _{\text{Zn1-Zn2}} = 1 - 2.09 \times 10^{-3}P + 1.7506 \times 10^{-5}P^2$
$d/d_0 _{\text{Sn1-Zn2}} = 1 - 1.64 \times 10^{-3}P + 1.2104 \times 10^{-5}P^2$	$d/d_0 _{\text{Sn1-Zn2}} = 1 - 2.09 \times 10^{-3}P + 1.7507 \times 10^{-5}P^2$
$d/d_0 _{\text{Sn1-Sn2}} = 1 - 1.64 \times 10^{-3}P + 1.2103 \times 10^{-5}P^2$	$d/d_0 _{\text{Sn1-Sn2}} = 1 - 2.09 \times 10^{-3}P + 1.7515 \times 10^{-5}P^2$

3.3. Propriétés électroniques et liaisons chimiques

Afin d'explorer le comportement électronique des deux spinelles SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 , nous avons calculé à pression nulle ainsi que sous l'effet de la pression, leurs structures de bandes électroniques, les spectres de densités d'états électroniques totales et partielles (TDOS et PDOS). Ainsi nous avons effectué l'analyse de population de Mulliken et de celui de Hirshfeld dans le but de donner plus de clarification sur le sujet des liaisons chimique gouvernant les deux composés spinelles normaux.

3.3.1. Étude de la structure électronique à pression d'équilibre

3.3.1.1. Analyse de la structure des bandes électroniques

Sur les deux figures 3.6 nous montrons les spectres de structure de bandes électroniques des composés spinelles SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 suivant les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin associée à la structure cubique à faces centrées, calculées à 0 GPa avec les paramètres de maille obtenus par les deux méthodes GGA et LDA. Le niveau de Fermi E_F , représenté par la ligne horizontale de couleur rouge, est pris pour $E = 0$ eV. Il se trouve que les deux matériaux révèlent la même topologie du spectre de structure de bandes et présentent des spectres de structure de bandes entièrement identiques. La structure de bande des deux systèmes structuraux, SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 , caractérisé par une bande interdite (energy band gap) qui sépare la bande de valence Les matériaux étudiés dans ce chapitre sont caractérisé par une band interdite (un gap), qui sépare les derniers états occupés de la bande de valence et les états libres de la bande de conduction. Comme l'on peut constater sur les figures 3.6, l'énergie maximale de la bande de valence et l'énergie minimale de la bande de conduction dans les deux matériaux se trouvent au point Γ , résultant ainsi un gap direct de l'ordre de 1.85 eV (2.47 eV) pour SnMg_2O_4 et 0.351 eV (0.824 eV) pour

SnZn_2O_4 , calculés par la GGA (LDA). La bande interdite de SnMg_2O_4 est plus large comparée à celle de SnZn_2O_4 . Le gap d'énergie calculé par la LDA est plus important comparé à celui rapporté par la GGA. Les valeurs des principales énergies de transition inter-bandes (gap indirectes) suivant les directions principales de haute symétrie de la première zone de Brillouin (X-X, L-L, Γ -X et Γ -L) sont données dans le tableau 3.4, et sont comparées à d'autres études théoriques.

On peut constater un accord raisonnable entre les résultats de nos calculs et les résultats obtenus par d'autres calculs soit pour le gap direct ou le gap indirect. Les gaps calculés dans notre étude utilisant GGA et LDA sont relativement sous-estimés par environ 50% comparés à ceux calculés avec la méthode FP-LAPW-Lo (mBJ-GGA) [11,13,23]. La méthode FP-LAPW-Lo (mBJ-GGA) a été montrée qu'elle donne presque le gap expérimental, ce qui nous donne une idée sur la valeur réelle du gap des deux spinelles SnX_2O_4 ($X = \text{Mg}, \text{Zn}$). En outre, il est bien connu que la GGA et la LDA sous-estiment souvent le gap par environ 50%. La sous-estimation de la bande interdite s'explique par l'absence du terme non-local dans le potentiel d'échange-corrélation utilisé dans le formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que de sa non-dépendance en énergie.

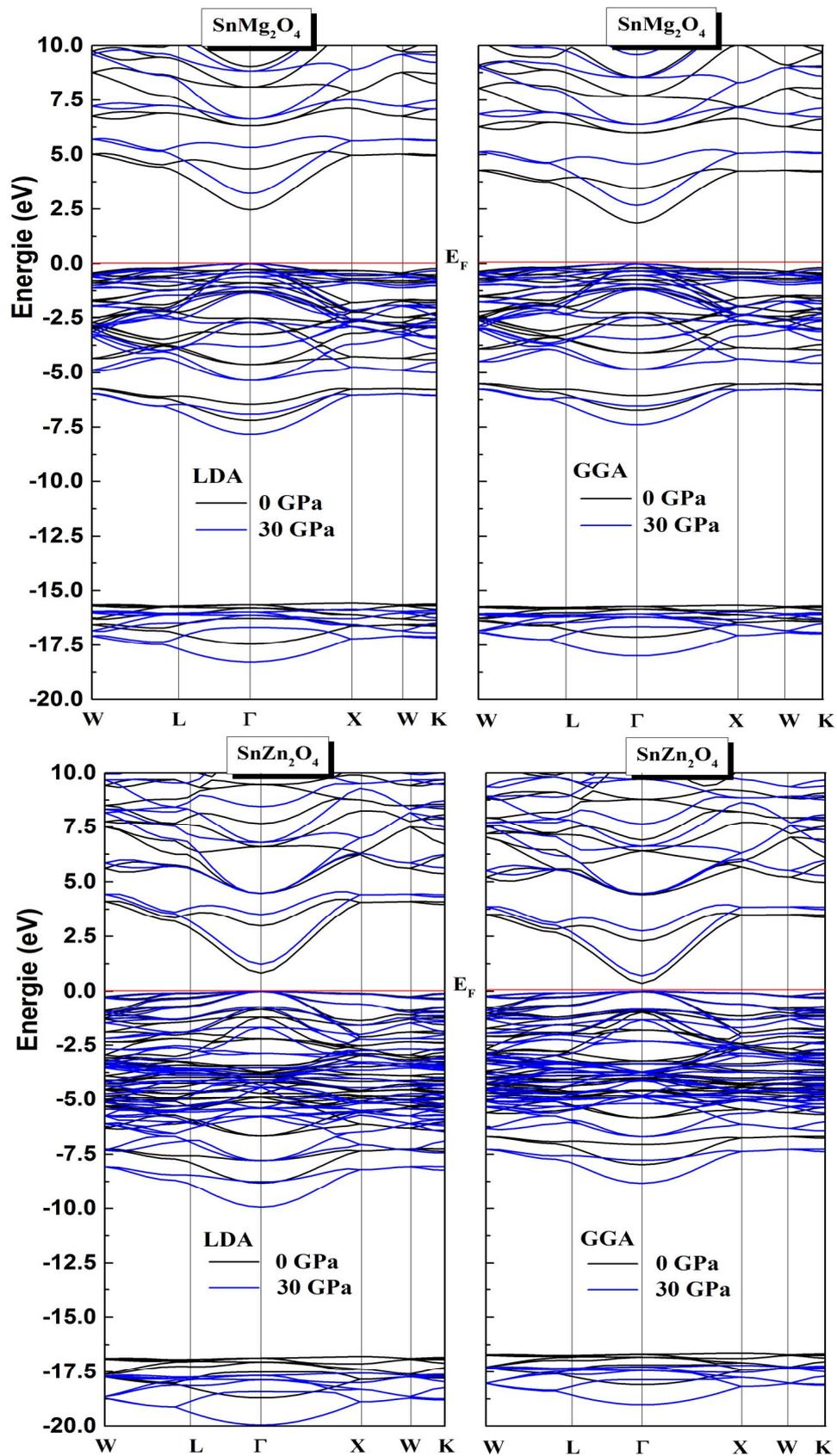


Figure (3.6) : Structure des bande électronique de SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 , calculée à 0 et 30 GPa utilisant GGA et LDA.

Tableau 3.4 : Valeurs de quelques gaps d'énergie directs (Γ - Γ), (X - X), (L - L), et indirects (Γ - X), (Γ - L) en eV du composés SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 en utilisant LDA et GGA.

		Méthode	Γ - Γ	X - X	L - L	Γ - X	Γ - L
SnMg₂O₄	Nos calculs	LDA	2.47	5.28	4.69	2.78	2.69
		GGA	1.85	4.49	3.93	2.10	2.04
	Autres	mBJ-GGA [13]	4.851	7.420	6.659		6.601
		EV-GGA [11]	2.823	5.284	4.691		4.499
		GGA [11]	2.019	4.775	4.132		3.927
		LDA [11]	2.086	4.841	4.201		3.963
		mBJ-GGA [15]	5.2				
SnZn₂O₄	Nos calculs	LDA	0.824	3.287	4.157	3.197	4.059
		GGA	0.351	2.762	3.557	2.678	3.473
		EV-GGA [11]	1.155	4.242	3.450		3.374
		GGA [11]	0.439	3.813	2.948		2.863
	Autres	LDA [11]	0.542	3.822	2.953		2.844
		mBJ-GGA [15]	1.3				
		[23]	0.500				

3.3.1.2. Analyse de la densité d'états totales et partielles

Pour déterminer l'origine des différentes parties qui se présentent dans le spectre de structure de bandes électroniques de SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 , nous avons calculé les densités d'états électroniques totales (TDOS, pour total density of state) ainsi que les densités d'états partiels (PDOS, pour partiel density of state). Les diagrammes de TDOS et PDOS obtenus pour les matériaux avec la méthode LDA sont schématisés dans la figure 3.7. Il apparaît que les deux composés spinelles sont caractérisés par des graphiques de densités d'états électroniques similaires, indiquant ainsi la ressemblance de leurs propriétés électroniques et les propriétés de liaisons chimiques. La bande de valence est constituée de trois parties séparées.

Pour SnMg_2O_4 , la partie inférieure de la bande de la valence, située dans la gamme énergétique -17.19 à -15.0 eV, est formée principalement par les états O-2s avec une contribution assez important des états Mg-3s, Sn-5s plus Sn-5p. La deuxième partie localisée entre -6.92 et -5.25 eV provient des Sn-5s et O-2s. La partie supérieure de la bande de valence, qui se trouve dans la gamme d'énergie de -4.91 eV à au-delà de niveau de Fermi (0

eV), prend son origine des états O-2s, Mg 3s+3p et Sn-5p : la structure qui se présente au voisinage du niveau de Fermi (de -2 eV à 0 eV) est formé entièrement par les états hybridés Mg-2p, Mg-3s et O-2s. La partie inférieure de la bande de conduction résulte essentiellement de la mixture entre les états O-2p, Mg-2p et Sn-5p.

Pour le cas de SnZn_2O_4 , la partie inférieure de la bande de valence apparue entre -19 eV et -16.5 eV, et comme dans le cas de SnMg_2O_4 , formée principalement par les O-2s avec une petite contribution des états Sn-5s et Sn-5p. Le pic localisée entre -8.95 et -7.2eV est due essentiellement aux états Sn-5s et O-2p avec une contribution insignifiante des états Zn-d. Pour la partie supérieure de valence, la structure située entre -6.66 et -2.77 eV formée entièrement par les états Zn-3d avec une contribution relativement moins importante des états O-2p et Sn-5p. La structure de -2.77eV jusqu'au niveau de Fermi formée par une mixture des états O-2p, Sn-5p et Zn-d. La bande de conduction de SnZn_2O_4 provient de la mixture des états Sn-5s+5p et Zn-4s+ 3p.

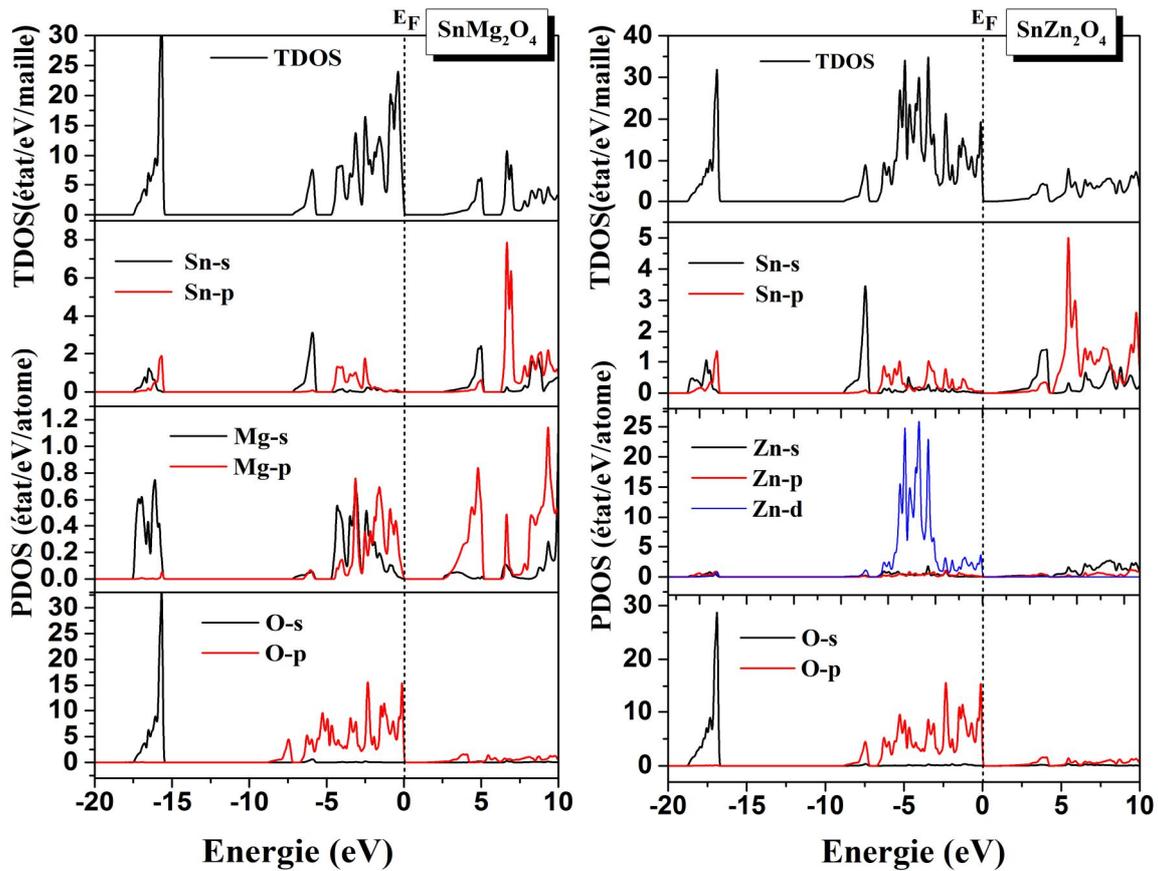


Figure (3.7) : Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 , calculées en utilisant la méthode LDA.

3.3.1.3. Analyse des liaisons chimique

La liaison chimique résulte de la distribution de la charge électronique entre les atomes. Déterminer sa nature et son comportement dans un solide donné nécessite l'étude de la densité de charge électronique associée aux états de valence, qui jouent un rôle principal dans la détermination de l'ensemble des propriétés chimiques et de la stabilité du composé. Le caractère ionique d'un matériau peut être lié au transfert de charge entre les cations et les anions qui le constituent. Pour cet effet et dans le but d'explorer les liaisons chimiques de SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 , nous avons calculé la charge transférée entre les cations et les anions de chacun des trois composés en se basant sur l'analyse de population de Mulliken et celui de Hirshfeld. Les résultats de ce type de calcul ; charges partielles des orbitales, charge totale pour chaque atome et la charge transférée entre les atomes formant les deux spinelles, sont regroupée dans le tableau 3.5. Sur ce dernier on peut remarquer que les charges électroniques se transfèrent de l'atome d'étain Sn et l'atome du magnésium Mg (ou l'atome du zinc Zn) vers l'atome d'oxygène O. Les résultats donnés par l'analyse du Mulliken pour le transfert de charges suggèrent les états de valence effectifs suivantes : $\text{Sn}^{1.45}(\text{Mg}^{1.46})_2(\text{O}^{1.09-})_4$ et $\text{Sn}^{1.45}(\text{Zn}^{0.91})_2(\text{O}^{0.82-})_4$ avec la LDA, et $\text{Sn}^{1.50}(\text{Mg}^{1.40})_2(\text{O}^{1.07-})_4$ et $\text{Sn}^{1.53}(\text{Zn}^{0.90})_2(\text{O}^{0.83})_4$ avec la GGA. En revanche, les résultats issus de l'analyse de population de Hirshfeld nous permet d'écrire : $\text{Sn}^{0.65+}(\text{Mg}^{0.29+})_2(\text{O}^{0.31-})_4$ et $\text{Sn}^{0.55}(\text{Zn}^{0.33})_2(\text{O}^{0.30-})_4$ avec la LDA, et $\text{Sn}^{0.68}(\text{Mg}^{0.31})_2(\text{O}^{0.33-})_4$ et $\text{Sn}^{0.59}(\text{Zn}^{0.35})_2(\text{O}^{0.32-})_4$ avec la GGA. Notons ici que les deux spinelles étudiés dans ce chapitre possèdent l'état de valence formelle $\text{Sn}^{4+}(\text{Mg}^{2+}/\text{Zn}^{2+})_2(\text{O}^{2-})_4$.

Le caractère ionique d'une liaison atomique dans un tel matériau peut être quantifié en calculant de la valence ionique effective (effective ionic valence), qui est définie par la différence entre la charge ionique formelle et la charge de Mulliken. Une valeur de zéro indique une liaison purement ionique, tandis que les valeurs supérieures à zéro indiquent des niveaux croissants de covalence [28, 29]. Sachant que Sn possède 4 électrons de valence et Mg et Zn possèdent 2 électrons, la valence ionique effective de Sn et Mg dans SnMg_2O_4 , calculés par LDA (GGA), est égale $2.55e$ ($2.50e$) et $0.54 e$ ($0.60e$), respectivement, alors que dans SnZn_2O_4 , la valence ionique effective de Sn et Zn, calculés par LDA (GGA), est égale 2.55 ($2.47e$) et $1.09 e$ ($1.10 e$). Ces valeurs révèlent un degré important de covalence pour la liaison Sn-O et un degré important de caractère ionique pour les liaisons Mg-O et Zn-O. de ce fait on peut conclure que les liaisons chimiques dans les deux systèmes étudiés devrait être décrites par une mixture ionique-covalente. Le caractère ionique dans la liaison Mg-O est plus remarquable que dans la liaison Zn-O et le degré de covalence est très important dans SnZn_2O_4

comparé à SnMg_2O_4 , ce qui explique le fait que le module de compressibilité de ce dernier est plus élevé que celui de SnMg_2O_4 .

Tableau 3.5 : Transfert des charges inter-atomes pour les deux composés SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 par l'analyse de la population de Mulliken (MAP) et Hirshfeld (HAP) en utilisant LDA et GGA.

Composé	Méthode	atome	s (e)	p (e)	d (e)	Totale (e)	Charge (e) (MAP)	Charge (e) (HAP)
SnMg_2O_4	LDA	Sn	1.00	1.50	0.00	2.55	+1.45	+0.65
		Mg	0.50	6.04	0.00	6.54	+1.46	+ 0.29
		O	1.92	5.17	0.00	7.09	-1.09	-0.31
	GGA	Sn	1.04	1.46	0.00	2.50	+1.50	+0.68
		Mg	0.46	6.14	0.00	6.60	+1.40	+0.31
		O	1.93	5.15	0.00	7.07	-1.07	-0.33
SnZn_2O_4	LDA	Sn	1.12	1.43	0.00	2.55	+1.45	+0.55
		Zn	0.39	0.72	9.98	11.09	+0.91	+0.33
		O	1.86	4.96	0.00	6.82	-0.82	-0.30
	GGA	Sn	1.09	1.38	0.00	2.47	+1.53	+0.59
		Zn	0.44	0.68	9.99	11.10	+0.90	+0.35
		O	1.88	4.95	0.00	6.83	-0.83	-0.32

3.3.1.4. Étude de la masse effective

La masse effective (noté m^*) est un paramètre important à connaître pour étudier les différentes propriétés physiques surtout dans les phénomènes de transport dans les solides, c'est un des principaux facteurs déterminant le coefficient de Seebeck et la conductivité électrique des thermoélectriques. Les masses effectives des électrons et les trous (légers et lourds) des deux spinelles étudiés dans ce chapitre ont été déterminés par lissage des diagrammes $E(k)$ (énergie électronique en fonction des points k) de la bande de conduction inférieure (pour les électrons) et la bande de valence supérieure (pour les trous) au point Γ à proximité des extremums (i.e., au voisinage du point Γ) afin de garantir la parabolicité des courbes $E(k)$, moyennant l'équation parabolique :

$$E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m^* , \quad (3.4)$$

où \hbar représente la constante réduite de Planck ($\hbar = h/(2\pi) \approx 6.582 \times 10^{-19} \text{ eV.s}$).

Les résultats de la masse effective des électrons et celle des trous (légers et lourds) obtenus dans le cadre deux approximations GGA et LDA pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 sont donnés dans

le tableau (3.6). Comme le montre ce tableau, pour les deux matériaux, la masse effective des trous est largement supérieure à celle des électrons, donc les électrons seraient les principales ressources des porteurs de charge dans ces deux matériaux. Sur le tableau 3.6, on voit aussi que la masse effective des électrons et des trous dépend fortement de la direction suivant laquelle est mesurée, cela nous révèle qu'il y a une anisotropie de la masse effective des deux composés. En addition, Les petites valeurs des masses effectives des électrons et des trous indiquent que ces matériaux pourraient être caractérisés par une grande mobilité des porteurs de charge. Nos valeurs pour les masses effectives sont comparables à celles trouvées dans la littérature [11, 30].

Tableau 3.6: Valeurs des masses effectives des électrons et des trous lourds et légers pour les deux composés SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 en unité d'électron libre (m_0).

			m_e^*/m_e	m_e^*/m_e	m_{hh}^*/m_e	m_{hh}^*/m_e	m_{lh}^*/m_e	m_{lh}^*/m_e
			($\Gamma \rightarrow L$)	($\Gamma \rightarrow X$)	($\Gamma \rightarrow L$)	($\Gamma \rightarrow X$)	($\Gamma \rightarrow L$)	($\Gamma \rightarrow X$)
SnMg_2O_4	Nos calculs	LDA	0.2452	0.2410	3.198	3.965	1.644	1.665
		GGA	0.4826	0.6371	3.963	4.808	2.004	1.998
	autre	GGA-EV[11]	0.37	0.35	6.83	2.62	0.39	0.46
SnZn_2O_4	Nos calculs	LDA	0.3705	0.2915	9.67	7.607	0.734	2.411
		GGA	0.4369	0.3410	12.56	11.15	2.024	1.909
	autres	GGA-EV[11]	0.25	0.23	2.82	14.87	1.24	1.44
		[30]	-	0.188	-	-	-	-

3.3.2. Étude de l'effet de la pression sur la structure électronique

3.3.2.1. Analyse de la structure des bandes électroniques sous pression

Sur la figure (3.6) nous avons illustré aussi les spectres de structure de bandes SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 calculés à 30 GPa en utilisant la LDA et GGA. Comme le montre clairement cette figure, les spectres obtenus à 30 GPa possèdent presque la même topologie que celle des spectres obtenus à pression nulle. La première bande de conduction (et ainsi que d'autre bande) se déplace vers le haut ce qui conduit à l'augmentation de la largeur de bande interdite des deux

matériaux. On peut constater clairement l'augmentation des énergies de transition électronique directe et indirecte dans les deux matériaux.

En outre, sur les figures 3.8 et 3.9 nous présentons les résultats obtenus dans le cadre de la méthode LDA et la GGA concernant la variation avec la pression jusqu'à 30 GPa des énergies de transitions directe et indirecte pour les deux matériaux SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 . Pour ces deux matériaux, toutes les principales énergies de transition électronique augmentent non-linéairement avec la hausse de la pression appliquée. Pour SnMg_2O_4 , les calculs effectués avec LDA (GGA) ont montrés que le gap d'énergie (énergie de transition) fondamental (Γ - Γ) varie de 2.47 (1.85) eV à 0 GPa jusqu'à 3.19 (2.70) eV à 30 GPa, et pour SnZn_2O_4 augmente de 0.81 (0.34) eV à 0 GPa jusqu'à 1.23 (0.82) eV. Les diagrammes E_g - P ont été ajustés par une équation polynomiale de deuxième ordre ($E_g(P) = E_g(0) + \alpha P + \beta P^2$) afin de déterminer les coefficients de pression α ($\alpha = dE_g/dP$) et β ($\beta = \frac{1}{2}d^2E_g/dP^2$), et les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3.7.

Tableau 3.7 : Coefficients de pression α (meV/GPa) et β (en meV/GPa²), pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 , obtenus dans le cadre des deux méthodes LDA et GGA.

			Γ - Γ	L-L	X-X	Γ -L	Γ -X
SnMg_2O_4	α	LDA	32.39	28.54	31.37	33.29	41.53
		GGA	40.56	39.8	33.76	42.97	43.17
	β	LDA	-29.2	-13.5	-15.75	-25.25	-47.5
		GGA	-42.9	-35	-25.10 ⁻²	46.5	-37.5
SnZn_2O_4	α	LDA	17.59	15.07	15.92	14.95	15.36
		GGA	20.88	25.67	28.75	25.43	27.8
	β	LDA	-13.57	-11.63	-11.18	-13.10	-13.25
		GGA	-17.73	-47.34	-53.09	-46.90	-51.35

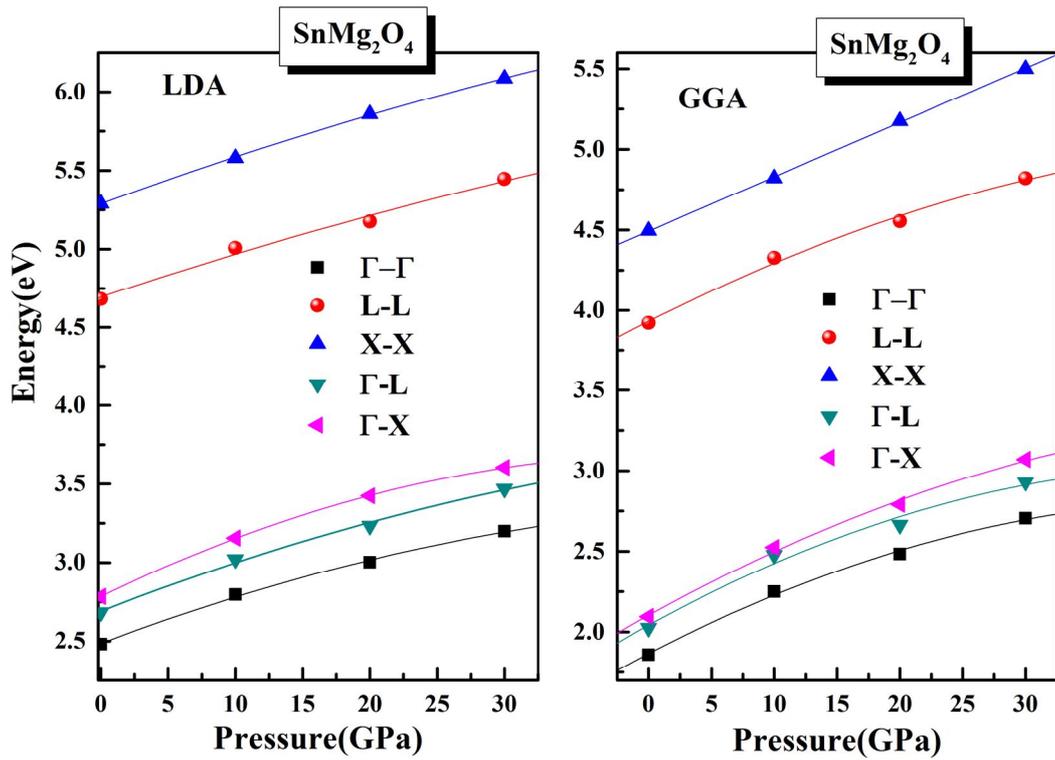


Figure (3.8) : Évolution des gaps d'énergie directs (Γ - Γ), (X - X), (L - L), et gaps d'énergie indirects (Γ - X), (Γ - L) sous pression du composé SnMg_2O_4 en utilisant LDA et GGA.

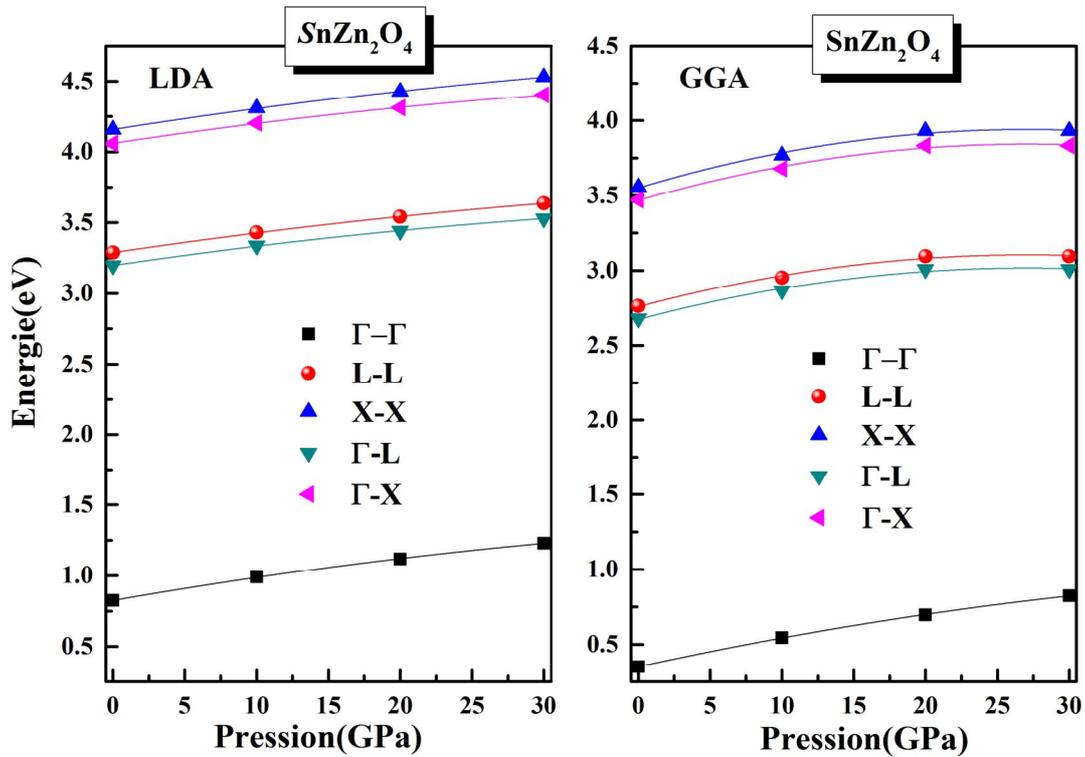


Figure (3.9) : Évolution des gaps d'énergie directs (Γ - Γ), (X - X), (L - L), et gaps d'énergie indirects (Γ - X), (Γ - L) sous pression du composé SnZn_2O_4 en utilisant LDA et GGA.

3.3.2.2. Analyse des liaisons chimiques et transfert de charge sous pression

Dans le but de déterminer l'effet de la pression sur les liaisons atomiques de SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 , nous avons effectué l'analyse de population de Mulliken pour plusieurs pressions hydrostatiques. Le tableau 3.8 présente les états de valence effective des deux spinelles obtenus avec les deux méthodes GGA et LDA pour différentes pressions. Comme nous pouvons le constater sur ce tableau, la quantité de charge transférée des atomes Sn vers les atomes d'oxygène O augmente graduellement avec la hausse de pression alors que la charge transférée des atomes Mg et Zn vers les atomes O diminuée quand la pression augmente. Par conséquent, on peut conclure que l'augmentation de pression appliquée sur les matériaux étudiés peut produire un décroissement du caractère ionique pour la liaison Sn-O et un accroissement pour les liaisons Mg-O et Zn-O.

Tableau 3.8 : Effet de la pression sur le transfert de charges inter-atomes obtenus à partir de l'analyse de la population du Mulliken (MAP) et l'analyse de Hirshfeld (HAP) en utilisant LDA et GGA.

	SnMg_2O_4		SnZn_2O_4	
	LDA	GGA	LDA	GGA
0 GPa	$\text{Sn}^{1.45}(\text{Mg}^{1.46})_2(\text{O}^{1.09})_4$	$\text{Sn}^{1.50}(\text{Mg}^{1.40})_2(\text{O}^{1.07})_4$	$\text{Sn}^{1.45}(\text{Zn}^{0.91})_2(\text{O}^{0.82})_4$	$\text{Sn}^{1.53}(\text{Zn}^{0.90})_2(\text{O}^{0.83})_4$
10 GPa	$\text{Sn}^{1.42}(\text{Mg}^{1.53})_2(\text{O}^{1.12})_4$	$\text{Sn}^{1.48}(\text{Mg}^{1.46})_2(\text{O}^{1.10})_4$	$\text{Sn}^{1.43}(\text{Zn}^{0.94})_2(\text{O}^{0.83})_4$	$\text{Sn}^{1.51}(\text{Zn}^{0.93})_2(\text{O}^{0.84})_4$
20 GPa	$\text{Sn}^{1.39}(\text{Mg}^{1.59})_2(\text{O}^{1.14})_4$	$\text{Sn}^{1.46}(\text{Mg}^{1.52})_2(\text{O}^{1.12})_4$	$\text{Sn}^{1.41}(\text{Zn}^{0.96})_2(\text{O}^{0.83})_4$	$\text{Sn}^{1.48}(\text{Zn}^{0.95})_2(\text{O}^{0.85})_4$
30 GPa	$\text{Sn}^{1.36}(\text{Mg}^{1.64})_2(\text{O}^{1.16})_4$	$\text{Sn}^{1.44}(\text{Mg}^{1.56})_2(\text{O}^{1.14})_4$	$\text{Sn}^{1.40}(\text{Zn}^{0.97})_2(\text{O}^{0.84})_4$	$\text{Sn}^{1.46}(\text{Zn}^{0.97})_2(\text{O}^{0.85})_4$

3.4. Étude des propriétés optiques

L'exploration des propriétés optiques représente un champ immense dans les sciences des matériaux. Les inventions dans les domaines des composants et les dispositifs optoélectroniques et photoniques ne pourraient pas être réalisées sans la compréhension adéquate des grandeurs optiques des matériaux et leurs influences sur l'exécution de ces dispositifs. En physique des matériaux, les propriétés optiques fournissent un outil important pour étudier la structure des bandes, niveau d'impureté, absorption d'exciton, défauts localisés, vibration du réseau et certaines excitations magnétiques. Dans cette partie nous avons étudié la réponse de la matière soumise à une excitation lumineuse qui nous permettons d'extraire des paramètres optiques, tels que : la fonction diélectrique, l'indice de réfraction n

et le coefficient d'extinction k , la fonction de la perte optique, la réflectivité, l'absorption optique et la conductivité optique pour les deux composés SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 en utilisant les données de la LDA.

3.4.1. Étude à pression nulle

3.4.1. 1. Fonction diélectrique

Dans les figures (3.10) et (3.11), on a illustré la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique des composés SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 respectivement calculée à pression nulle avec la LDA, sous un éclairage lumineux dans un intervalle énergétique de 0 à 20 eV. On remarque dans les figures (3.10-a) et (3.11-a) que la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ est augmentée avec l'évolution de l'énergie et atteint une valeur maximale de 2.614 pour SnMg_2O_4 puis elle diminue dans le reste d'intervalle énergétique. D'une façon similaire pour le composé SnZn_2O_4 , le spectre de $\epsilon_1(\omega)$ possède un maximum de 6.362 et commence à diminuer jusqu'à une valeur négative dans l'intervalle énergétique 15.486 vers 20 eV. Cette valeur négative de $\epsilon_1(\omega)$ pour SnZn_2O_4 est due à la réflexion de la plupart des ondes électromagnétiques incidentes sur ce composé, donc le SnZn_2O_4 a une caractéristique d'un métal.

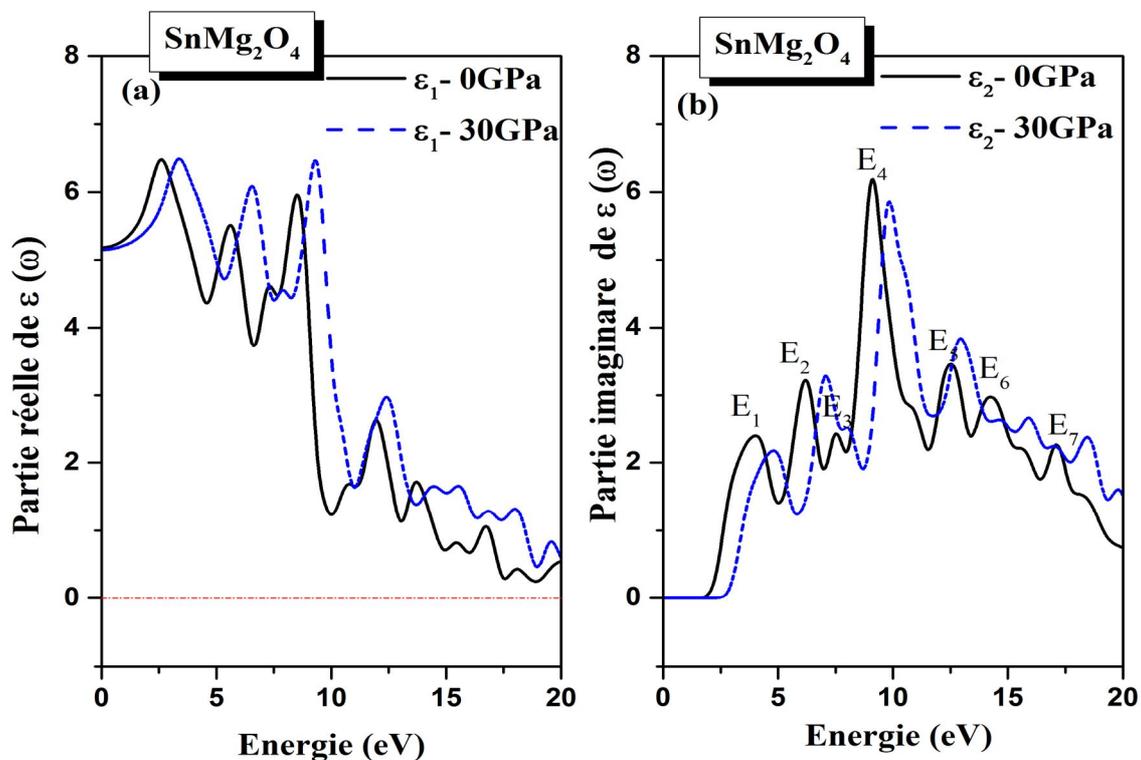


Figure (3.10): (a) la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et (b) la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ du composé SnMg_2O_4 obtenues en utilisant LDA

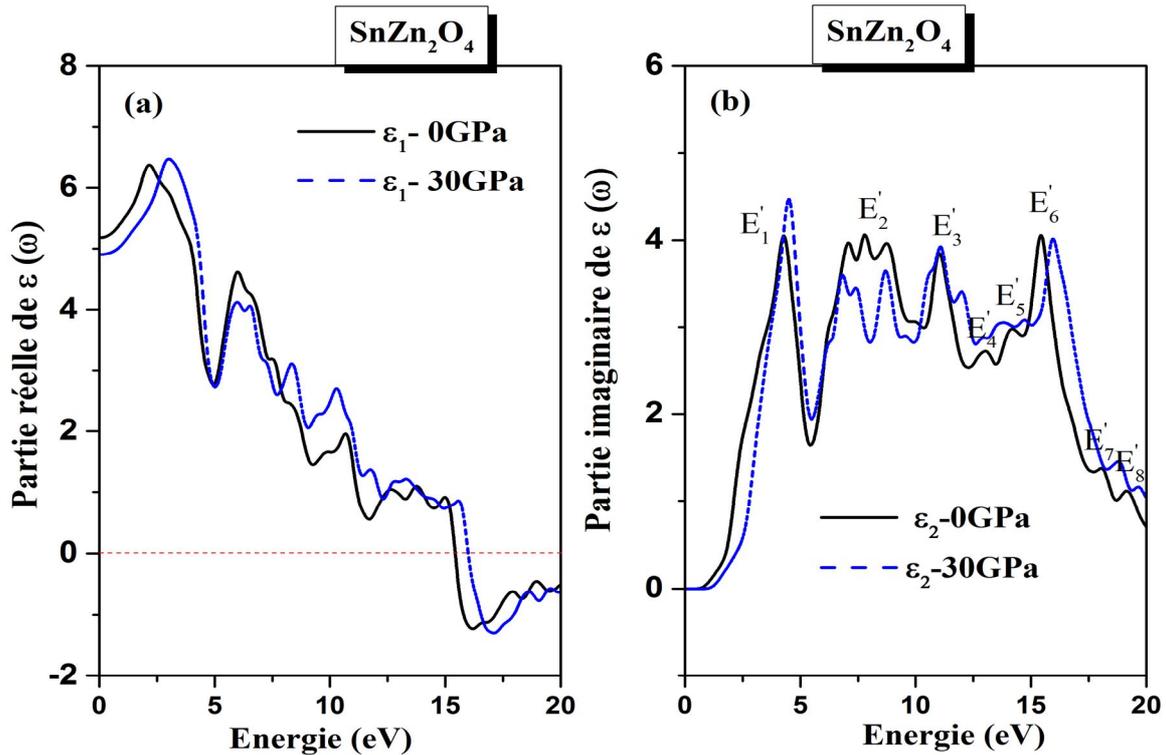


Figure (3.11) : (a) la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et (b) la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ du composé SnZn_2O_4 obtenues en utilisant LDA.

Dans la figure (3.10-b), on remarque que la partie imaginaire de la fonction diélectrique exhibe sept pics $E_1, E_2, E_3, E_4, E_5, E_6$ et E_7 correspondant aux énergies 3.96, 6.13, 7.53, 9.14, 12.5, 14.31 et 17.08 eV respectivement pour le composé SnMg_2O_4 . Concernant le composé SnZn_2O_4 , la partie imaginaire de la fonction diélectrique montre huit pics $E'_1, E'_2, E'_3, E'_4, E'_5, E'_6, E'_7$ et E'_8 correspondent aux énergies 4.35, 7.92, 11.06, 13.03, 14.23, 15.52, 18.11 et 19.25 eV respectivement (voir la figure (3.11-b)). On a prouvé par le calcul des propriétés électroniques que ces deux composés ayant le caractère d'un semi-conducteur à gap direct (Γ - Γ). Cela nous permet de dire que le commencement du spectre énergétique $\epsilon_2(\omega)$ est associé aux transitions proches de la valeur du gap énergétique fondamental de chaque matériau. En se basant sur l'analyse de la densité d'états électronique pour identifier de quelle origine proviennent ces pics.

Dans le spectre $\epsilon_2(\omega)$ du SnMg_2O_4 , le premier pic qui correspond à une énergie E_1 (3.96 eV) est dû à la transition électronique suivant la direction de haute symétrie Γ . Cette transition provient de l'état (O-2p) qui est le dernier état rempli de la bande de valence vers le premier état vide de la bande de conduction (Mg-2p et Sn-5s), ceci est due au gap énergétique fondamental ($\Gamma - \Gamma$) (transition directe). Les trois pics E_2, E_3 et E_4 proviennent de la transition effectuée entre les états (Sn-5p, Mg-3s+2p et O-2p) de la bande de valence vers (Sn-5s, O-2p

et Mg-2p) de la bande de conduction. On signale qu'un pic ne correspond pas à une seule transition inter-bande, quand il existe des transitions directes ou indirectes dans la structure des bandes ayant une énergie correspondant au même pic. Les autres structures E_5 , E_6 et E_7 correspondant aux transitions procédées entre les états de la bande de valence (Sn-5s et O-2p) vers les états (Sn-5p et Mg-2p) de la bande de conduction.

En ce qui concerne le spectre $\epsilon_2(\omega)$ du SnZn_2O_4 , le pic correspondant à une énergie de E_1' (4.35eV) est à l'origine d'une transition qui provient des états (O-2p et Zn-3d) qui sont les derniers états remplis de la bande de valence vers les premiers états vides de la bande de conduction (Sn-5s+5p et O-2p), cette transition est due au gap énergétique fondamental ($\Gamma - \Gamma$). Les structures E_2' , E_3' et E_4 proviennent de la transition des états (Zn-3d, Sn-5p et O-2p) de la bande de valence vers les états (Sn-5p+5s et Zn-4s) de la bande de conduction. Les quatre pics restant E_5' , E_6' , E_7' et E_8' dus aux de la transition inter-bande de l'état (Sn-5s) vers la bande conduction.

La constante statique diélectrique $\epsilon_1(0)$ donné à partir du spectre $\epsilon_1(\omega)$ est un paramètre optique important. Pour le composé SnMg_2O_4 la constante $\epsilon_1(0)$ est de 5.755 et 6.942 en utilisant les données LDA et GGA respectivement. Concernant le composé SnZn_2O_4 , la constante $\epsilon_1(0)$ est de 5.181 et 5.909 en utilisant les données LDA et GGA respectivement. Cette constante a été établie par Allali et *al.* [11] : 2.990 et 4.042 pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 respectivement ces résultats obtenus par l'utilisation de la méthode (FP-LAPW+LO EV-GGA). En outre, Yousaf et *al.*[13] ont trouvé que $\epsilon_1(0)$ est de 2.296 pour le composé SnMg_2O_4 et cela par la méthode (FP-LAPW+Lo, mBJ-GGA). D'après Manzar et *al.* [15] qui ont utilisé la méthode (FP-LAPW+Lo, mBJ-LDA), la constante $\epsilon_1(0)$ est de 2.575 et 4.638 pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 respectivement.

3.4.1.2. Indice de réfraction et coefficient d'extinction

Une importance considérable est portée sur l'indice de réfraction qui en général dépend de la longueur d'onde de l'onde électromagnétique, par fois appelé la dispersion. Dans le cas où une onde électromagnétique peut perdre son énergie pendant sa propagation, l'indice de réfraction caractérisant cette onde devient un complexe, sa partie réelle est habituellement connue sous le nom de l'indice de réfraction n , et sa partie imaginaire est dite le coefficient d'extinction k .

En rappelant aussi que l'indice de réfraction d'un milieu optique ou diélectrique n , est le rapport de la célérité de la lumière c dans le vide et sa vitesse v dans un milieu quelconque, $n = c/v$. Employant cette simple formule avec celle du Maxwell pour l'indice de réfraction

d'une substance : $n = \sqrt{\varepsilon_r \mu_r}$, On obtient que l'indice de réfraction complexe n^* , avec sa partie réelle n , et sa partie imaginaire k est comme ce qui suit [31, 32]:

$$n^*(\omega) = n(\omega) - ik(\omega) = \sqrt{\varepsilon_1(\omega) - i\varepsilon_2(\omega)} \quad (3.5)$$

et donc

$$\begin{cases} n^2(\omega) - k^2(\omega) = \varepsilon_1(\omega) \\ 2nk = \varepsilon_2(\omega) \end{cases} \quad (3.6)$$

Finalement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction se notent explicitement comme suit :

$$\begin{cases} n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \\ k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \end{cases} \quad (3.7)$$

Dans les Figures (3.12-a) et (3.13-a), on a présenté les deux paramètres optiques suivants : l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction pour les deux composés SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 obtenus en utilisant la méthode LDA dans un intervalle énergétique de 0 eV à 40 eV. On remarque que le spectre d'indice de réfraction possède la même allure que le spectre de la partie réelle de la fonction diélectrique pour les deux composés. Pour le composé SnMg_2O_4 la valeur maximale de l'indice de réfraction est de 2.56 au tour d'une énergie de 8.59 eV. En ce qui concerne le composé SnZn_2O_4 , son indice de réfraction atteint une valeur maximale de 2.52 correspondant à une énergie de 2.33 eV. On signale qu'il existe plusieurs pics dans la région < 20 eV et qui sont disparus dans la région des hautes énergies à cause de l'absorption de ces matériaux des photons possédant des hautes énergies et par conséquent, ces deux composés n'ont pas le caractère d'un matériau transparent.

En ce qui concerne le coefficient d'extinction pour les deux composés SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 , les spectres de $k(\omega)$ ayant la même allure que celle de la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Pour le composé SnMg_2O_4 et on remarque que $k(\omega)$ est nul dans la gamme des énergies entre 0 à 1.9 eV. Ensuite le spectre exhibe des pics dans l'intervalle d'énergie de 1.9 à 20 eV. Ces pics intenses correspondent aux minimums avec ceux présentés dans le spectre $n(\omega)$.

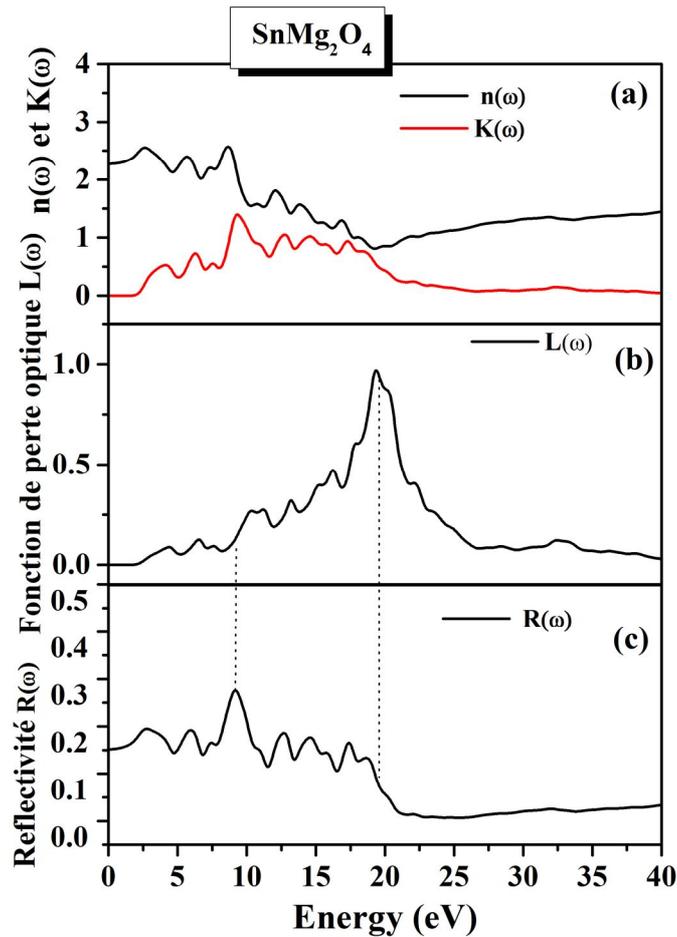


Figure (3.12): (a) l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction, (b) la fonction de perte optique et (c) la réflectivité pour le composé SnMg_2O_4 obtenus en utilisant LDA.

Concernant le composé SnZn_2O_4 , le spectre $k(\omega)$ ne présente aucune structure dans la gamme des énergies entre 0 à 1.2 eV. De 1.2 à 22.9 eV, le spectre exhibe des structures représentant des maximums lorsque les structures du $n(\omega)$ deviennent des minimums. Les valeurs de l'indice de réfraction statique pour les deux composés SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 sont : 2.40 (2.62) et 2.27 (2.43) en utilisant LDA (GGA) respectivement. Ces valeurs sont très proches en comparant avec celles trouvées dans la littérature en citant : d'après D. Allali et al qui ont trouvé que l'indice de réfraction égale à 1.70 et 2.02 pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 respectivement. [11] ces valeurs sont obtenues par l'utilisation de la méthode (FP-LAPW+LO EV-GGA). En plus, dans le travail de Manzar et al. qu'ils ont utilisé la méthode (FP-LAPW+Lo mBJ-LDA), $n(\omega)$ est de 1.604 pour SnMg_2O_4 et de 2.153 pour SnZn_2O_4 [15] et d'après Yousaf et al. qui ont trouvé que $n(\omega)$ est de 1.515 pour le composé SnMg_2O_4 et cela par l'utilisation de la méthode (FP-LAPW+Lo mBJ-GGA) [13].

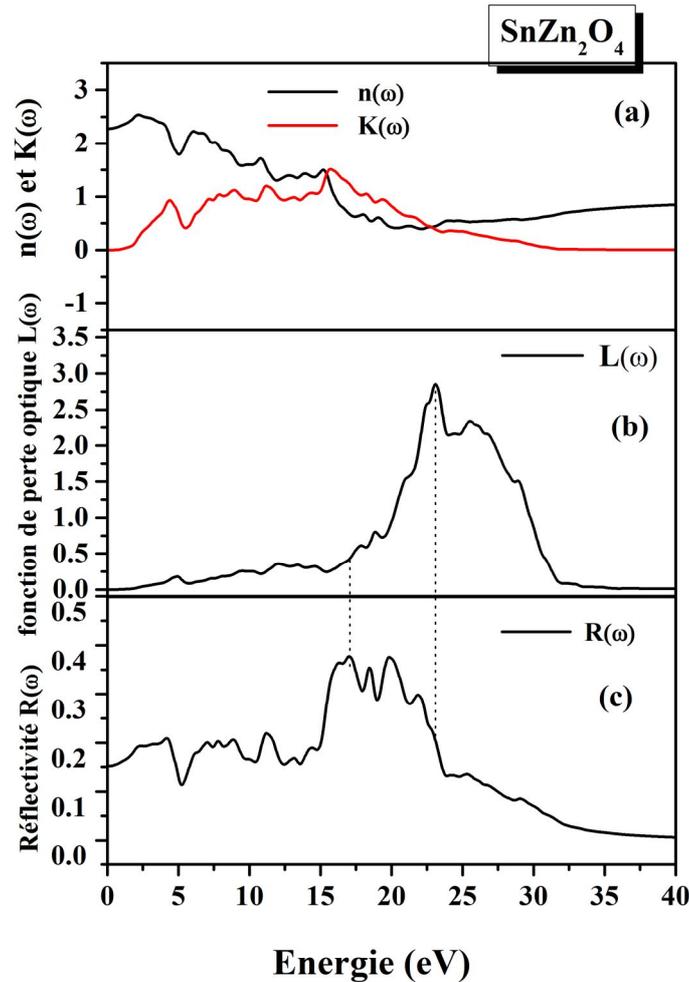


Figure (3.13): (a) l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction, (b) la fonction de la perte optique et (c) la réflectivité du composé SnZn_2O_4 obtenus en utilisant LDA.

3.4.1. 3. Réflectivité et fonction de la perte optique

À partir du spectre de la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique, on peut calculer les différents paramètres optiques tels que la réflectivité et la fonction de la perte optique. La réflectivité $R(\omega)$ est donnée en incidence normal par la relation suivante : [31- 33]

$$R(\omega) = \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1} = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (3. 8)$$

Dans les figures (3. 12-b) et (3. 13-b) on a représenté les spectres de la fonction de la perte optique pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 respectivement. Ces spectres sont accompagnés par ceux de la réflectivité dans les figures (3. 12-c) et (3. 13-c) respectivement. On remarque que

les pics intenses étroits du spectre de perte optique $L(\omega)$ des composés SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 sont situés respectivement aux énergies 19.35 et 23.11 eV, ces pics ont un lien étroit avec la fréquence de plasma ω_p [32] et qui correspond au début de la réduction brutale du spectre de la réflectivité $R(\omega)$ pour les deux composés. En ce qui concerne le spectre de la réflectivité optique $R(\omega)$, qui présente un maximum dans l'intervalle d'énergie de 7.81 vers 10.55 eV et de 14.77 à 23.11 eV, suivi par une diminution de 27.6 % et 37 % pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 respectivement.

3.4.1.4. Absorption et conductivité optique

Dans les figures (3.14-a) et (3. 15-a) les spectres d'absorption linéaire optique $\alpha(\omega)$ sont accompagnés par ceux de la conductivité optique $C(\omega)$ dans les figures (3.14-b) et (3. 15-b).

Une remarque qui attire l'attention c'est que tous détails et les pics présentés dans le spectre caractéristique du paramètre $\alpha(\omega)$ coïncident avec ceux présentés dans le spectre du $C_1(\omega)$ de la partie imaginaire de la conductivité optique dans l'intervalle des énergies considérées.

Le rendement de la conductivité optique indique une probabilité qu'un photon absorbé produise une paire de porteurs chargés. Si l'interaction de coulomb est négligeable dans un système, la photo excitation produit toujours des paires de porteurs à charges opposées, qui contribueront à la photo courant du système. D'autre part, dans un système dont l'interaction électron-électron, les paires de porteurs de charge excitées peuvent former des excitons dus à leur interaction coulombienne et alors un excès d'énergie sera nécessaire pour séparer une telle paire l'un de l'autre. Cet excès d'énergie est peut-être estimé à partir de la différence d'énergie entre le début d'absorption et celle de la conductivité optique. Cette différence d'énergie correspond à l'énergie de la liaison d'exciton [31]. La partie réelle de la conductivité optique commence à 2.07 eV et 1.8 eV pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 respectivement, puis on distingue une augmentation jusqu'à un maximum de 6.83 et 7.56 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 respectivement, ensuite elle commence à diminuer présentant de différentes structures et devient négligeable dans la gamme des hautes énergies. Pour le spectre de la partie imaginaire de la conductivité optique, qu'elle est négative dans l'intervalle d'énergie 0 et 14 eV et devient positive entre 14 à 22 eV. Puis elle devient négative dans le reste de la gamme d'énergie considérée pour le SnMg_2O_4 . Concernant le spectre du $C_2(\omega)$ pour le composé SnZn_2O_4 , qu'elle est négative dans l'intervalle d'énergie de 0 à 11.1 eV puis il reste positif dans le reste de la gamme des énergies considérées. Le début d'absorption

pour les deux composés est de 2.07 eV et 1.8 eV pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 respectivement, ce qui confirme que les deux composés émettent dans le spectre ultraviolet. Cela correspond à une transition électronique qui a été effectuée de la bande de valence vers la bande de conduction, suivant le point de haute symétrie $\Gamma - \Gamma$ de la première zone de Brillouin. Cette transition optique correspond au gap d'énergie fondamental qu'on a prouvé au paravent que nos composés ayant le caractère d'un semi-conducteur à gap d'énergie direct, cela est connu sous le nom du seuil d'adsorption. L'origine de cette transition électronique est provenue de l'orbital $O-p$ dans la bande de valence vers les états $\text{Sn}-s-p$ et $\text{Mg}-p$ de la bande de conduction pour le composé SnMg_2O_4 et à partir les états $O-p$ et $\text{Zn}-d$ dans la bande de valence vers l'état $\text{Sn}-s$ dans bande de conduction pour le composé SnZn_2O_4 . En outre, les deux spectres présentent une région vaste d'absorption entre 8.30 à 21.4 eV et de 6.93 à 28.9 eV pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 respectivement. Ainsi ces structures ont présentés une valeur maximale d'absorption environ 17.34 eV pour SnMg_2O_4 et de 15.73 eV pour SnZn_2O_4 .

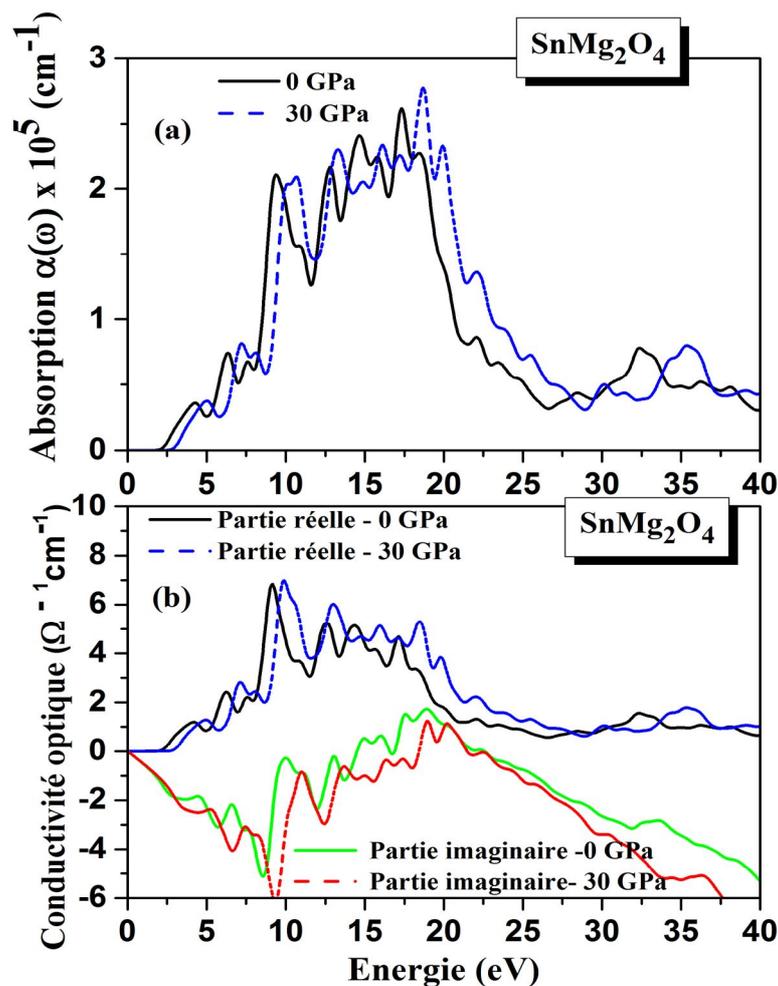


Figure (3.14): (a) Absorption optique, (b) Conductivité optique pour SnMg_2O_4 obtenus en utilisant LDA.

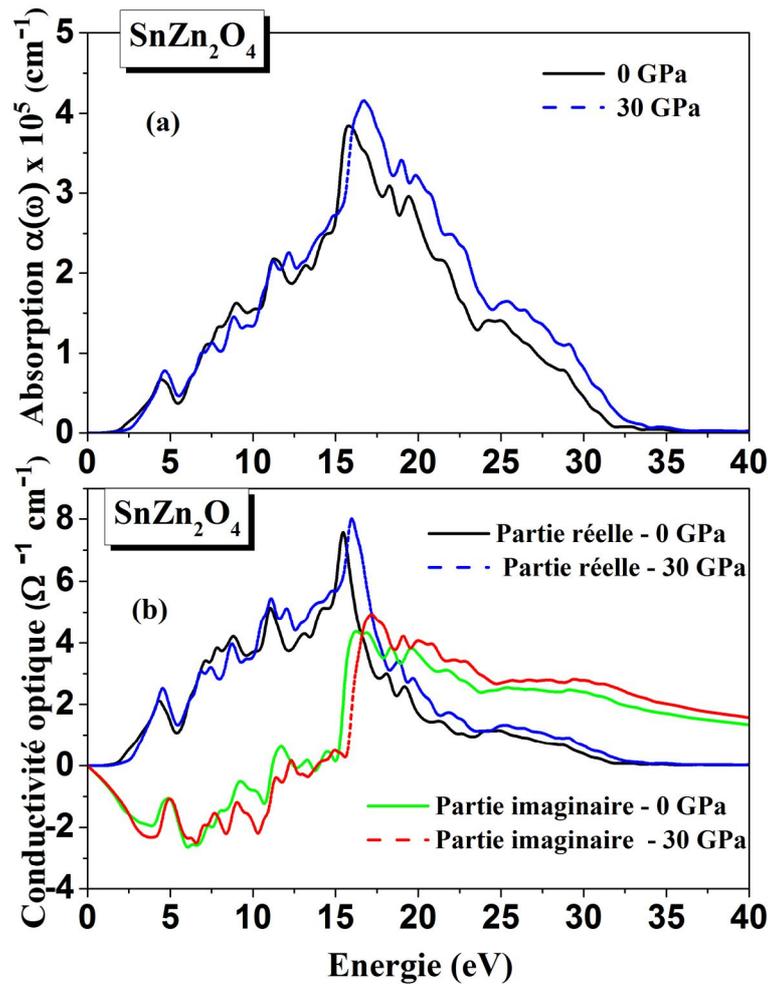


Figure (3.15): (a) Absorption optique, (b) Conductivité optique pour le composé obtenus en utilisant LDA.

3.4.2. Étude de quelques paramètres optiques sous pression

Cette étude est consacrée à évaluer quelques paramètres optiques tels que la fonction diélectrique, l'absorption et la conductivité optique à 30 GPa. On a associé dans les figures (3. 10-a-b) et (3. 11- a- b) l'allure de la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique à 30 GPa pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 respectivement. En plus, les figures (3. 14-a-b) et (3. 15-a-b) accompagnant le spectre d'absorption optique et le spectre de la conductivité optique à 30 GPa pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 respectivement. On signale qu'il y a la même allure des courbes présentés à 30GPa avec celles présentés à 0 GPa, cela dans le nombre des structures présentés, on trouve seulement un décalage de la position des pics présentés vers des valeurs d'énergie différentes et l'intensité des pics qu'est plus grande dans les spectres représentés à 30 GPa.

Dans la figure (3.16- a, b, c et d) on a suivi la variation de l'indice de réfraction statique $n(0)$ et le coefficient de la fonction diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ en fonction de la pression pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 obtenus en utilisant LDA et GGA. Cette variation est décroissante de ces paramètres est adaptée à une fonction quadratique. Les paramètres de cette fonction polynomiale sont présentés sous forme des équations (3. 10) et (3. 11). On remarque que le taux de variation en utilisant l'approximation de la GGA est très grande que celle en utilisant l'approximation de la LDA.

$$\left\{ \begin{array}{l} n(0)_{\text{SnMg}_2\text{O}_4}^{\text{LDA}} = 2.403 - 4.32 \times 10^{-3} P + 7.725 \times 10^{-5} P^2 \\ \varepsilon_1(0)_{\text{SnMg}_2\text{O}_4}^{\text{LDA}} = 5.754 - 2.14 \times 10^{-2} P + 3.677 \times 10^{-5} P^2 \\ n(0)_{\text{SnZn}_2\text{O}_4}^{\text{LDA}} = 2.276 - 3.34 \times 10^{-3} P + 4.288 \times 10^{-5} P^2 \\ \varepsilon_1(0)_{\text{SnZn}_2\text{O}_4}^{\text{LDA}} = 5.747 - 1.837 \times 10^{-2} P + 2.496 \times 10^{-4} P^2 \end{array} \right. \quad (3.19)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n(0)_{\text{SnMg}_2\text{O}_4}^{\text{GGA}} = 2.621 - 1.35 \times 10^{-2} P + 2.135 \times 10^{-4} P^2 \\ \varepsilon_1(0)_{\text{SnMg}_2\text{O}_4}^{\text{GGA}} = 6.920 - 7.63 \times 10^{-2} P + 1.32 \times 10^{-2} P^2 \\ n(0)_{\text{SnZn}_2\text{O}_4}^{\text{GGA}} = 2.426 - 8.39 \times 10^{-3} P + 1.27 \times 10^{-4} P^2 \\ \varepsilon_1(0)_{\text{SnZn}_2\text{O}_4}^{\text{GGA}} = 6.921 - 7.631 \times 10^{-2} P + 1.32 \times 10^{-2} P^2 \end{array} \right. \quad (3.10)$$

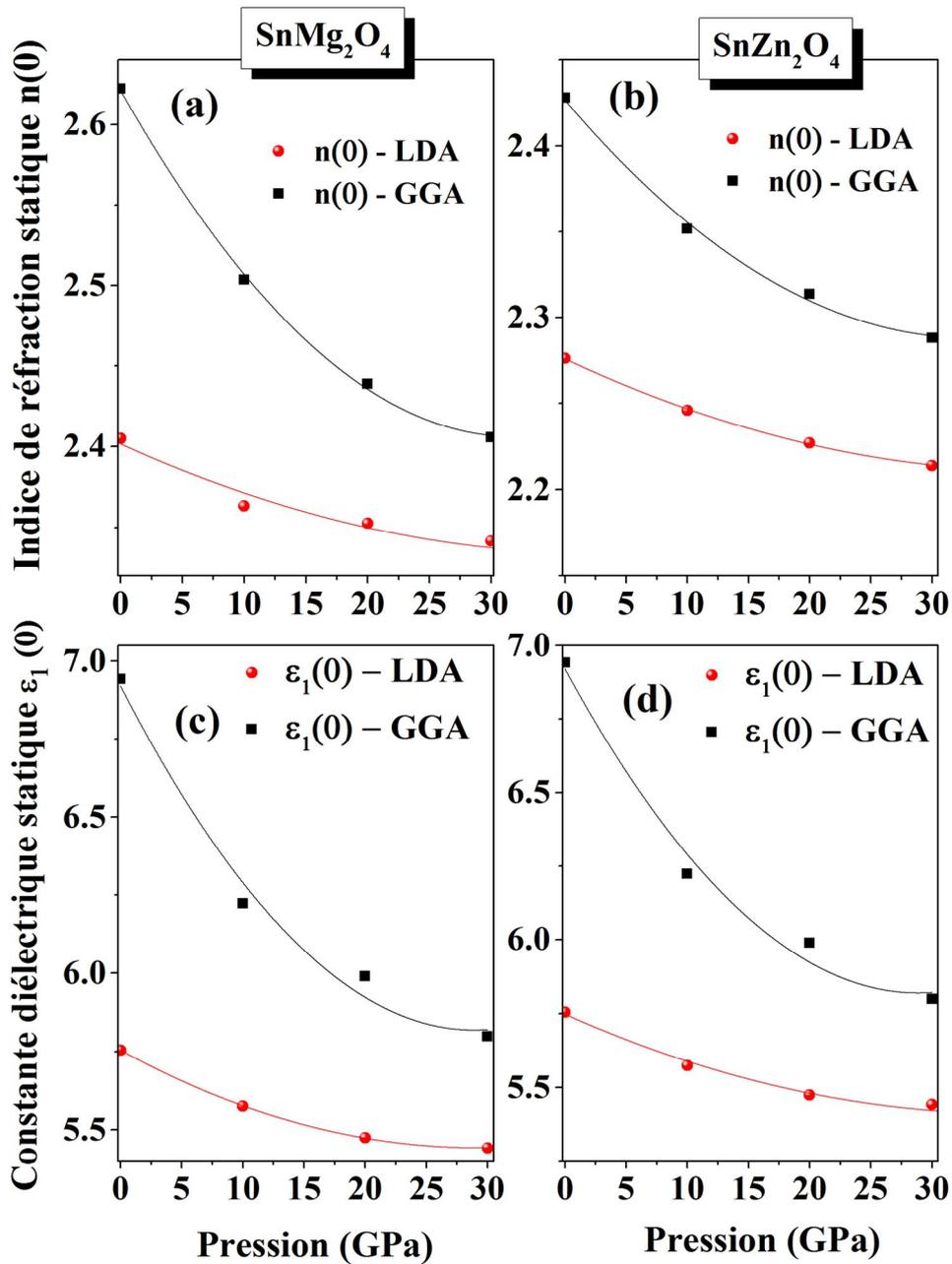


Figure (3.16): L'indice de réfraction statique $n(0)$ et le coefficient diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ en fonction de la pression pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 obtenus en utilisant LDA et GGA

3.5. Propriétés élastiques et leurs propriétés relatives

Les propriétés élastiques d'un solide sont liées d'une manière étroite au comportement mécanique des cristaux, ceux qui nous permet d'investiguer des informations importantes sur la stabilité structurale et mécanique et de connaître la nature des forces opérationnelles dans un solide [34].

3.5.1. Étude des propriétés élastiques à pression nulle

3.5.1.1. Constantes élastiques en état monocristallin

Dans le tableau 3.9, nous avons présenté les valeurs des trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} pour les deux composés SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 , calculées à pression nulle en utilisant LDA et GGA. Ces deux composés, comme nous pouvons le voir sur ce tableau, les deux composés sont caractérisés par une valeur très élevée de la constante élastique C_{11} comparée aux deux autres constantes C_{12} et C_{44} (la valeur de C_{11} est presque deux fois supérieure que celle de C_{44} et C_{12}), ce qui nous indique que les deux spinelles sont plus résistants à la compression uni-axiale qu'à la déformation de cisaillement. La résistance relativement élevée des matériaux à la compression uni-axiale peut être attribuée à la liaison Mg–O/Zn–O (relativement forte) qui se trouve parallèle aux directions principale [100], [010] et [001] (voir figure 3.1). Nos valeurs des constantes élastiques sont comparées à celles calculées par Allali et ses collaborateurs [12] utilisant la méthode FP-LAPW+Lo.

Tableau 3.9 : Constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} en (GPa) et le facteur d'anisotropie de Zener A pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 calculées à pression nulle en utilisant LDA et GGA.

		C_{11}	C_{12}	C_{44}	A
SnMg_2O_4	LDA	227.98	131.98	102.02	2.125
	GGA	180.036	107.351	90.268	2.484
	Théo [12]	289.04	135.24	75.40	0.98
SnZn_2O_4	LDA	238.365	166.346	81.869	2.273
	GGA	178.631	130.426	72.247	2.997
	Théo [12]	250.75	161.36	42.74	0.95

3.5.1.2. Étude d'anisotropie élastique

Pour les matériaux possédant la structure cubique, l'anisotropie élastique en cisaillement peut-être quantifier en calculant le rapport de Zener A [34], qu'est défini par l'expression suivante :

$$A_z = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (3.11)$$

Pour les cristaux élastiquement isotropes $A_Z = 1$, alors qu'une valeur de A_Z différente de 1 indique que le matériau cristallin est anisotrope. D'autre part, si $A_Z < 1$, le matériau est plus rigide suivant les axes de directions $\langle 100 \rangle$ et pour $A_Z > 1$, le cristal est plus rigide suivant les directions diagonales $\langle 111 \rangle$ [35]. Les valeurs obtenues pour le rapport de Zener pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 sont données dans le tableau 3.9. Il se trouve que pour les deux matériaux étudiés A_Z est supérieure à 1 ce qui nous indique par conséquent premièrement qu'ils sont anisotropes et deuxièmement sont plus rigide suivant les directions $\langle 111 \rangle$.

3.5.1.3. Stabilité mécanique

La condition de stabilité dynamique ou mécanique d'un réseau cristallin implique que la variation d'énergie sous toute petite déformation est positive. Born et Huang [36, 37] ont montré qu'il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques, tout en considérant l'énergie positive. Ainsi une condition nécessaire pour la stabilité mécanique est que les déterminants des matrices d'ordres successifs qui la composent sont tous positifs. La stabilité mécanique d'un système cubique nécessite que les trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} obéissent aux conditions de stabilité de Born données comme suit :

$$C_{11} + 2C_{12} > 0; \quad C_{44} > 0; \quad C_{11} - C_{12} > 0 \quad (3.12)$$

Il peut être facilement vérifié, à partir des valeurs de C_{11} , C_{12} et C_{44} calculées avec les deux méthodes GGA et LDA pour deux matériaux SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 , que les conditions de stabilité de Born précédentes sont vérifiées indiquant par conséquent la stabilité mécanique de la structure cubique pour les deux matériaux à pression nulle.

3.5.1.3. Calcul des vitesses d'ondes élastiques anisotropes

À partir des constantes élastiques calculées on peut évaluer les vitesses d'ondes élastiques anisotropes de ces deux matériaux à étudier, et cela suivant les directions principales [100], [110] et [111] du réseau cristallin. Ces grandeurs sont données par la résolution de déterminant de Christoffel [38]

$$(C_{ijkl}n_jn_k - \rho v^2 \delta_{il})u_l = 0 \quad (3.13)$$

C_{ijkl} : c'est le tenseur des constantes élastiques, n est la direction de propagation des ondes, ρ est la densité du matériau, u est la polarisation de l'onde et v sa vitesse. La résolution de ce déterminant est en deux types : une vitesse longitudinale avec la polarisation parallèle à la direction de propagation (v_l) et deux autres vitesses transversales (v_{t1} et v_{t2}) caractérisées par une polarisation perpendiculaire à n . Pour un système cubique, les vitesses d'ondes propageant suivant les directions principales [100], [110] et [111] sont données par les relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} [100]: v_l = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \quad \text{et} \quad v_{t_1} = v_{t_2} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \\ [110]: v_l = \sqrt{\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2\rho}} \quad , \quad v_{t_1} = \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12}}{2\rho}} \quad \text{et} \quad v_{t_2} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \\ [111]: v_l = \sqrt{\frac{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}{3\rho}} \quad \text{et} \quad v_{t_1} = v_{t_2} = \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12} + C_{44}}{3\rho}} \end{array} \right. \quad (3.14)$$

Les valeurs des vitesses d'ondes élastiques anisotropes (en m/s) suivant les différentes directions de propagation pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 calculées utilisant LDA et GGA, sont regroupées dans le tableau 3.10. À partir de ce tableau, on remarque que les ondes élastiques longitudinales sont plus rapides suivant la direction [111] comparée aux directions [110] et [100] cela est dû au fait ces deux composés sont plus rigides suivant la direction cristallographique [111]. Par contre, dans la direction [100] les vitesses d'ondes transversales sont très rapides comparées à celle qui se propagent à travers les directions [110] et [111]. Les valeurs obtenues pour les vitesses d'ondes élastiques dans le cas du composé SnMg_2O_4 sont supérieures à celles obtenues dans le cas du composé SnZn_2O_4 . On signale que nos valeurs des vitesses d'ondes élastiques anisotropes sont proches à celles trouvées par Allali et *al.* [12]

Tableau 3.10 : Vitesses d'ondes élastiques anisotropes (en m/s) suivant les différentes directions de propagation pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 , calculées par LDA et GGA.

		[100]		[111]		[110]	
		LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
SnMg₂O₄	v_l	6780	6294	7778	7446	7541	7175
		7635 ^[12]		7608 ^[12]		7615 ^[12]	
	v_{t1}	4535	4457	3648	3457	3111	2828
		3899 ^[12]		3925 ^[12]		3899 ^[12]	
	v_{t2}	4535	4457	3648	3457	4535	4457
		3899 ^[12]		3925 ^[12]		3938 ^[12]	
SnZn₂O₄	v_l	5951	5416	6671	6314	6498	6102
		6103 ^[12]		6071 ^[12]		6079 ^[12]	
	v_{t1}	3488	3444	2760	2567	2313	1989
		2519 ^[12]		2558 ^[12]		2519 ^[12]	
	v_{t2}	3488	3444	2760	2567	3487	3444
		2519 ^[12]		2558 ^[12]		2576 ^[12]	

3.4.1.4. Propriétés élastiques en état polycristallin

En général, pour caractériser le comportement élastique des matériaux en état monocristallin (anisotrope) on utilise les constantes élastiques anisotropes C_{ij} , mais le problème que se pose ici c'est que la plus part des composés et matériaux sont élaborés dans l'état polycristallin. Dans les polycristaux, les grains monocristallins sont orientés de façon aléatoire. En grande échelle, ces matériaux peuvent être considérés comme des quasi-isotropes ou isotropes en sens statique. Le comportement élastique d'un système isotrope (un poly-cristal) se décrit complètement par une des trois couples suivantes : le module de compressibilité B et le module de cisaillement G (shear modulus) ou le module de Young E et rapport de poisson σ ou les deux constantes de Lamé (λ et μ). Ces six paramètres sont reliés entre eux par les relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} E = 9BG/(3B + G) \\ \sigma = (3B - 2G)/(2(3B + G)) \\ \lambda = \frac{E\sigma}{(1 - 2\sigma)(1 + \sigma)} \\ \mu = \frac{E}{2(1 + \sigma)} \end{array} \right. \quad (3.15)$$

Pour évaluer les modules d'élasticité des polycristaux à partir des calculs *ab-initio* il faut employer des méthodes afin de calculer la moyenne sur les constantes élastiques monocristallines C_{ij} et les transformer en quantités macroscopiques. En effet, plusieurs méthodes ont été proposées dans ce sens, mais les plus souvent utilisées sont celles de Voigt [39], méthode de Reuss [40] et méthode de Hill [41-44]. Notons ici que la méthode proposée par Voigt représente la limite supérieure des modules d'élasticité, la méthode de Reuss représente la limite inférieure et celle de Hill prend la moyenne des deux méthodes précédentes. Pour un système cubique le module de compressibilité B et le module de cisaillement G sont définie dans l'approximation de Voigt-Reuss-Hill par :

$$\begin{cases} B_V = B_R = (C_{11} + 2C_{12})/3 \\ G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \\ G_R = [5(C_{11} - C_{12})C_{44}] / [4(C_{44} + 3(C_{11} - C_{12}))] \end{cases} \quad (3.16)$$

$$\begin{cases} B_H = (B_R + B_V)/2 \\ G_H = (G_R + G_V)/2 \end{cases} \quad (3.17)$$

Les modules d'élasticité isotropes (B , G_R , G_V , G_H , E , σ , λ et μ) de SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 calculés à partir des constantes élastique anisotropes C_{11} , C_{12} et C_{44} dans la méthode de Voigt-Reuss-Hill moyennant les équation(3.15) (3.16) et (3.17) sont rapportés dans le tableau 3.11.

Tableau 3.11: Modules d'élasticité isotropes (B_H , G_R , G_V , G_H , E , σ , λ et μ) pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 , calculés par LDA et GGA.

		B_H	G_V	G_R	$G_H = \mu$	E	σ	λ	B/G
SnMg₂O₄	LDA	164.0	80.41	70.36	75.38	196.1	0.301	113.7	2.17
	GGA	131.6	68.70	56.65	62.67	162.3	0.294	89.80	2.09
	Théo [12]	-	-	-	75.99	200.7	0.32	135.8	2.45
SnZn₂O₄	LDA	190.4	63.53	54.24	58.88	160.1	0.359	151.1	3.23
	GGA	146.5	52.99	40.16	46.57	126.3	0.356	115.4	3.15
	Théo [12]	-	-	-	43.51	121.3	0.39	162.2	4.39

Comme nous pouvons le constater les valeurs du module de compressibilité obtenues à partir des C_{ij} (Tableau 3.11) sont en parfait accord avec celles obtenues par lissages des équations d'états $P-V$ et $E-V$ (voir Tableau 3.2), ce qui donne plus de crédibilité à nos calculs. Sur le tableau 3.11, on peut remarquer que SnMg_2O_4 est moins résistant à la compression volumique comparé à SnZn_2O_4 , tandis qu'il est plus résistant au cisaillement que ce dernier (SnZn_2O_4). Sur le même tableau on observe aussi que le module de Young de SnMg_2O_4 est supérieur à celui de SnZn_2O_4 , ce qui nous indique que ce dernier est moins résistant à compression/traction uni-axial suivant les directions principales ([100], [010] et [001]) que SnMg_2O_4 .

Le rapport de Poisson prend habituellement des valeurs entre -1 et 0.5. La valeur -1 correspond à la limite inférieure où le matériau ne change pas sa forme, alors que 0.5 est la limite supérieure quand le volume ne change pas. En outre, ce coefficient est pratiquement utilisé pour distinguer la nature des forces opérationnelles entre les atomes constituant un matériau solide et donc le type des liaisons interatomiques. Il est noté que dans des systèmes ayant une interaction interatomique principalement centrale ou bien cristal ionique, la valeur de σ est près de 0.25. [45] dans les matériaux covalents et le coefficient de Poisson σ est petit, il est de 0.1, bien que la valeur de 0.33 soit pour les matériaux métalliques [46]. Dans notre cas, les valeurs du coefficient de poisson calculées pour les deux matériaux SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 sont concordés avec la valeur de 0.33.

Les limites de Voigt et Reus peuvent être utilisés pour quantifier l'anisotropie élastique en cisaillement dans les matériaux polycristallin. Dans ces matériaux, l'anisotropie élastique en cisaillement se mesuré en calculant le facteur d'anisotropie en cisaillement A_G qui définit par l'expression suivante :

$$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \times 100 \quad (3.18)$$

A_G est nulle pour les cristaux isotropes, tandis que pour les cristaux anisotropes, c'est une mesure univoque de l'anisotropie élastique et donnent une magnitude relative de l'anisotropie élastique réelle [47]. Pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 , les valeurs de A_G , calculés dans le cadre de LDA(GGA) sont égales à 6.72 (9.61) % et 7.89 (13.77)%, respectivement. Alors, ces deux matériaux sont anisotropes en cisaillement.

Pour déterminer si un matériau est fragile (cassable) ou malléable, Pugh [48] a proposé le rapport $B/G = 1.75$ comme critère. Si $B/G > 1.75$ le matériau est malléable alors que si $B/G < 1.75$ on dit que le matériau est fragile. Les valeurs de B/G calculées pour les deux

spinelles étudiés dans ce chapitre sont supérieures à la valeur limite de Pugh (voir Tableau 3.11), et de ce fait on conclut que SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 sont des matériaux malléables.

3.5.1.5. Vitesses acoustique isotropes et température de Debye

La température de Debye (notée θ_D) est un paramètre important dans la physique du solide, et il est lié à plusieurs propriétés physiques telles que les constantes élastiques, la température de fusion et la chaleur spécifique. Ce paramètre, θ_D , est donné en fonction de la vitesse d'onde acoustique moyenne (v_m) par la relation suivante [49]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3}{4\pi V_a} \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (3.19)$$

Où: h est la constante de Plank, k_B la constant de Boltzmann et V_a est le volume atomique. La vitesse moyenne d'onde acoustique v_m dans le cas d'un solide polycristallin se calcule à partir des vitesses acoustique isotropes, longitudinale (v_l) et transversale (v_t), moyennant la relation [49]:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (3.20)$$

Les vitesses d'onde acoustiques longitudinale et transversale pour un matériau isotrope se calculent à partir des modules d'élasticité isotropes B et G en utilisant l'équation de Navier [50] :

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.21)$$

Le tableau 3.12 regroupe les valeurs de la densité volumique, les vitesses d'ondes élastiques isotropes (longitudinales v_l , transversales v_t et la vitesse moyenne v_m) et la température de Debye θ_D pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 obtenues dans le cadre des deux approximations LDA et GGA. Les résultats du calcul théorique de Allali et ses collaborateurs pour ces paramètres sont donnés ainsi dans le tableau 3.12 pour la comparaison. À partir de ce tableau on peut remarquer que les valeurs des vitesses acoustiques isotropes (v_l , v_t et v_m) et la température de Debye calculées pour le composé SnMg_2O_4 sont supérieures à celles du composé SnZn_2O_4 . Dans les deux matériaux les vitesses acoustiques longitudinales se propagent plus rapidement que les vitesses acoustiques transversales. Ainsi on peut constater

que nos résultats pour différents paramètres présentés dans ce tableau sont en accord avec les résultats obtenus par Allali et al.

Tableau 3.12 : Densité volumique ρ , vitesses d'ondes élastiques isotropes, longitudinales v_l , transversales v_t et moyennes v_m , et la température de Debye θ_D pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 obtenues en utilisant LDA et GGA.

		ρ (g/cm ³)	v_l (m/s)	v_t (m/s)	v_m (m/s)	θ_D (k)
SnMg₂O₄	LDA	4.958	7303	3899	4355	582
	GGA	4.544	6587	3555	3968	530
	Théo [12]	4.96	7619	3915	4384	586
SnZn₂O₄	LDA	6.729	6320	2958	3330	445
	GGA	6.089	5852	2765	3112	402
	Théo [12]	6.73	6084	2542	2875	384

3.5.2. Effet de la pression sur quelques paramètres élastiques

3.5.2.1. Effet de la pression sur les constantes élastiques

Dans les figures (3.17) et (3.18), nous présentons la variation en fonction de pression des constantes élastiques C_{ij} dans un intervalle de 0 à 30 GPa pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 . Les deux figures révèlent une variation quasi-linéaire des trois constantes C_{11} , C_{12} et C_{44} . Pour les deux spinelles, les trois constantes élastiques anisotropes augmentent avec l'augmentation de la pression. Le taux d'évolution des trois constantes avec la pression décroît dans le sens : $C_{12} \rightarrow C_{11} \rightarrow C_{44}$. La variation de C_{11} , C_{12} et C_{44} en fonction de la pression exercée sur les deux matériaux suit les équations linéaires suivantes :

$$\text{Pour } \text{SnMg}_2\text{O}_4 \begin{cases} \text{LDA} \\ C_{11} = 232.4 + 2.42P \\ C_{12} = 130.4 + 4.84P \\ C_{44} = 101.6 + 0.33P \end{cases} \quad \begin{cases} \text{GGA} \\ C_{11} = 185.4 + 2.88P \\ C_{12} = 107.0 + 4.66P \\ C_{44} = 91.03 + 0.43P \end{cases} \quad (3.22)$$

	LDA	
Pour SnZn_2O	$\begin{cases} C_{11} = 241.8 + 3.10P \\ C_{12} = 166.0 + 3.10P \\ C_{44} = 101.6 + 0.33P \end{cases}$	$\begin{cases} C_{11} = 184.0 + 3.18P \\ C_{12} = 128.9 + 4.9P \\ C_{44} = 72.94 + 1.6 \times 10^{-5}P \end{cases} \quad (3.23)$

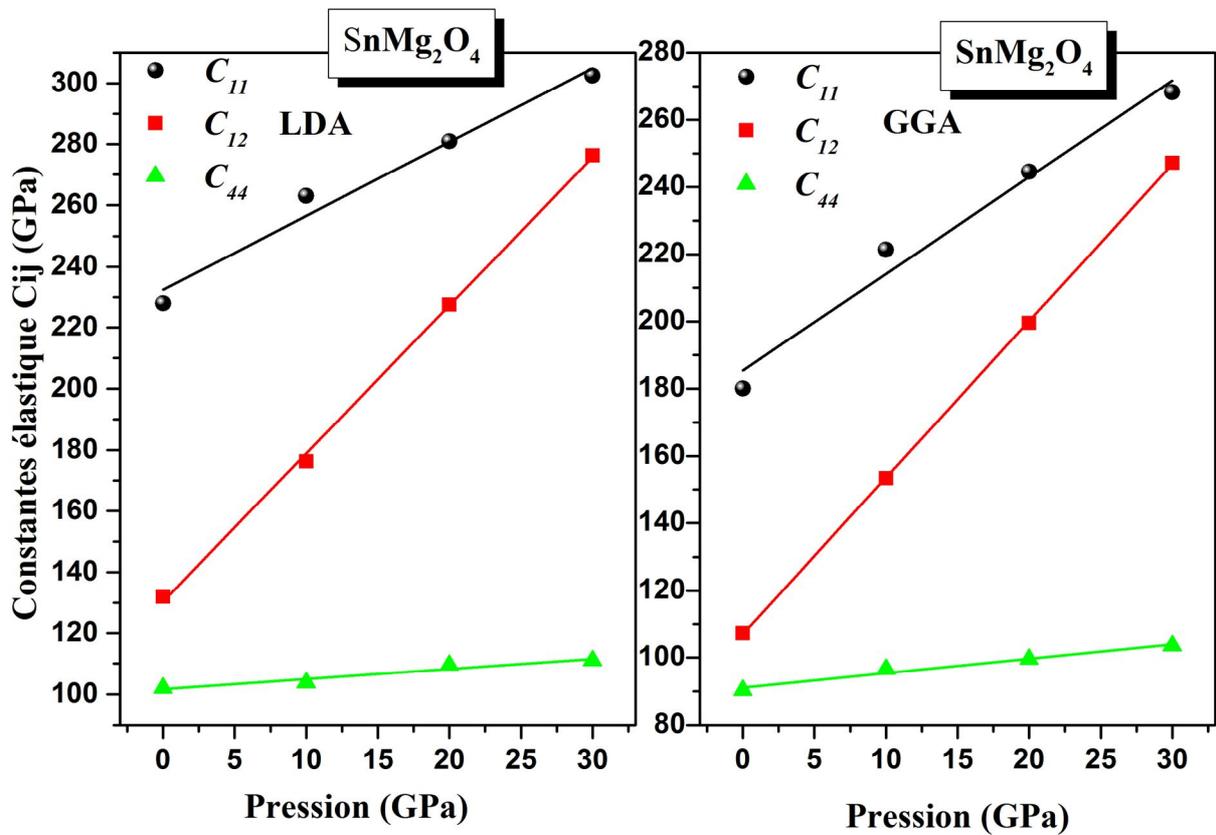


Figure (3.17): Évolution des constantes élastiques C_{ij} sous pression pour SnMg_2O_4 en utilisant les données de LDA et GGA.

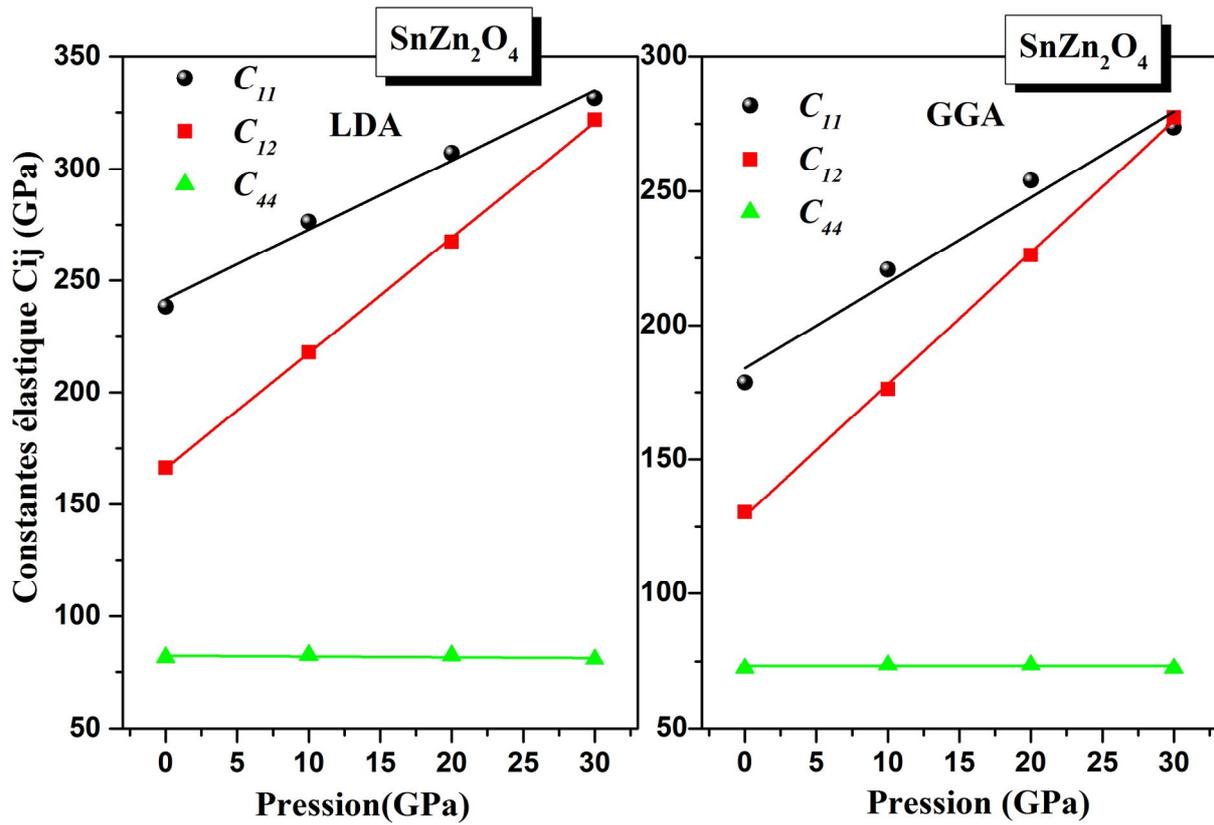


Figure (3.18): Évolution des constantes élastiques C_{ij} sous pression pour le matériau SnZn_2O_4 en utilisant les données de LDA et GGA.

3.4.2.2. Étude de la stabilité mécanique sous pression

La stabilité mécanique de la structure cubique sous l'effet de pression nécessite que les trois constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} réalisent les critères de stabilité de de Born suivants :

$$\frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + P) > 0, \quad (C_{44} - P) > 0 \quad \text{et} \quad \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12} - 2P) > 0 \quad (3.24)$$

Pour les deux spinelles SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 , les conditions de stabilité sous pression sont vérifiées, indiquent ainsi la stabilité mécanique de de ces deux systèmes dans la structure cubique spinelle normale. Les valeurs obtenues des constantes élastiques sous pression vérifient les trois critères de Born, donc ces deux composés sont stables mécaniquement dans la gamme de la pression considérée.

3.5.2.3. Effet de la pression sur les modules élastiques B , G et E

La variation des modules d'élasticité isotropes de SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 en fonction de la pression, calculée dans le cadre des deux méthodes LDA et GGA, est illustrée dans les figures (2.19) et (3.20). Comme le montre clairement ces deux figures, pour les deux matériaux le module de compressibilité augmente linéairement avec la pression tandis que le module de cisaillement et le module de Young diminuent.

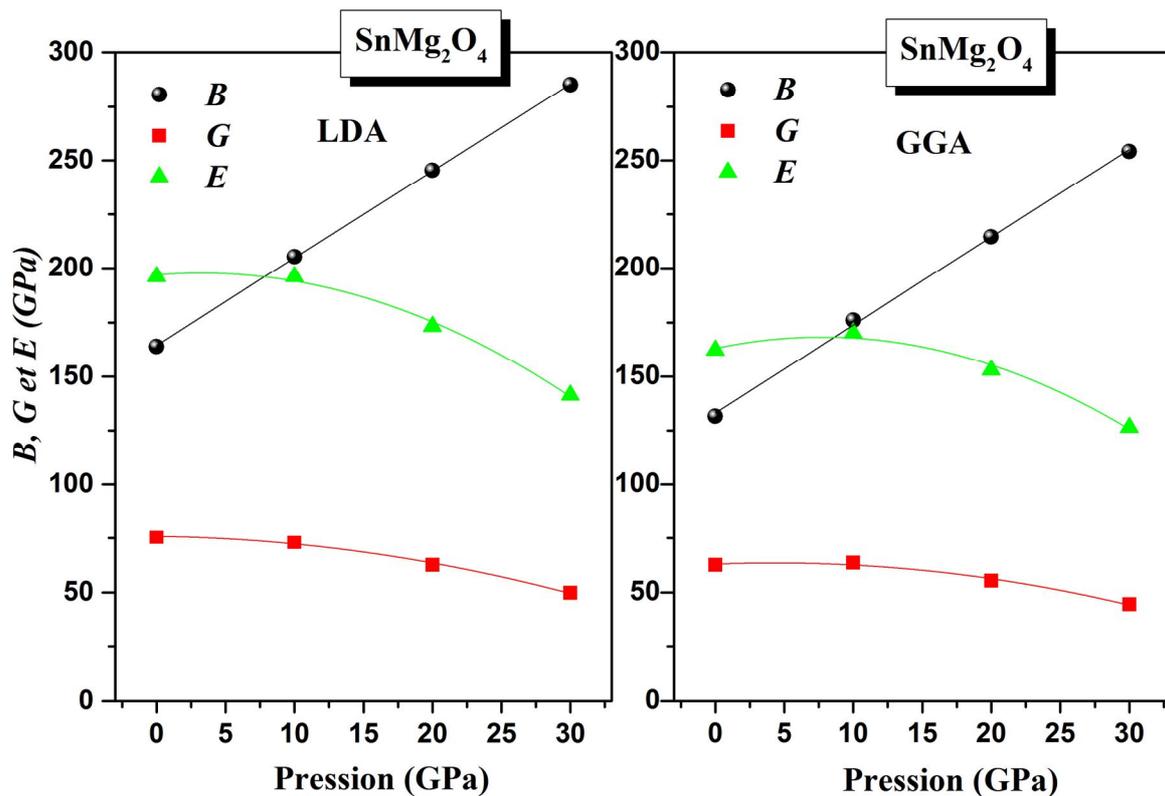


Figure (3.19): Variation des modules élastiques B , G et E sous pression pour le matériau SnMg_2O_4 en utilisant les données de LDA et GGA.

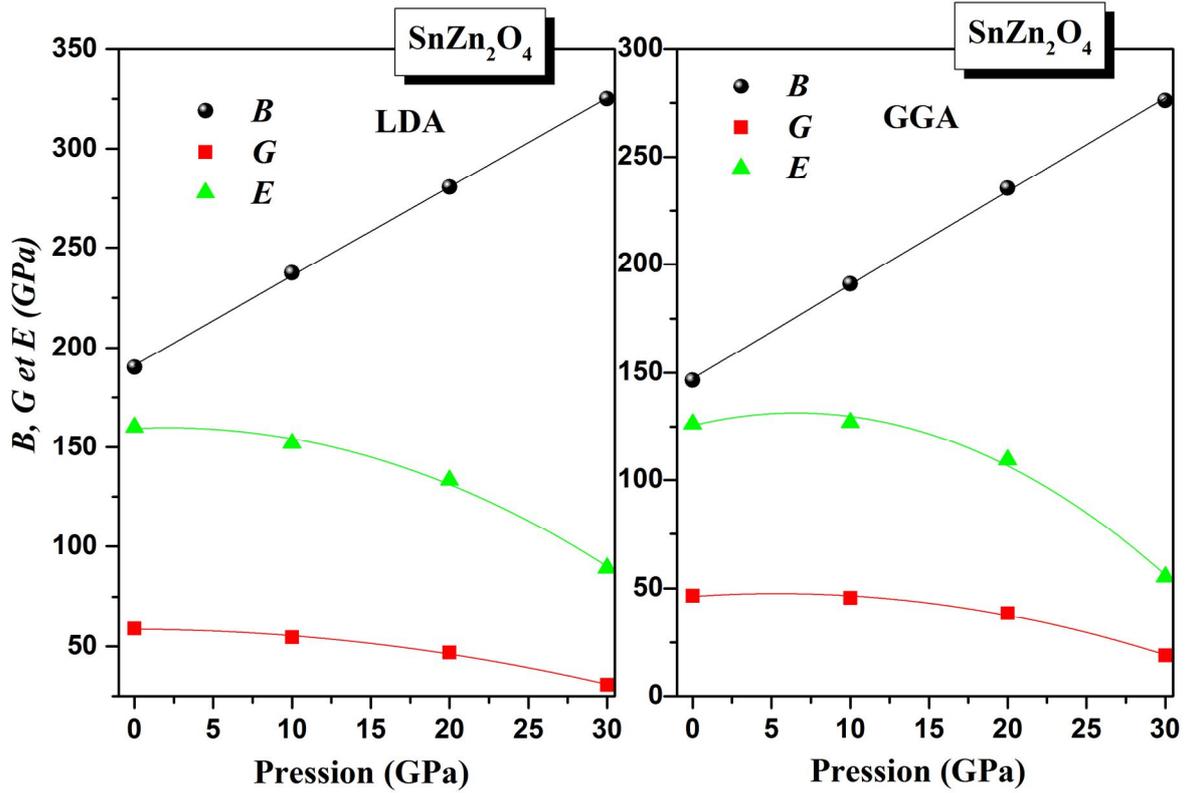


Figure (3.20): Variation des modules élastiques B , G et E sous pression pour le matériau SnZn_2O_4 en utilisant les données de LDA et GGA.

L'évolution des trois constantes en fonction de la pression suit les équations ci-dessous :

$$\begin{aligned}
 & \text{Pour } \text{SnMg}_2\text{O}_4 : \\
 & \text{LDA} \begin{cases} B = 164.4 + 4.03P \\ G = 75.68 - 8.17 \times 10^{-2}P + 2.62 \times 10^{-2}P^2 \\ E = 196.8 + 51.4 \times 10^{-2}P - 7.94 \times 10^{-2}P^2 \end{cases} \\
 & \text{GGA} \begin{cases} B = 133.1 + 4.06P \\ G = 63.00 + 25.16 \times 10^{-2}P - 2.92 \times 10^{-2}P^2 \\ E = 163.1 + 1.34P - 8.62 \times 10^{-2}P^2 \end{cases} \quad (3.25)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \text{Pour } \text{SnZn}_2\text{O}_4 : \\
 & \text{LDA} \begin{cases} B = 191.3 + 4.47P \\ G = 58.61 - 2.85 \times 10^{-2}P - 2.97 \times 10^{-2}P^2 \\ E = 159.4 + 0.39P - 8.98 \times 10^{-2}P^2 \end{cases} \\
 & \text{GGA} \begin{cases} B = 147.3 + 4.33P \\ G = 46.27 + 49.94 \times 10^{-2}P - 4.677 \times 10^{-2}P^2 \\ E = 125.4 + 1.80P - 13.68 \times 10^{-2}P^2 \end{cases} \quad (3.26)
 \end{aligned}$$

3.5.2.4. Effet de la pression sur le rapport de Poisson et la température de Debye

Dans le tableau 3.13 nous récapitulons les valeurs de la température de Debye et le rapport de Poisson de SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 calculées pour différentes pressions jusqu'à 30 GPa. Les résultats obtenus des deux méthodes GGA et LDA montrent que pour les deux matériaux, le rapport de poisson σ augmente avec la hausse de la pression alors que la température de Debye diminue. Dans la gamme de pression considérée, la température de Debye de SnMg_2O_4 , d'après les résultats donnés par LDA (GGA), diminuée par environ 17% (24%) et celle de SnZn_2O_4 diminué par 27% (37%). Le rapport de Poisson de SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 augmente par environ 51% et 26% (42% et 31%), respectivement comme le montré les valeurs obtenues avec la LDA (GGA).

Tableau 3.13: Valeurs de la température de Debye et le rapport de poisson à des pressions données pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 en utilisant LDA et GGA

		Température de Debye, θ_D		Rapport de poisson, σ	
		LDA	GGA	LDA	GGA
SnMg₂O₄	0 GPa	582	530	0.301	0.294
	10 GPa	576	537	0.341	0.338
	20 GPa	537	503	0.382	0.381
	30 GPa	481	455	0.417	0.417
SnZn₂O₄	0 GPa	445	403	0.359	0.356
	10 GPa	431	400	0.393	0.389
	20 GPa	401	369	0.421	0.422
	30 GPa	326	259	0.454	0.466

3.6. Propriétés thermodynamiques

Dans cette section nous allons présenter les résultats, obtenus dans le cadre du modèle quasi-harmonique de Debye, concernant la variation en fonction de la température de 0 jusqu'à 1400 K pour des pressions de 0 - 30 GPa de quelques paramètres thermodynamiques tels que la capacité calorifique à volume et pression constant (C_V et C_P), le volume du réseau cristallin, le module de compressibilité B , la température de Debye θ_D et le coefficient d'expansion thermique α pour deux composés SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 en employant.

3.6.1. Variation du volume sous température

La figure (3.21) montre la variation du volume normalisé V/V_0 , en fonction des deux contraintes, externes pression et température, pour deux spinelles SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 . Dans les matériaux, les diagrammes $V/V_0(T)$ obtenus pour les pressions 0, 10, 20 et 30 GPa affichent deux comportements : (i) à basse température (pour $T < 200\text{K}$) et pour les différentes pressions considérées, le volume est presque constant (un léger changement est constaté pour les deux spinelles) (ii) à haute température (pour $T > 200\text{K}$), le volume augmente quasi-linéairement en fonction de la température et leur variation devient de plus en plus linéaire quand la pression augmente. On comparant entre les graphiques $V/V_0(T)$ obtenus à 0, 10, 20 et 30 GPa pour les deux spinelles (figure 27(a) et 27(b)), on peut apercevoir clairement l'effet considérable de l'augmentation de la pression sur le taux de variation du volume avec la température : le taux de croissance du volume avec la température décroît significativement quand la pression augmente. Le volume de SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 , calculé à température ambiante (300K) et à pression nulle, est égale à 682.791\AA^3 et 689.419\AA^3 , respectivement. La dépendance du volume de SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 en pression ($V/V_0(P)$) pour des températures fixent (0, 300, 600, 900 et 1300K) est schématisée dans les des deux figures 3.21(c) et 3.21(d). Les courbes $V/V_0(P)$ à T constante obtenues pour les deux spinelles se ressemblent. Comme on peut l'observé, le taux de décroissance du volume des deux spinelles augmente considérablement avec l'accroissement de la température. La compressibilité volumique de SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 augmente considérablement en fonction de la température.

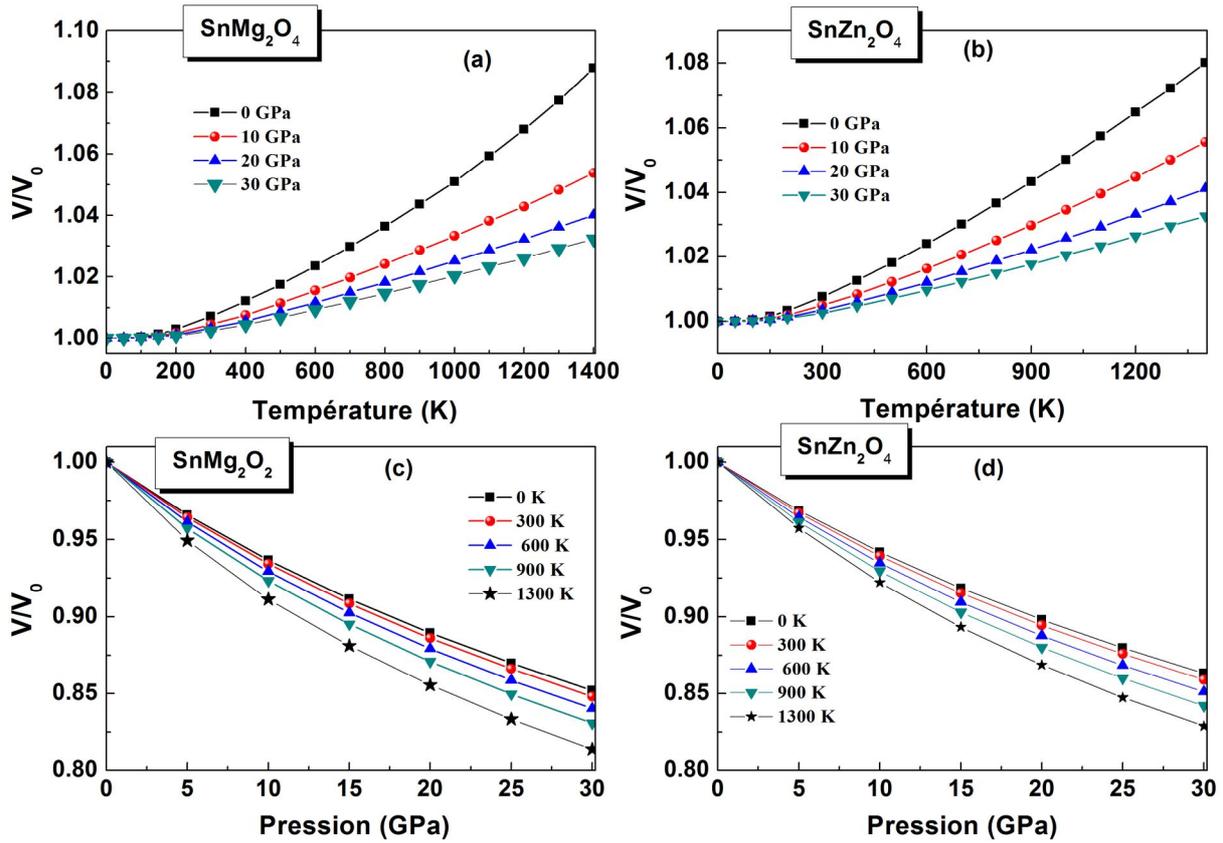


Figure (3.21): Variation du volume normalisé V/V_0 , (a et b) en fonction de la température à des pressions données, (c et d) en fonction de la pression à des températures données pour les deux spinelles SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4

3.6.2. Module de compressibilité

Les courbes de la figure (3.22) montrent le comportement du module de compressibilité de SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 sous l'effet de la température et la pression. La variation de B en fonction de la température pour des pressions fixes est récapitulée dans les figures 3.22(a) et 3.22(b), respectivement pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 . Sur ces deux figures on peut constater que pour une pression donnée, le module de compressibilité des deux spinelles est presque invariable à basse température (pour $<200\text{K}$) et il décroît graduellement et d'une façon quasi-linéaire quand la température dépasse 200K . Pour des pressions élevée (>10 GPa), l'influence de cette contrainte sur la variation de B avec T devient presque négligeable comme le montre clairement les diagrammes $B(T)$ calculés pour différentes pressions. Les courbes montrant la variation de B avec la pression à des températures fixes sont données dans les figure 3.22(c) et 3.22(d). À partir ces dernières on peut observer un accroissement quasi-linéaire du module de compressibilité des deux spinelles en fonction de la pression pour les différentes températures considérées. Les valeurs de B calculées à 300K et 0GPa sont égales à 132.6 et 149.6GPa , respectivement pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 .

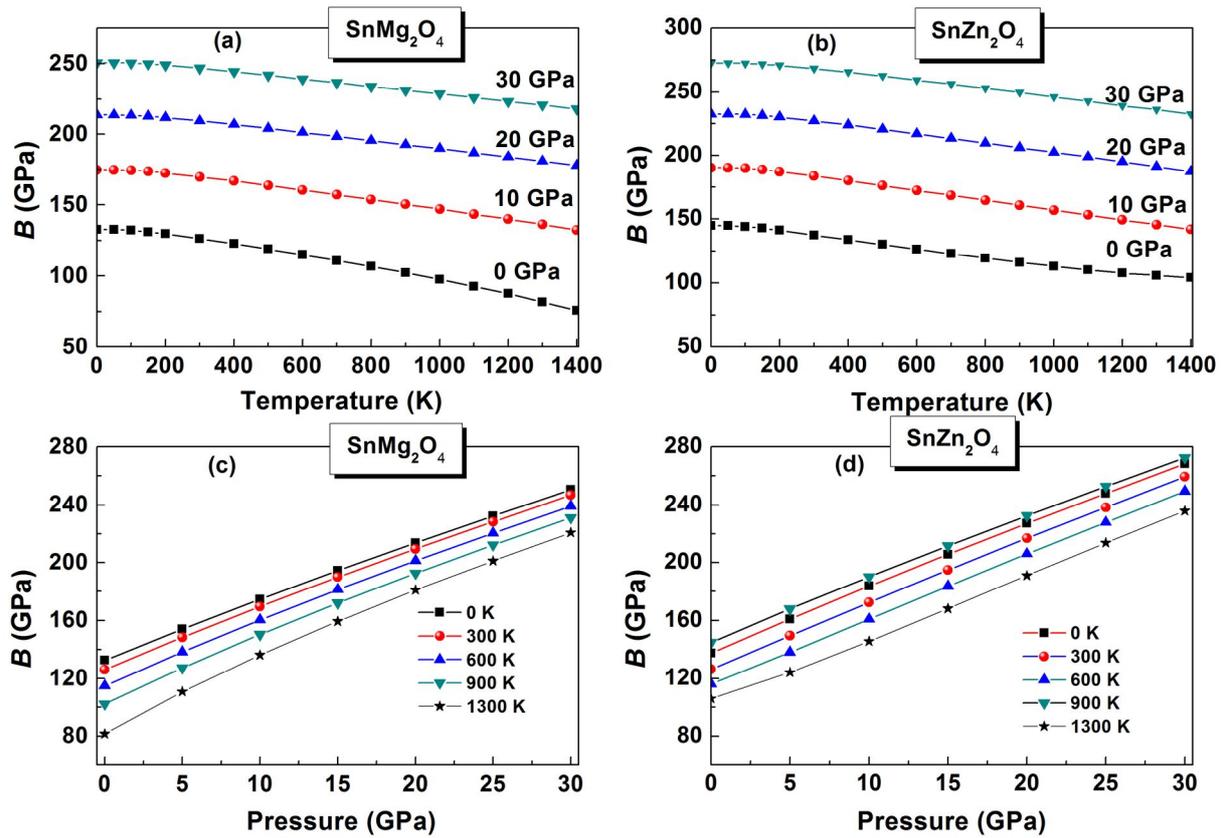


Figure (3.22): Variation du module de compression B (a et b) en fonction de la température à des pressions données, (c et d) en fonction de la pression à des températures données pour les deux spinelles SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4

3.6.3. Coefficient d'expansion thermique

La variation du coefficient d'expansion thermique α en fonction de la température et la pression pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 est schématisée sur la figure (3.23). Ces figures affichent un comportement identique pour le coefficient d'expansion thermique en fonction de la température dans les trois cas SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 . Le coefficient d'expansion thermique augmente plus rapide en température à pression nulle, tandis que le taux de leur croissance avec la température décroît considérablement quand la pression augmente comme le montre clairement les figures 3.23(a) et 3.23(b). À haute pression et haute température, α converge vers une valeur constante. En outre, il peut être remarqué à partir des figures 3.23(a) et 3.23(b) que pour une pression donnée, α augmente très rapidement en fonction de la température entre 0 et 300 K. Par contre au-delà de 300 K, la variation de l'expansion thermique en température s'approche graduellement de la variation linéaire et le taux de leur croissance devient modéré. Pour des températures fixes, le coefficient α décroît non-linéairement avec la pression (voir figures 3.23(c) et (3.23(d)). Dans les conditions ambiantes

(300K et 0GPa), le coefficient de dilatation thermique est égale à de $4.608 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ et $4.707 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, respectivement pour SnMg_2O_4 de pour le composé SnZn_2O_4 .

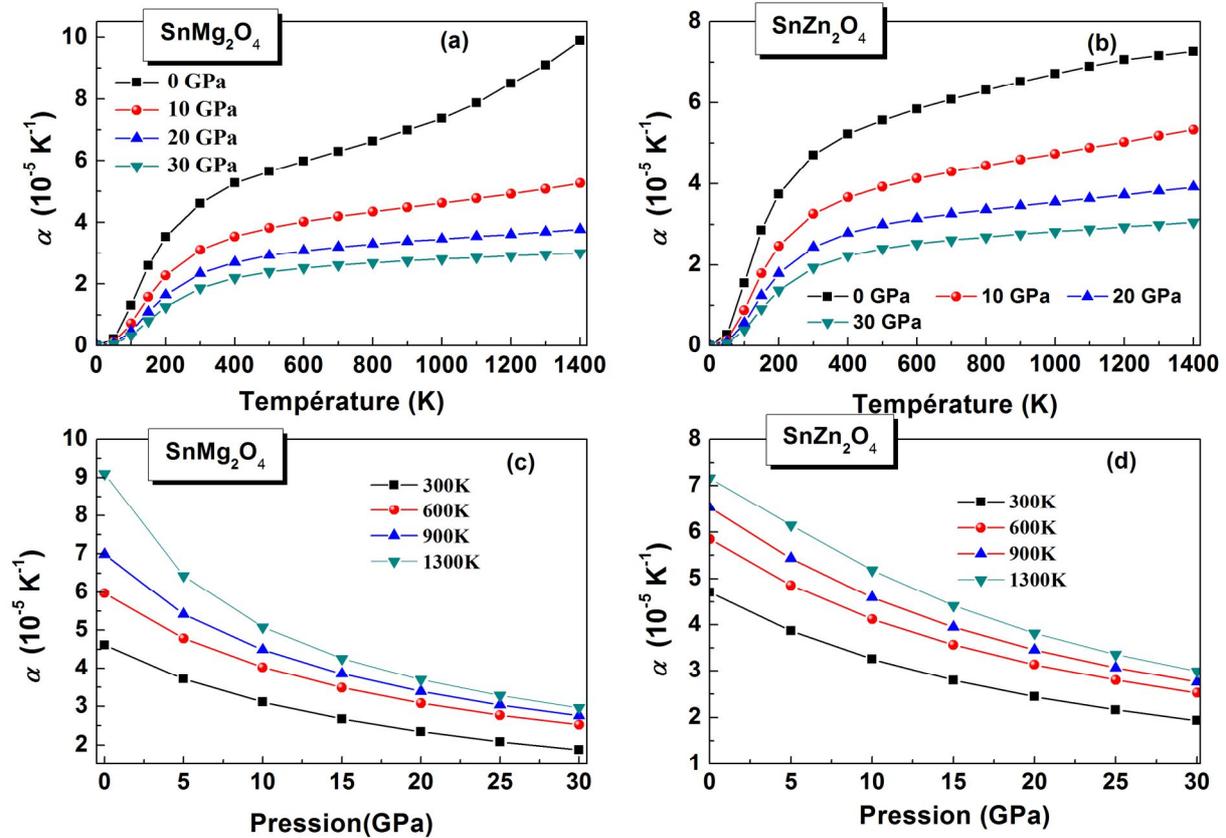


Figure (3.23): Variation du coefficient d'expansion thermique (a et b) en fonction de la température à des pressions données, (c et d) en fonction de la pression à des températures données pour les deux spinelles SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4

3.6.4. Capacité calorifique à volume constant C_V

La variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de la température et la pression pour les deux spinelles SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 est illustrée sur la figure (3.24). Il apparaît à partir des courbes des deux figures 3.24(a) et 3.24(b) que C_V affiche le comportement similaire sous pression et température pour les matériaux spinelles. Dans la gamme considérée pour la température, la capacité calorifique C_V des deux systèmes étudiés révèle deux comportements différents. À basse température ($T < 300\text{K}$), C_V augmente rapidement avec la température ; C_V vérifiée la loi en T^3 trouvée expérimentalement pour les basses températures. En revanche, à haute température C_V augmente lentement et converge vers la limite de Dulong-Petit ($C_V \approx 3nR = 346.88$ et $348.7 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour SnMg_2O_4 et

SnZn_2O_4 respectivement); ce comportement est commun à tous les solides à haute température. Sur les figures 3.24(a) et 3.24(b) on peut remarquer aussi que pour des températures inférieures à 600 K, C_V dépend de toutes deux, la température et la pression ; l'augmentation de la pression influe considérablement sur le taux de changement de C_V avec T , tandis que lorsque T dépasse 600 K l'influence de la pression sur le comportement de C_V sous température se disparaît graduellement. Le comportement de C_V sous pression pour des températures fixées est présenté sur dans les figures 3.24(c) et 3.24(d). Ces deux figures montrent que pour une température donnée, la capacité calorifique C_V décroît quasi-linéairement avec la pression pour les deux spinelles étudiés. Le taux de décroissance de C_V en fonction de la pression devient de plus en plus modéré avec l'augmentation de la température comme on peut le vérifier sur les deux dernières figures. Les valeurs de C_V obtenues à $T = 300 \text{ K}$ et $P = 0 \text{ GPa}$ sont égales à 285.49 et 294.69 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 , respectivement.

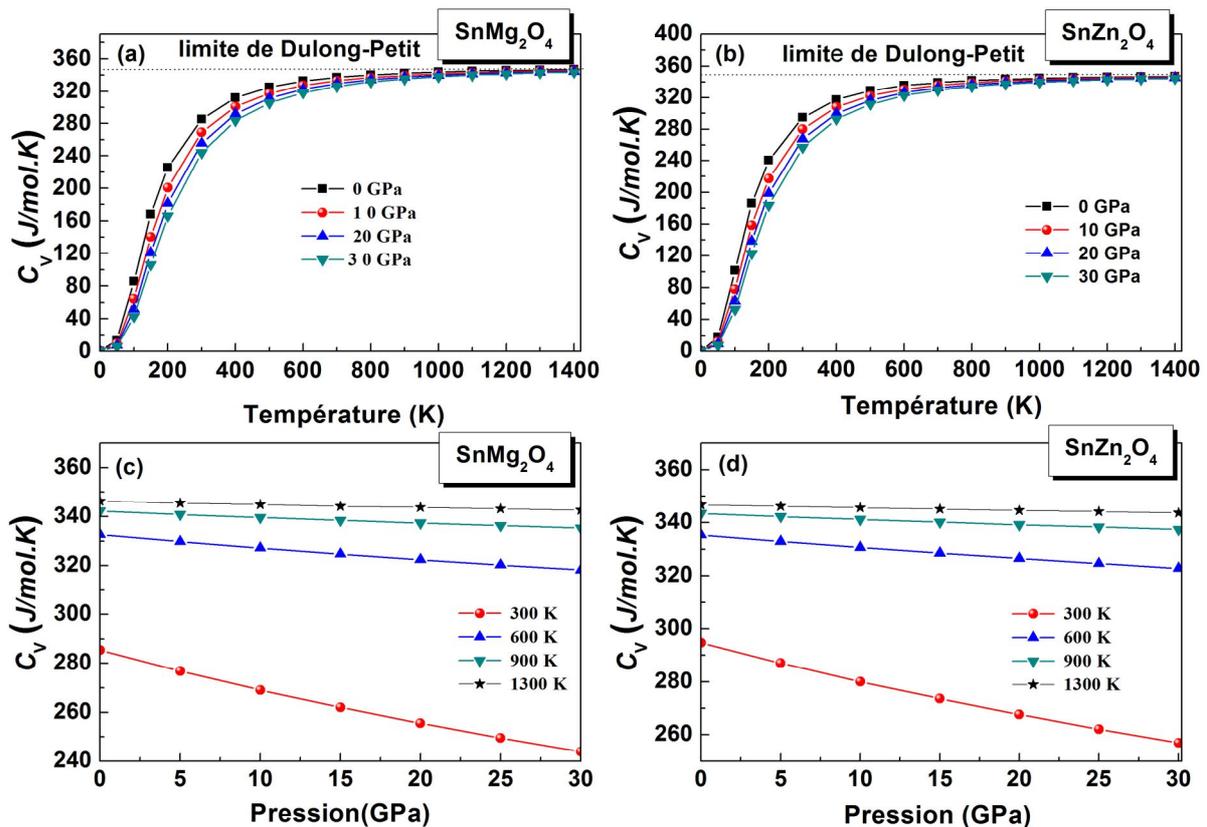


Figure (3.24): Variation de la capacité calorifique à volume constant (a et b) en fonction de la température à des pressions données, (c et d) en fonction de la pression à des températures données pour les deux spinelles SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4

3.6.5. Capacité calorifique à pression constante C_p

La figure (3.25) illustre le changement de la capacité calorifique à pression constante sachant que (a et b) correspond à la variation de C_p en fonction de la température à des pressions données 0, 10, 20, 30 GPa et (c et d) correspond à la variation de C_p en fonction de la pression aux températures 300, 600, 900 et 1300 K. concernant la variation en fonction de la températures, on remarque que ce paramètres thermodynamique présente des allures semblables entre eux pour les deux composés. On signale que la capacité calorifique C_p égale C_v dans la plage correspondante aux basses températures. Mais ils ont une variation différente aux hautes températures. Ce paramètre ayant une importance considérable pour les expérimentateurs, C_p égale à 291.87 et 303.66 J/mol K dans les conditions ambiantes ($P=0$ GPa et $T=300\text{K}$) pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 respectivement. La variation de C_p en fonction de la pression à des températures fixes (c et d) est similaire à celle de C_v . Il varie rapidement à 300 K et devient constant dans les hautes températures pour les deux composés à étudier.

La variation de la capacité calorifique à pression constante, C_p , en fonction des deux contraintes, température et pression, est schématisée sur la figure 3.25. Comme nous pouvons le constater sur les figures 3.25(a) et 3.25(b), le comportement de C_p à basse température ressemble à celui présenté par C_v (figure 3.24(a) et 3.24(b)), alors que dans la gamme des hautes températures, le changement de C_p avec la température diffère de celui de C_v . L'augmentation de la pression influe considérablement sur le taux de croissance de C_p avec T : le taux de variation de C_p avec T diminué quand on augmente la pression. À partir des figures 3.25(c) et 3.25(d) on voit que pour des températures constantes, la valeur de C_p diminuée avec l'augmentation de la pression appliquée. En augmentant la température, la vitesse de capacité calorifique C_p des deux spinelles étudiée diminuée significativement. À température ambiante et pression nulle, la C_p prend les valeurs 291.87 et 303.66 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 , respectivement.

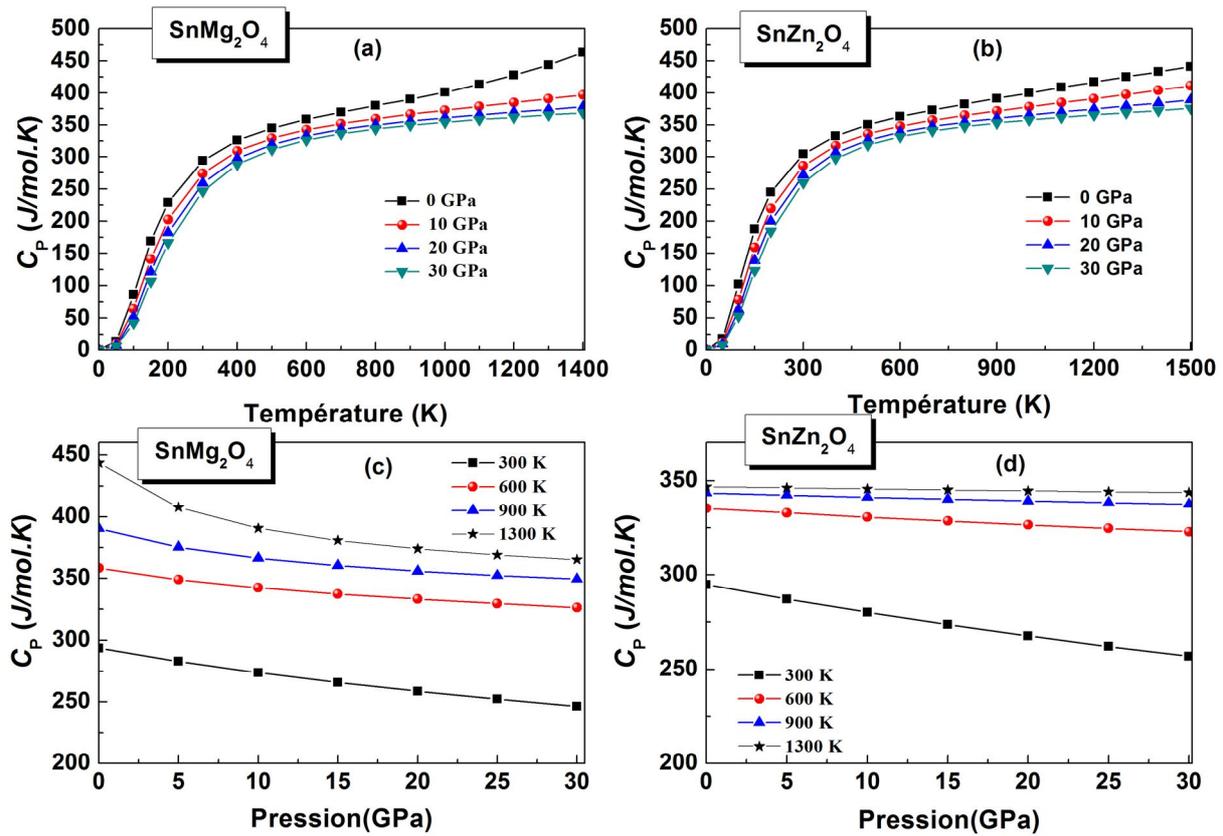


Figure (3.25): Variation de la capacité calorifique à pression constante (a et b) en fonction de la température à des pressions données, (c et d) en fonction de la pression à des températures données pour les deux spinelles SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4

3.6.6. Température de Debye

Sur la figure (3.26), nous présentons, la dépendance de la température de Debye en température et en pression pour les deux spinelles SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 . Sur les figures (3.26-a) et (3.26-b), qui donnent l'évolution de θ_D avec la température pour des pressions constantes, on peut voir que θ_D est presque constante pour des températures inférieures à 200 K et elle diminue linéairement avec la température pour $T > 200$ K. Pour des températures fixes, la température de Debye des deux matériaux étudiés augmente quasi-linéairement avec l'accroissement de la pression (voir figures (3.26-c) et (3.26-d)). À 0 GPa et 0 K, θ_D prend les valeurs 624.66 et 572.78 K pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 respectivement qui sont comparables avec celles calculées précédemment à partir des modules d'élasticité (Tableau 3.12). Les valeurs de θ_D obtenues à température ambiante et 0 GPa pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 égalent à 615.45K et 562.96 K, respectivement.

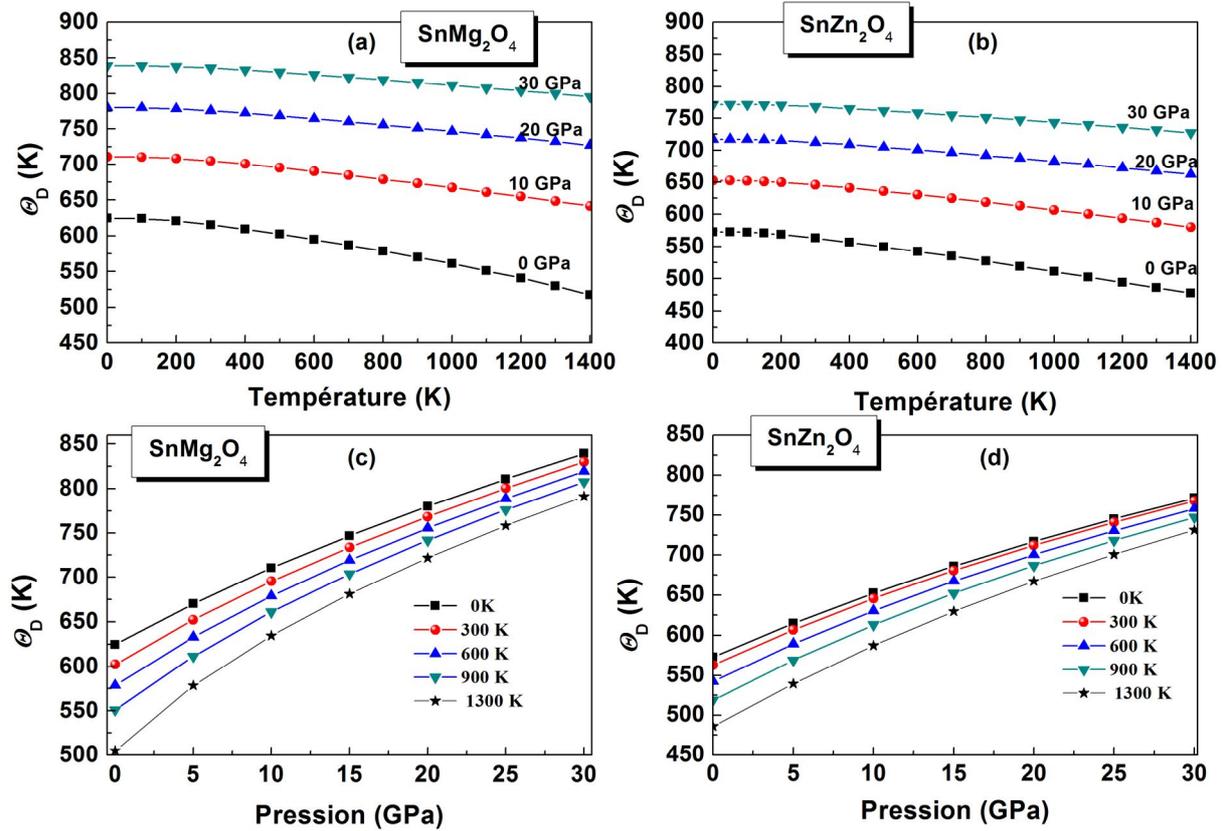


Figure (3.26): Variation de la température de Debye (a et b) en fonction de la température à des pressions données, (c et d) en fonction de la pression à des températures données pour les deux spinelles SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4

3.7. Conclusion

Dans ce troisième chapitre nous avons présenté et discuter les résultats de nos calculs sur les propriétés structurales, électroniques, optiques, élastiques et thermodynamiques des deux matériaux SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 en structure cubique spinelle normale. Les principaux résultats extraits de notre étude sur les deux matériaux considérés peuvent être résumés dans les points qui suivent :

- Les valeurs calculées des paramètres structuraux du réseau cristallin sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques.
- L'analyse des spectres de la structure des bandes électronique, les densités d'états électroniques totales et partielle de ces composés montre qu'ils ont le caractère d'un semi-conducteur à gap direct ($\Gamma - \Gamma$). Les valeurs du gap calculées en utilisant LDA

(GGA) sont égales à 2.47 (1.85) et 0.351 (0.824) eV, respectivement pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 . Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées dans la littérature et cela selon la méthode de calcul utilisée.

- En se basant sur l'analyse de population de Millikan et celle de Hirshfeld, et ainsi l'analyse des spectres de la densité d'états électronique, nous avons montré que les liaisons chimiques des deux spinelles SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 sont caractérisées par une mixture covalentes-ioniques.
- Les paramètres optiques ont été calculés tels que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption, la réflectivité, la fonction de la perte optique et la conductivité optique. L'analyse de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ confirme qu'il existe certaines transitions optiques liées directement aux gaps d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction suivant les points de haute symétrie. La constante diélectrique statique, $\epsilon_1(0)$, calculée dans utilisant LDA (GGA) est de égale à 5.755 (6.942) et de 5.181(5.909) pour SnZn_2O_4 et SnMg_2O_4 respectivement. L'indice de réfraction statique, $n(0)$, obtenu dans le cadre de LDA (GGA) est de l'ordre de 2.40 (2.62) et 2.27 (2.43) pour SnZn_2O_4 et SnMg_2O_4 respectivement. L'analyse de spectre d'absorption montre que l'absorption pour les deux composés débutera à 2.07 eV et 1.8 eV, respectivement pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 . Ces deux composés émettent dans le spectre ultraviolet. à partir de ces valeurs optiques trouvées ces composés peuvent être utilisés en technologie des dispositifs optoélectroniques.
- Les propriétés élastiques des deux spinelles SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 ont été exploré dans leurs deux états, mono- et polycristallin. Les deux matériaux sont plus résistif à la compression uni-axiale et la compression volumique qu'au cisaillement. Les valeurs des constantes élastiques en état monocristallin à pression d'équilibre en utilisant LDA et GGA vérifient les critères de stabilité mécaniques de Born, ce qui prouve la stabilité mécanique de la structure spinelle normale pour ces deux matériaux. Ainsi que les C_{ij} calculés sont en accord avec les autres résultats théoriques. Les deux matériaux présentent un degré d'anisotropie élastique en cisaillement. En plus, nous avons trouvé que le coefficient $A_z > 1$, ce qui confirme que SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 sont plus rigides suivant la direction cristallographique diagonale $\langle 111 \rangle$.
- Les modules d'élasticité en état polycristallin tels que module de compression B , module de cisaillement G et module de Young E , rapport de poisson et les deux constantes de lamé sont en bon accord avec ceux trouvés dans d'autres calculs.

- La variation des C_{ij} est monotone sous pression, on a trouvé que ces deux composés sont mécaniquement stables dans l'intervalle de la pression de 0 à 30 GPa.
- En se basant sur la proposition de Pugh, nous avons montré que les deux spinelles SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 sont des matériaux malléables.
- La variation à basse température pour les paramètres thermodynamiques C_V , C_P et α augmentent en T^3 . À haute température, C_V converge vers la limite du Dulong et Petit.
- Le module de compression et la température de Debye sont presque constants à $T < 200$ K, puis ils commencent à décroître d'une façon linéaire à hautes températures.
- En utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye tel qu'il est implémenté dans le code Gibbs, nous avons exploré les propriétés thermodynamiques de SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 sous l'effet de la température entre 0 et 1300 K et de la pression entre 0 et 30 GPa. Les résultats de nos calculs ont montré un comportement identique pour les deux matériaux.
- À basse température ($T < 200$ K), le coefficient d'expansion thermique α , la capacité calorifique à pression constante C_P et la capacité calorifique à volume constant C_V se comportent de la même manière sous l'effet de la température ; α , C_P et C_V augmentent en T^3 . À haute température, C_V converge graduellement vers la limite de Dulong-Petit. La température de Debye est constante à basse température ($T < 200$ K) et elle décroît linéairement avec la température pour $T > 200$ K. Le même comportement est enregistré pour le module de compressibilité. L'augmentation de la pression influe considérablement sur le taux de variation des différents paramètres (α , B , α , C_P , C_V et θ_D) avec la température.

Références Bibliographiques

- [1] P. Garcia Casado and I. Rasines, *J. Solid State Chem.* 52 (1984) 187.
- [2] S.K. Deb and A. Zunger, *Proceeding of 7th International Conference on Ternary and Multinary Compounds* (MRS, Pittsburg, 1987).
- [3] S. Lundqvist, E. Tosatti, M.P. Tosi and Y. Lu, *Proceeding of The Adriatic Research Conferences on High Temperatures Supraconductor*, World Scientific, Singapore, 1987.
- [4] D. Segev, S.H. Wei, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 12529.
- [5] T.J. Coutts, D.L. Young, X., Li, W.P. Mulligan et X. Wu, *J Vac. Sci. Technol.* A18 (2000) 2646.
- [6] S.H. Wei and S.B. Zhang, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 045112.
- [7] X. Wu, T.J. Coutts and W.P. Mulligan, *J Vac. Sci. Technol.* A 15 (1997) 1057.
- [8] B. Li, L. Zeng and F. Zhang, *Phys. Status Solidi A* 201 (2004) 960.
- [9] A. Bouhemadou and R. Khenata, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 15 (2007) 787.
- [10] A. Bouhemadou, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 16 (2008) 055007.
- [11] D. Allali, A. Bouhemadou and S. Bin-Omran, *Comput. Mat. Science* 51(2011) 194.
- [12] D. Allali, A. Bouhemadou, F. Zerarga, M.A. Ghebouli, S. Bin-Omran, *Comput. Mat. Science* 60 (2012) 217.
- [13] M. Yousaf, M.A.H Saeed, A. R. Mat Isa, A. Shaari, H.A.R. Aliabad, *Chin. Phys. Lett.* 29, No. 10 (2012) 107401
- [14] L. Gracia, A. Beltrán, J. Andrés, *J. Phys. Chem.* 115 (2011) 7740
- [15] A. Manzar, G. Murtaza, R. Khenata, S. Muhammad, Hayatullah, *Chin. Phys. Lett.* Vol. 30, No. 4 (2013) 047401.
- [16] J. Choisnet, A. Deschanvres, B. Raveau, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Série C, Sciences Chimiques* 266 (1968) 543.
- [17] P. Poix, *Ann. Phys.* 9 (1964) 261
- [18] S. M. Hosseini, *Phys. Stat. Sol. (b)* 245 (2008) 2800.
- [19] T.F.W. Barth, E. Posnjak, *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* 82 (1932) 325.
- [20] A. Manzar, G. Murtaza, R. Khenata, S. Muhammad, Hayatullah, *Chin. Phys. Lett.* Vol. 30, No. 4 (2013) 047401.
- [21] M. Reffas, A. Bouhemadou, R. Khenata, T. Ouahrani, S. Binomran, *Phys. B*, 405 (2010) 4079.
- [22] L. Bao, J. Zang, G. Wang, X. Li, *Nano letters*, 14 (11) (2014) 6505.

- [23] M.V. Nikolić, T. Ivetić, D.L. Young, K.M. Paraskevopoulos, T.T. Zorba, V. Blagojević, P.M. Nikolić, D. Vasiljević-Radović, M.M. Ristić, Mater. Sci. Eng. B138 (2007) 7
- [24] F. D. Murnaghan. Proceedings of the National Academy of Sciences, 30 (1944) 8244.
- [25] F. Birch. Journal of Geophysical Research, 57 (1952) 227.
- [26] F. Birch, J. Geophys. Res, 83 (1978) 1257.
- [27] P. Vinet, J. H. Rose, J. Ferrante, and J. R. Smith. Journal of Physical Condensed Matter, 1 (1989) 1941.
- [28] F. L. Hirshfeld, Theor. Chim. Acta B, 44 (1977)129.
- [29] M.D. Segall, R. Shah, C.J. Pickard, and M.C. Payne, Phys. Rev. B 54 (1996) 16317.
- [30] D. Segev, S.H. Wei, Phys. Rev. B, 71 (2005) 12529.
- [31] J. Singh, *Optical Properties of Condensed Matter and Applications*, Charles Darwin University, Darwin, Australia, John Wiley, Ltd, Copyright © 2006
- [32] M. Fox, *Optical Properties of Solids* (Oxford: Oxford University Press) 2001.
- [33] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*. Academic Press, New York and London.(1972).
- [34] C. Zener, *Elasticity and Anelasticity of Metals*, University of Chicago Press, Chicago, 1948.
- [35] R.E. Newnham, *Properties of Materials; Anisotropy, Symmetry, Structure*, Oxford University Press, New York, 2005.
- [36] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [37] M. Born, Proc. Cambridge Philos. Soc, 36 (1940) 160,
- [38] B.B. Karki, L. Stixrude, S.J.Clark, M.C.Warren, G.J. Ackland, J. Crain, Am. Mineral,82 (1997) 51.
- [39] W. Voigt, Lehrburch der Kristallphysik. Leipzig: Teubner; 1928.
- [40] A. Reuss, Z. Angew, Math. Mech, 9 (1929) 49.
- [41] R. Hill, Proc. Phys. Soc. A, 65 (1952) 349.
- [42] R. Hill, J. Mech. Phys. Solids, 11 (1963) 357.
- [43] R. Hill, Proc. Phys. Soc. London, 65 (1952) 396.
- [44] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurement*, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [45] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnádi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, L. Hultman. Phy. Rev. B 79 (2009) 125122.
- [46] J. Haines, J. Leger, G. Bocquillon. Annu. Rev. Mater. Res, 31 (2001) 1.
- [47] D.H. Chung, W.R. Buessem, J. Appl. Phys, 38 (1967) 2010.

[48] S.F. Pugh, *Phil. Mag.*, 45 (1954) 823.

[49] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids*, 24 (1963) 909.

[50] E. Schreiber, O.L. Anderson, and N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, Mc Graw-Hill, New York, 1973.

Chapitre 4

*Propriétés structurales, électroniques,
élastiques et thermodynamiques
des intermétalliques XCu_2Si_2 ($X = Ca$ et Sr)*

Introduction

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats obtenus sur l'étude des propriétés physiques telles que les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des deux composés XCu_2Si_2 ($X = Ca$ et Sr). Ces derniers sont classés parmi les intermétalliques ternaires. Cette famille des matériaux est caractérisée par une formule chimique AM_2X_2 et elle cristallise dans le prototype de $ThCr_2Si_2$ dont la structure est tétragonale sous un groupe d'espace $I4/mmm$ (# 139). En plus, cette famille est la plus peuplée, possédant environ de 700 composés en comparaison aux autres familles des matériaux [1-3]. Dans cette structure A : c'est un élément terre rare ou un élément alcalino-terreux ; M est un métal de transition et X un élément de groupe 15(VA), 14(IVA) ou bien 13(IIIA) du tableau périodique [4]. D'autre part, les matériaux possédant une structure de type $ThCr_2Si_2$ attirent une attention considérable dans la science des matériaux [5–8] et cela dû à leurs propriétés désirées surtout à basse température telle que l'ordre magnétique complexe [9,10], la fluctuation de la valence [11], l'effet Kondo, la supraconductivité [12] et la transition de phase [13–15]. À titre d'exemple, les composés ACu_2Si_2 où A un élément terre rare ($A=Ce, Eu$ et Yb) ont été étudiés pendant les dizaines d'années passées dans leurs états standards en fonction de la température et la pression [9,15–34]. En outre, les composés ACu_2Si_2 dont l'élément A c'est un alcalino-terreux, parmi eux $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$, qui font le sujet d'un nombre limité d'investigations [16, 31]. Il y a longtemps que la synthèse et l'étude des propriétés structurales de ces deux composés $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ ont été investiguées par Palenzona et ses collaborateurs [16] et Eisenmann et al [31]. À part les paramètres structuraux, les données expérimentales sur d'autres propriétés physiques de ces composés sont très rares. Ce qui nous motive de faire une étude théorique sur l'investigation d'un ensemble des propriétés physiques fondamentales de ces deux composés qui est rapporté dans notre publication [35].

Le présent travail est consacré à l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques de ces deux intermétalliques ternaires $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ dans le but de créer un support théorique pour une investigation expérimentale en future et une éventuelle application. Compte tenu des données expérimentales concernant les paramètres structuraux disponibles dans la littérature et par un calcul ab initio nous avons investigué les résultats des différentes propriétés physiques fondamentales citées ci-dessus.

4.1. Propriétés structurales

4.1.1. Étude des paramètres du réseau cristallin

4.1.1.1. Étude à pression nulle

Les composés CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 cristallisent dans la structure tétragonale de type ThCr_2Si_2 sous-groupe d'espace $I4/mmm$ (# 139). Les positions atomiques dans la cellule unitaire sont : $\text{Ca/Sr } 2a(0,0,0)$, $\text{Cu } 4d(0, 0.5,0.25)$, $\text{Si } 4e(0,0,z_{\text{Si}})$, où z_{Si} est le paramètre interne de l'atome Si. La cellule unitaire contient deux molécules de XCu_2Si_2 ($Z=2$). Dans la figure (4.1), nous représentons la structure cristalline tétragonale CaCu_2Si_2 comme un prototype de cette famille de matériaux. L'ordre d'empilement atomique dans ce réseau cristallin se fait dans l'ordre : $\dots\text{Ca}/\text{Cu}_2\text{Si}_2/\text{Ca}\dots$. e : un atome de cuivre Cu est en liaison avec quatre atomes de silicium Si formant une couche tétraédrique de CuSi_4 . Le cation Ca^+ est lié à Cu_2Si_2 formant une liaison entre eux. La numérotation sur les atomes est utilisée juste pour distinguer les différentes liaisons chimiques entre les éléments constituant ces deux composés.

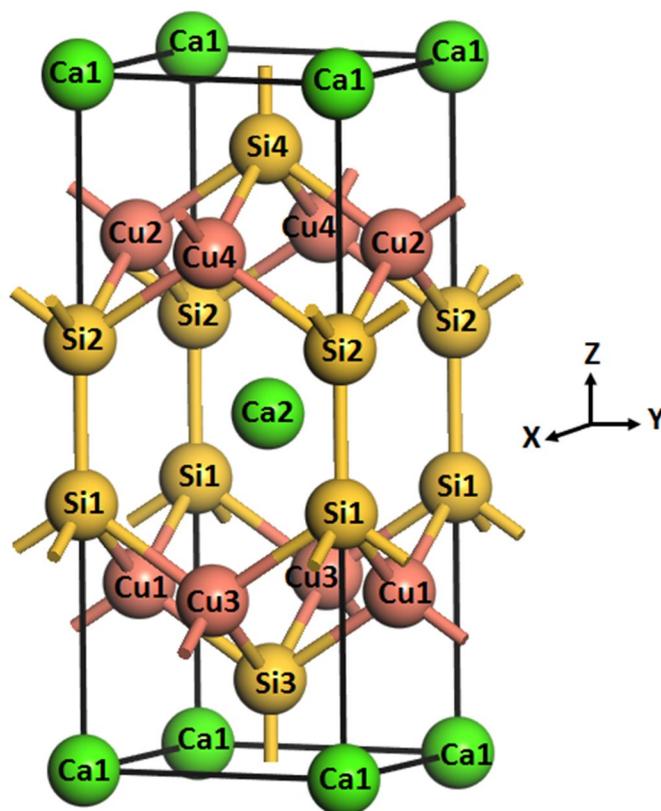


Figure (4.1) : La cellule unitaire de CaCu_2Si_2 comme un prototype de la structure tétragonale ThCr_2Si_2 .

Pour vérifier la stabilité thermodynamique de ces deux composés dans cette structure, nous avons calculé l'énergie de cohésion (E_{coh}) et l'enthalpie de formation (ΔH) en utilisant les expressions suivantes :

$$E_{coh} = \frac{1}{N_X + N_{Cu} + N_{Si}} \left[E_{Tot}^{XCu_2Si_2} - (N_X E_{Tot}^{X(atom)} + N_{Cu} E_{Tot}^{Cu(atom)} + N_{Si} E_{Tot}^{Si(atom)}) \right] \quad (4.1)$$

$$\Delta H = \frac{1}{N_X + N_{Cu} + N_{Si}} \left[E_{Tot}^{XCu_2Si_2} - (N_X E_{Tot}^{X(solid)} + N_{Cu} E_{Tot}^{Cu(solid)} + N_{Si} E_{Tot}^{Si(solid)}) \right] \quad (4.2)$$

où $E_{Tot}^{X(atom)}$, $E_{Tot}^{Cu(atom)}$ et $E_{Tot}^{Si(atom)}$ sont les énergies totales des atomes isolés X ($X = Ca, Sr$), Cu et Si respectivement. $E_{Tot}^{XCu_2Si_2}$, $E_{Tot}^{X(solid)}$, $E_{Tot}^{Cu(solid)}$ et $E_{Tot}^{Si(solid)}$: sont les énergies totales de ces composés à l'état solide. Les résultats obtenus concernant l'énergie de cohésion de ces deux composés sont : -4.726 et -4.630 eV/atome pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ respectivement, et les valeurs calculées pour l'enthalpie de formation sont égales à -0.349 et -0.310 eV/atome pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ respectivement. Ces valeurs de l'énergie de cohésion et de l'enthalpie de formation prouvent la stabilité thermodynamique des deux intermétalliques étudiés.

Dans le tableau 4.1 nous avons regroupé les valeurs des paramètres de réseau cristallin a , c , le paramètre interne de l'atome Si (z_{Si}) et les distances interatomiques issues de l'optimisation de la géométrie d'équilibre des deux intermétalliques à pression nulle, comparées avec celles disponibles dans la littérature. Nos résultats sont en parfait accord avec les paramètres expérimentaux [16,31]. Les valeurs calculées pour a , c et z_{Si} sont inférieures à celles mesurées expérimentalement [16] par environ 0.4, 1.8 et 1.3%, respectivement pour le cas de $CaCu_2Si_2$. De même, pour le cas $SrCu_2Si_2$, les paramètres a , c et z_{Si} sont sous-estimés par environ 3.3, 1.6, et 1.1%, respectivement, par rapport aux résultats expérimentaux [31]. On signale que nos résultats sont obtenus à 0K et $P = 0$ GPa par contre les résultats expérimentaux sont obtenus aux conditions normales (300K).

La distance interatomique des plus proches voisins Si-Si liée entre $[Cu_2Si_2]/[Cu_2Si_2]$ dans le $CaCu_2Si_2$ et le $SrCu_2Si_2$ est de 2.378 Å et 2.414 Å respectivement (Figure 4.1), ce qui veut dire, une formation en même temps d'une liaison hétéro polaire Cu-Si à l'intérieur du $[Cu_2Si_2]/[Cu_2Si_2]$ et une autre liaison unipolaire directe Si-Si entre $[Cu_2Si_2]/[Cu_2Si_2]$. Ce résultat nous suggère que les liaisons dans les deux composés à étudier doivent être anisotropes.

Le calcul de l'angle dans le tétraèdre ($CuSi_4$) est : Pour $Si1-Cu1-Si1$ est de 115.56° pour le $CaCu_2Si_2$ et de 118.73° pour le $SrCu_2Si_2$, ainsi que l'angle $Cu1-Si1-Cu1$ vaut 73.49° et 74.95° pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ respectivement. Ces valeurs sont très loin de la valeur idéale d'un angle d'un tétraèdre qui est de 109.5° .

Tableau 4.1 : Paramètres de réseau cristallin (a_0 , c_0 et le paramètre interne z_{Si}), le module de compressibilité avec sa première dérivée par rapport à la pression, les distances interatomiques d , l'énergie de cohésion et l'enthalpie de formation (en eV/atome) à (0 GPa et 0 K) pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$

	CaCu ₂ Si ₂		SrCu ₂ Si ₂	
	Ce travail	Expt. [16]	Ce travail	Exp. [31]
a_0	4.023	4.062	4.153	4.20
c_0	9.817	9.910	9.841	10.0
z_{Si}	0.379	0.384	0.375	0.379
B_0	99.26		94.38	
B'	4.356		4.336	
$d_{Si1-Si2}$	2.3732		2.4606	
$d_{Si1-Cu1}$	2.3780		2.4138	
$d_{Cu1-Cu3}$	2.8452		2.9371	
d_{Si1-X2}	3.0827		3.1844	
d_{X2-Cu1}	3.1736		3.2197	
d_{Si1-X1}	3.7222		3.6903	
$d_{Si1-Si3}$	3.8111		3.9312	
$d_{Si1-Cu2}$	4.1598		4.2348	
$d_{Cu1-Cu2}$	4.9088		4.9206	
d_{X1-X2}	5.6737		5.7305	
E_{coh}	-4.726		-4.630	
ΔH	-0.349		-0.310	

4.1.1.1. Étude sous pression

La procédure d'optimisation de la géométrie d'équilibre des deux intermétalliques CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 a été effectuée pour différentes pressions dans la gamme $0 \rightarrow 40$ GPa. Les résultats obtenus concernant la dépendance en pression des paramètres structuraux a , b et V , et la variation de l'énergie totale avec le volume sont illustrés dans la figure (4.2). Les données numériques, $P-V$ et $E-V$, obtenus sont ajustés par les équations d'état de 3^{ème} ordre ($P-V$) et ($E-V$) de Birch-Murnaghan (EOS) [36, 37] dans le but de déterminer le module de compression et sa dérivée (B_0 et B'_0) qui sont récapitulés dans le tableau 4.1. Comme le montre ce dernier, le module de compressibilité de CaCu_2Si_2 est légèrement supérieur à celui de SrCu_2Si_2 : $B_0(\text{CaCu}_2\text{Si}_2) > B_0(\text{SrCu}_2\text{Si}_2)$. Ce résultat peut être expliqué par le fait que le volume de CaCu_2Si_2 est inférieur à celui de SrCu_2Si_2 : la relation $B \propto V^{-1}$ est toujours vérifiée. On signale l'absence des résultats dans la littérature pour les comparer avec nos valeurs obtenues sur B_0 et B'_0 .

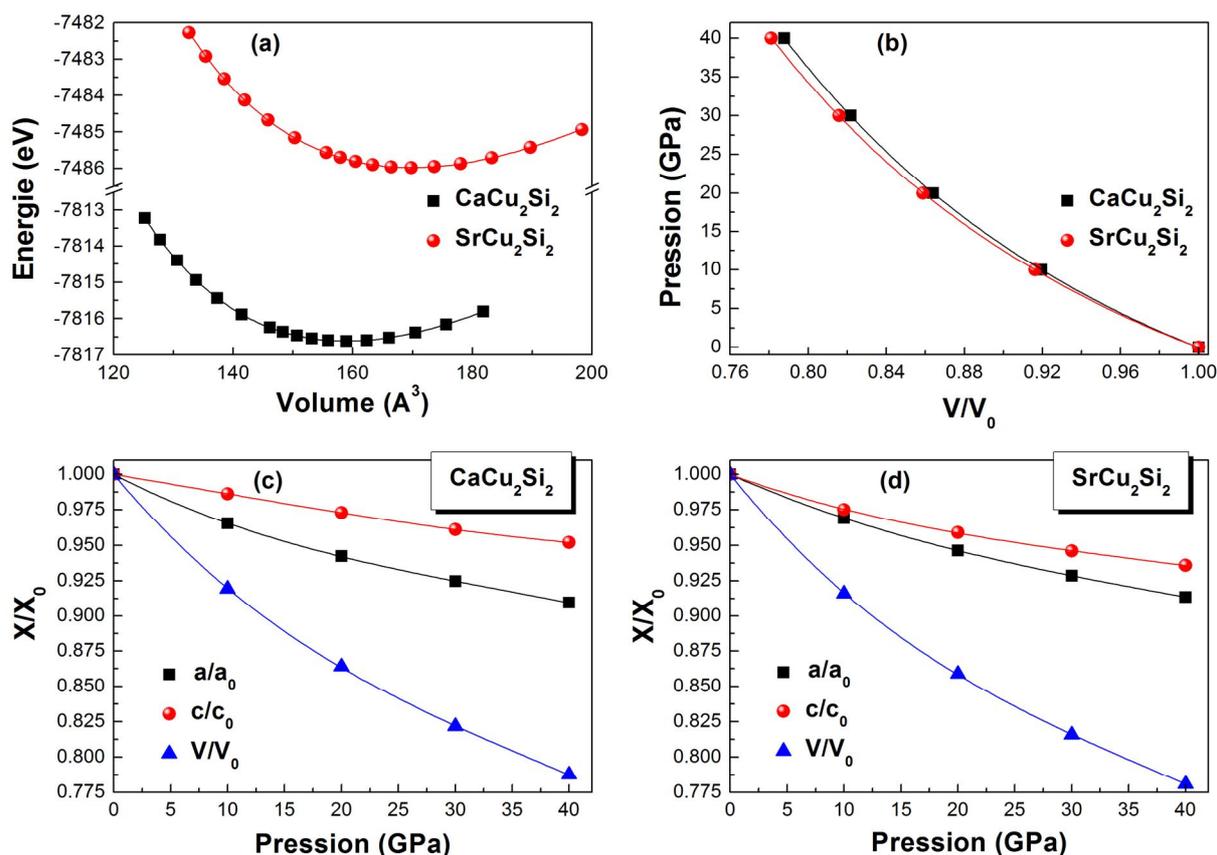


Figure (4.2) : (a) Variation de l'énergie totale en fonction du volume ($E-V$) de la cellule unitaire, (d) Variation de la pression en fonction du volume ($P-V$), (c) et (d) Variation des paramètres normalisés de réseau cristallin et le volume de la cellule unitaire en fonction de la pression pour CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 .

À partir des figures (4.2-c) et (4.2-d), qui donnent la variation des a/a_0 , c/c_0 et V/V_0 avec la pression (sachant que sachant que a_0 , c_0 et V_0 sont les valeurs calculées à 0 GPa), on peut constater que les deux matériaux étudiés sont plus compressibles suivant l'axe cristallographique a (direction [100]) qui est justifié par la présence d'une anisotropie des liaisons entre les éléments formants les deux composés. La différence entre les compressibilités des deux axes principaux a et c est plus remarquable dans le cas de $CaCu_2Si_2$ que dans $SrCu_2Si_2$. La figure (4.3-a) présente la variation du rapport c/a avec la pression pour les deux matériaux étudiés. La valeur de c/a augmente graduellement avec la pression : dans la gamme de pression [0, 40] GPa, c/a augmente par 4.67% et 2.43%, respectivement pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$. Afin d'évaluer les compressibilités linéaires des deux intermétalliques suivant les deux directions a et c (β_a et β_c), les données obtenues pour a/a_0-P et c/c_0-P ont été ajustées par un polynôme de troisième ordre :

$$a(P)/a_0 = 1 + \beta_a P + \sum_{n=2}^3 K_n P^n \quad (4.3)$$

$$c(P)/c_0 = 1 + \beta_c P + \sum_{n=2}^3 K'_n P^n \quad (4.4)$$

Les valeurs obtenues pour β_a et β_c , en unité 10^{-4}GPa^{-1} , sont : $\beta_a^{\text{CaCu}_2\text{Si}_2} = 43.1$, $\beta_c^{\text{CaCu}_2\text{Si}_2} = 13.1$, $\beta_a^{\text{SrCu}_2\text{Si}_2} = 35.6$ et $\beta_c^{\text{SrCu}_2\text{Si}_2} = 32.1$. Il se trouve que $\beta_a^{\text{CaCu}_2\text{Si}_2} > \beta_a^{\text{SrCu}_2\text{Si}_2}$ et $\beta_c^{\text{CaCu}_2\text{Si}_2} < \beta_c^{\text{SrCu}_2\text{Si}_2}$ ce qui signifie que $CaCu_2Si_2$ est plus compressible selon la direction [100] comparé à $SrCu_2Si_2$ alors que ce dernier est plus compressible selon la direction [001] que le premier matériau. Les deux matériaux sont plus compressibles suivant la direction [100] : $\beta_a^{\text{CaCu}_2\text{Si}_2} > \beta_c^{\text{CaCu}_2\text{Si}_2}$ et $\beta_a^{\text{SrCu}_2\text{Si}_2} > \beta_c^{\text{SrCu}_2\text{Si}_2}$.

Le module de compressibilité des systèmes possédant la structure tétragonale peut être évalué à partir des compressibilités linéaires β_a et β_c via la relation $B = 1/(2\beta_a + \beta_c)$ dans cette structure tétragonale. En introduisant les valeurs de β_a et β_c calculées $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ dans l'expression précédente du module de compressibilité B on obtient les valeurs suivantes : 100.7 GPa pour $CaCu_2Si_2$ et 96.8 GPa pour $SrCu_2Si_2$. Ces valeurs sont s'accordent parfaitement avec celles obtenues par lissage des équations d'états des deux matériaux.

L'évolution du paramètre interne caractérisant l'atome de silicium z_{Si} avec la pression est montrée sur la figure 4.3-b. Sur cette dernière on peut observer que la valeur de z_{Si}

augmente non-linéairement en fonction de la pression pour les deux intermétalliques. La variation du paramètre interne z_{Si} avec la pression suit les équations suivantes :

$$\begin{cases} \text{CaCu}_2\text{Si}_2 : z_{\text{Si}} = 0.3793 + 2.184 \times 10^{-4} P - 2.711 \times 10^{-6} \\ \text{SrCu}_2\text{Si}_2 : z_{\text{Si}} = 0.3740 + 1.686 \times 10^{-4} P - 1.648 \times 10^{-6} \end{cases} \quad (4.5)$$

Ainsi nous avons étudié l'effet de la pression sur les distances interatomique entre les atomes les plus proches voisins de CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 . Sur la figure (4.3-c) et (4.3-d) nous illustrons les résultats obtenus concernant l'évolution en fonction de la pression de la longueur des liaisons Si1–Si2, Si1–Cu1, Cu1–Cu3, Si1–X2 et X2–Cu1, où Si1 (0, 0, z_{Si}), Si2 (0, 0, $1 - z_{\text{Si}}$), Cu1 (0.5, 0, 0.25), Cu3 (0, 0.5, 0.25), et X2 (0.5, 0.5, 0.5) ; et où X est Ca/Sr. Pour estimer la dureté des différentes liaisons considérés nous avons ajusté les données numériques d/d_0 - P (d_0 : la distance interatomique à 0 GPa) par une fonction polynomiale de 2^{ème} ordre (voir figure 4.3) : la rigidité de la liaison, k , est définie comme l'inverse avec la valeur absolue de la première dérivée par rapport à la pression $k = -1/(d(d/d_0)/dP)$. Les valeurs obtenues pour la constante de rigidité des liaisons de CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 sont regroupées dans le tableau 4.2. La liaison Si1–Si2 qui est positionnée parallèle à l'axe c et aussi localisée entre les deux adjacents $[\text{Cu}_2\text{Si}_2]/[\text{Cu}_2\text{Si}_2]$ est plus rigide dans le cas du CaCu_2Si_2 que dans SrCu_2Si_2 . Ce résultat explique la résistance importante de CaCu_2Si_2 à la compressibilité suivant la direction [001] comparé à SrCu_2Si_2 .

Tableau 4.2: Constantes de rigidité k (en GPa) caractérisant les liaisons (Si1–Si2, Si1–Cu1, Cu1–Cu3, Si1–X2 et X2–Cu1) CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 .

System	$k_{\text{Si1-Si2}}$	$k_{\text{Si1-Cu1}}$	$k_{\text{Cu1-Cu3}}$	$k_{\text{Si1-X2}}$	$k_{\text{X2-Cu1}}$
CaCu₂Si₂	303	410	287	289	435
SrCu₂Si₂	262	376	314	305	358

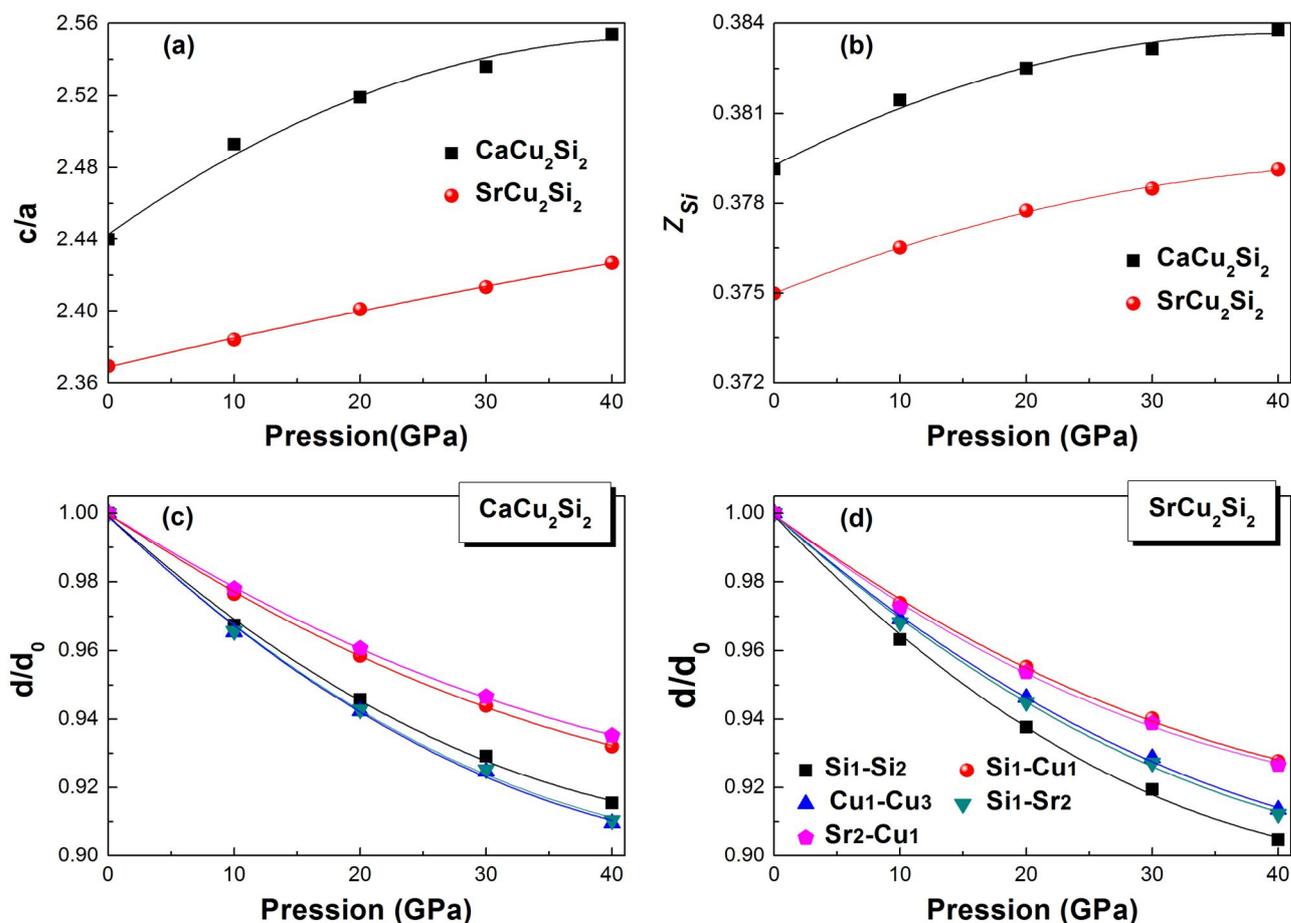


Figure (4.3) (a) Rapport c/a en fonction de la pression, (b) Paramètre interne z_{Si} en fonction de la pression (c) et (d) Variation de la distance interatomique normalisée d/d_0 (d_0 est la distance interatomique à l'équilibre) pour CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 .

4.2. Structures électronique et liaison chimique

4.2.1. Structure des bandes électroniques

La figure (4.4) présente les spectres de structure de bandes électroniques de CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 , calculés à pression nulle suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. Comme on peut l'observer sur la figure 4.4, CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 montrent des spectres de même topologie dans la fenêtre considérée pour l'énergie $[-12 ; 8\text{eV}]$: les matériaux intermétalliques possèdent des spectres de structure de bandes électroniques entièrement identiques. Les bandes électroniques de valence et de conduction se recouvrent entre elles, ce qui donne ainsi une densité d'états non nulle au niveau de Fermi ($N(E_F) \neq 0$) dans les matériaux. En conséquence, CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 présentent des propriétés métalliques, c.-à-d., ce sont des conducteurs. En plus, on trouve que la bande de valence

comprise entre -4.5 eV et -2.5 eV représente des bandes plates et les autres sont plus dispersées.

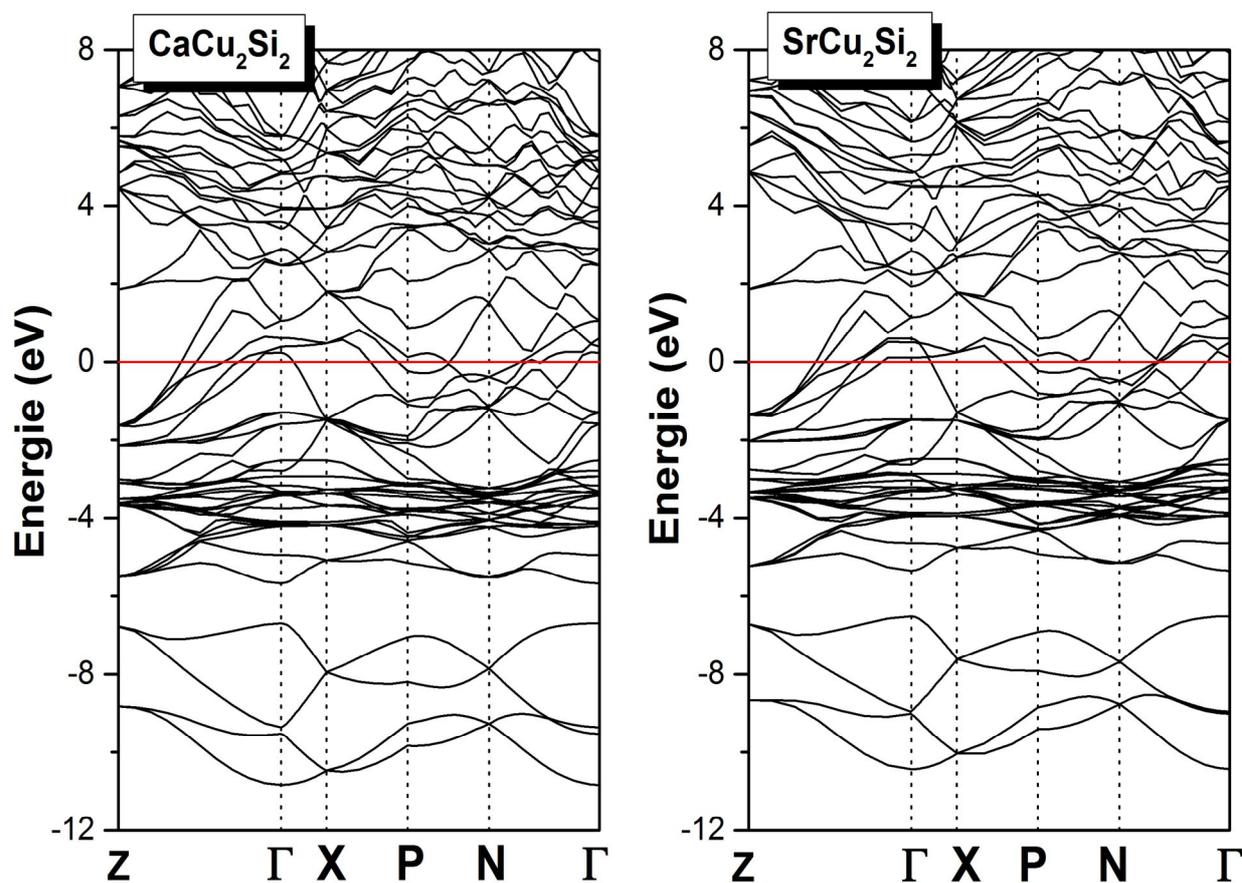


Figure (4.4) : Structure des bandes électroniques pour CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 suivant les directions des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin.

4.2.2. Densité d'états totale et partielle

Pour connaître l'origine des orbitales atomiques formant les bandes de valence et celles de conduction, nous avons calculé les densités d'états électroniques totales et partielles pour les intermétalliques. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (4.5). À partir de cette figure, on remarque que les spectres caractéristiques de ces deux composés ont la même topologie, ce qui signifie que ces deux composés possèdent des liaisons chimiques identiques. Les bandes de valences situées entre -10.8 et -6.8 eV dans le CaCu_2Si_2 et de -10.5 à -6.7 eV dans le SrCu_2Si_2 proviennent essentiellement des états Si-3s avec une faible contribution des états Si-3p. La région d'énergie de -6.8 à -5.7 eV et de -6.7 à -5.4 eV correspond à des états inoccupés dans CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 respectivement. La partie de la bande de valence située dans la gamme d'énergie -5.7 → -4.4 eV pour CaCu_2Si_2 et -5.4 → -

4.45eV pour $SrCu_2Si_2$ résulte des états $Si-3p$ avec une contribution des états $Cu-3d$. Le pic intense apparu dans l'intervalle énergétique $[-4.4, -2.44eV]$ pour $CaCu_2Si_2$ et $[-4.45, -2.36eV]$ pour $SrCu_2Si_2$, prend son origine des états hybridés $Cu-3d$ et $Si-3p$ avec faible contribution des états $Cu-3p$, qui forment une liaison chimique covalente entre eux à l'intérieur du bloc $[Cu_2Si_2]$. Les bandes électroniques localisées dans la gamme d'énergie $[-2.44, +1.75eV]$ pour $CaCu_2Si_2$ et $[-2.36, +1.58eV]$ pour $SrCu_2Si_2$ sont dues principalement aux états $Cu-3p$ avec quelque contribution des états $Si-3p$ et une faible contribution des états $Ca-3d/Sr-4d$. La partie supérieure de la bande de conduction présentée entre $+1.75$ et $+8$ eV dans $CaCu_2Si_2$ et entre $+1.58$ et $+8eV$ dans $SrCu_2Si_2$ provient des états $Si-3p$ et $Ca-3d/Sr-4d$ plus une faible contribution des états $Cu-3s$, $Cu-3p$, $Ca-3s$ et $Si-3s$. Compte tenu de cette analyse des spectres de densité d'états électroniques on peut conclure que le phénomène de conduction dans les deux matériaux est assuré essentiellement par les états $Si-3p$ et $Cu-3p$ avec une contribution assez faible des états $Ca-3d/Sr-4d$.

En outre, nous avons calculé les densités d'états électroniques totales de $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ au niveau de Fermi ($N(E_F)$) ainsi que les contributions des états électroniques de chacun des trois éléments formant les deux matériaux. Les résultats de nos calculs sont regroupés dans le tableau 4.3. Les valeurs obtenues pour $N(E_F)$ sont égales à 1.59 et 1.87 états/eV/maille, respectivement pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$. Par conséquent on peut déduire que la conductivité électrique de $CaCu_2Si_2$ est inférieure à celle du $SrCu_2Si_2$. Les contributions des atomes Cu, Si et Ca/Sr à la densité totale de $CaCu_2Si_2$ ($SrCu_2Si_2$) sont de l'ordre de 39.3 (37.3%), 44.6 (45.2%) et 16.04 (17.50%). Les états $Si-3p$ contribuent à la densité d'états totale de $CaCu_2Si_2$ par environ à 42.8% et à celle de et $SrCu_2Si_2$ par 43.4%. Les états $Ca-3d$, $Cu-3p$ et $Cu-3d$ contribuent à la densité totale de $CaCu_2Si_2$, respectivement, par environ 14.59, 23.11 et 13.37%, alors que les états $Sr-4d$, $Cu-3p$ et $Cu-3d$ contribuent à la densité totale de $SrCu_2Si_2$, respectivement par 16.27, 21.65 et 12.90%.

Tableau 4.3 : Densité d'états totale et partielle au niveau de Fermi ($N(E_F)$) (en états/eV/maille et en états/eV/atome respectivement) pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$.

Espèces	Ca/Sr			Cu			Si		Totale
	s	p	d	s	p	d	s	P	
$CaCu_2Si_2$	0.0207	0.0012	0.2261	0.0438	0.3573	0.2067	0.0282	0.6609	1.5458
$SrCu_2Si_2$	0.0172	0.0041	0.2815	0.0471	0.3746	0.2232	0.0324	0.7500	1.7299

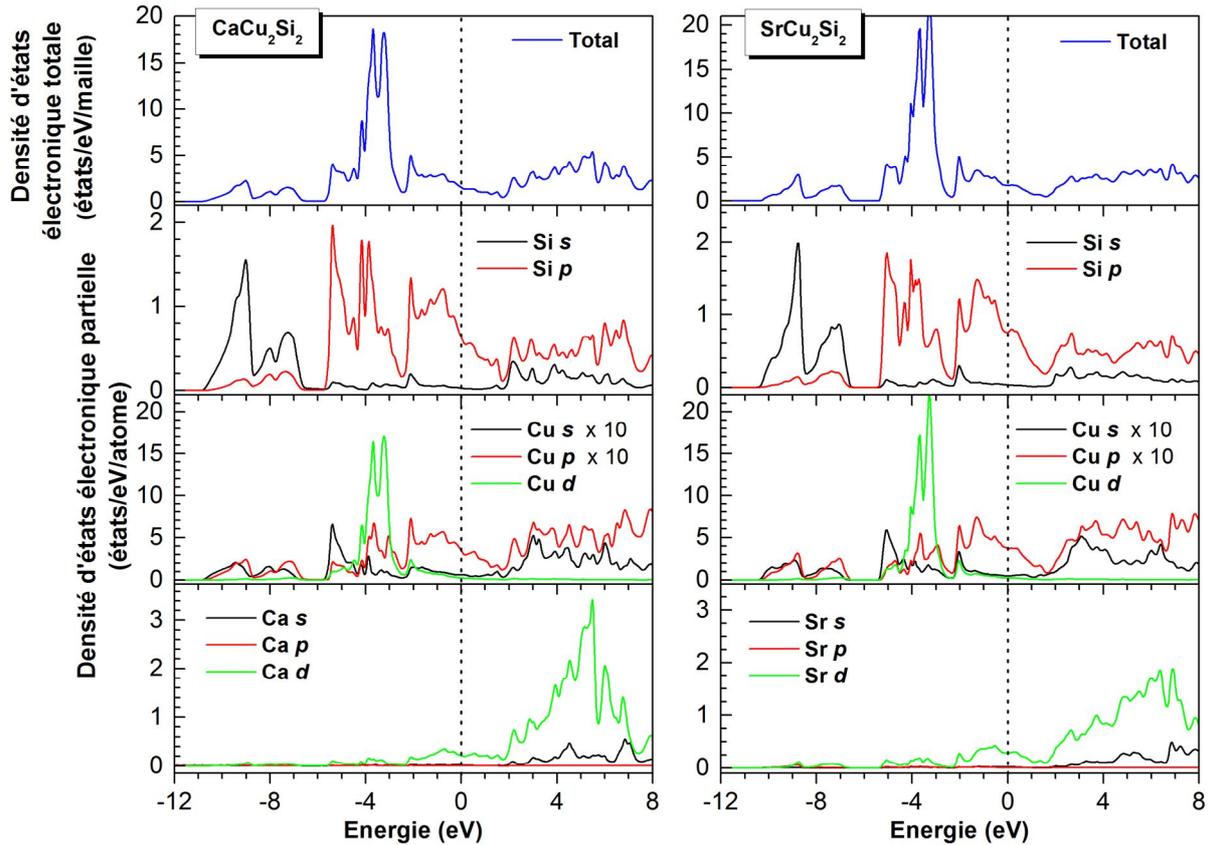


Figure (4.5) : Densités d'états totales et partielles pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$

4.2.3. Densité de charges

Les cartes de densité de charge serviront comme un outil complémentaire pour parvenir à une bonne compréhension de la structure électronique du système étudié. Pour bien décrire les liaisons chimiques des deux intermétalliques $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$, nous avons calculé et tracé les cartes de distribution de leur densité de charges des électrons de valence et la différence de densité des électrons de valence dans le plan (100), comme illustré sur la Figure 4.6. À partir des cartes de distribution de charge électroniques de valences (figure 4.6-a et 4.6-b), on peut constater clairement la liaison covalente entre les atomes Si (liaison Si-Si) et entre les atomes Si et Cu (liaison Si-Cu). Les liaisons covalentes Si-Si se produisent entre les blocs adjacents $[Cu_2Si_2]/[Cu_2Si_2]$. Il existe de grandes densités d'électrons entre les atomes de Cu et de leurs atomes voisins Si dans les blocs $[Cu_2Si_2]$, ce qui indique que la liaison Cu-Si est covalente. Cette dernière est due à l'hybridation des états de valence électronique Cu-3d et Si-3p. La répartition de charge quasi-sphérique autour des sites Ca/Sr et les densités d'électrons relativement faibles entre les atomes Ca/Sr et les blocs $[Cu_2Si_2]$ voisins indiquent la nature ionique pour les liaisons Ca/Sr- $[Cu_2Si_2]$. La liaison ionique est due à la différence

d'électronégativité entre les éléments qui la composent ; Ca (1,00), Sr (0,95), Cu (1,90) et Si (1,90) et les charges se transfèrent de Ca/Sr et Cu à Si. Par conséquent, les liaisons dans $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ peuvent être décrite par un mélange de liaisons covalentes- ioniques.

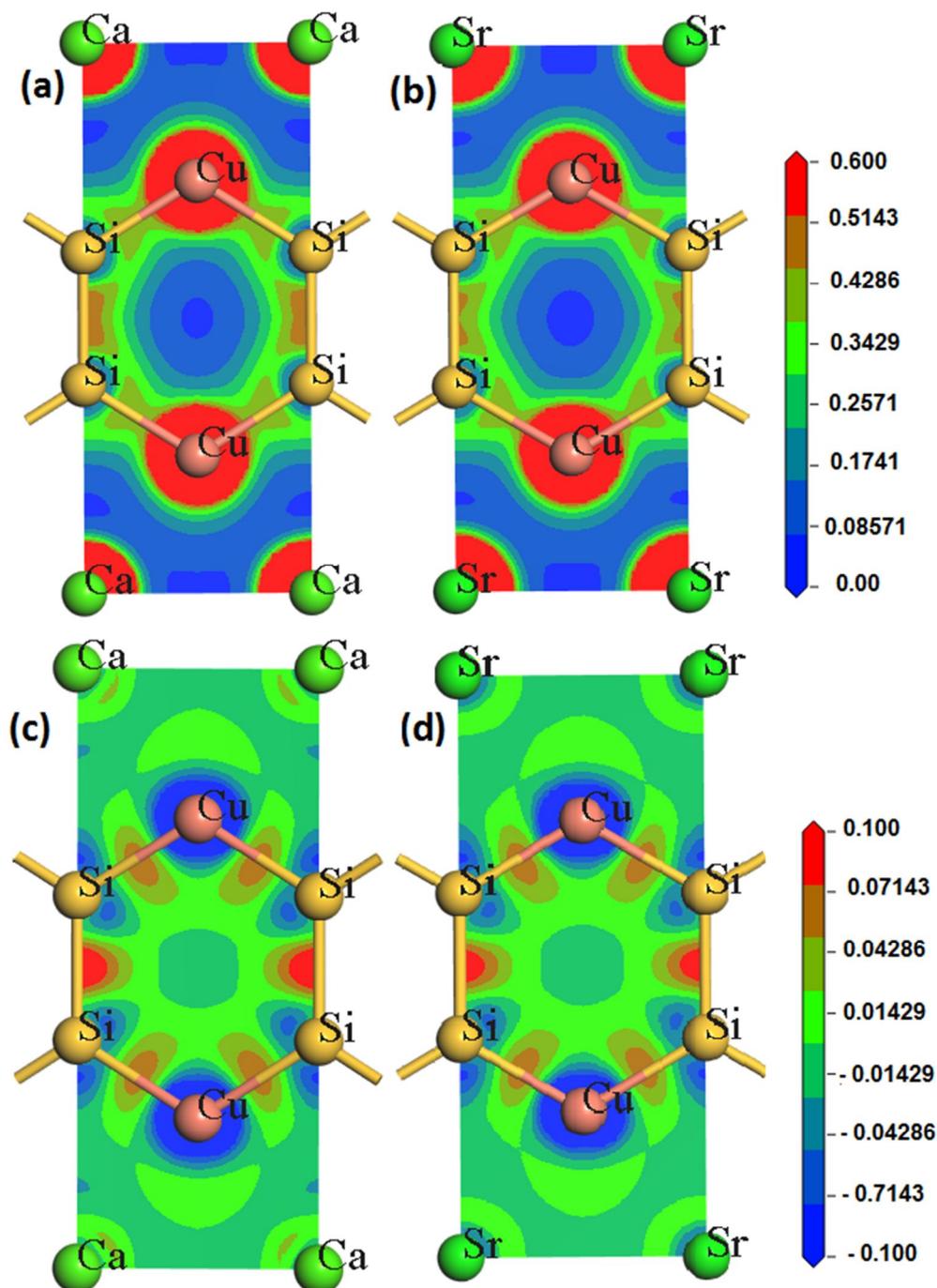


Figure (4.6) : (a et b) Cartes de distribution de leur densité de charges des électrons de valence (100), (b et d) : La différence de densité des électrons de valence dans le plan (100) pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$.

4.3. Propriétés élastiques

4.3.1. Étude en état monocristallin

Le comportement d'un monocristal possédant la structure tétragonale peut être caractérisé complètement par six constantes élastiques indépendantes : C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66} , C_{12} et C_{13} . Les deux premières constantes C_{11} et C_{33} représentent les résistances à la compression unidirectionnelle respectivement le long des directions principales [100] et [001] (i.e., suivant les axes principaux a et c), alors que C_{44} , C_{66} , C_{12} et C_{13} représentent les résistances aux contraintes de cisaillement. Les valeurs des six constantes élastiques calculées pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ sont données dans le tableau 4.4. Dû à l'absence des autres résultats sur les constantes élastiques des deux matériaux intermétalliques ($CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$) dans la littérature, ni expérimentaux ni théoriques, nos valeurs sont comparées avec les constantes élastiques de $CaPd_2As_2$ et $SrPd_2As_2$ qui font partie de la même famille que nos matériaux [38, 39] (voir tableau 4.4). Comme le montre ce tableau, les deux matériaux intermétalliques sont caractérisés par des valeurs des constantes élastiques C_{11} et C_{33} assez élevées comparées à celles de C_{44} , C_{66} , C_{12} et C_{13} , ce qui signifie qu'ils sont plus résistants à la compression qu'au cisaillement. Ainsi on peut constater que la valeur de C_{11} est supérieure à celle de C_{33} , indiquant par conséquent que $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ sont plus rigides suivant la direction [100] et [010]. Cette rigidité peut être attribuée à la liaison covalente Cu-Si qui se trouve suivant les deux directions [100] et [010]. La valeur relativement élevée de la constante C_{33} résulte de la liaison covalente Si-Si qui est parallèle à la direction [001]. La valeur de C_{11} de $CaCu_2Si_2$ est légèrement supérieure à celle de $SrCu_2Si_2$, celle-ci est reliée à la liaison Cu1-Si1 qui est plus rigide dans $CaCu_2Si_2$ que dans $SrCu_2Si_2$. En outre, la valeur de la constante C_{33} de $CaCu_2Si_2$ est légèrement inférieure à celle de $SrCu_2Si_2$, ce qui peut être expliqué par le fait que la liaison Sr2-Si1 est plus rigide que la liaison Ca2-Si1. Ainsi, on peut conclure que le composé $CaCu_2Si_2$ est plus rigide à le long de l'axe a et l'axe b (directions [100] et [010]) comparé au composé $SrCu_2Si_2$, alors que ce dernier est plus rigide suivant l'axe c (direction [001]) comparé au premier. Ce résultat s'accorde parfaitement avec ce qu'on a trouvé dans l'analyse du comportement des paramètres du réseau a et c en fonction de la pression (section 4.2).

La constante élastique C_{44} est liée à la déformation de cisaillement monoclinique dans le plan (100) le long de la direction [010] tandis que la constante C_{66} est liée à la résistance au cisaillement dans le plan (100) le long de la direction [110]. Dans les deux matériaux, la valeur de C_{66} est supérieure à celle de C_{44} . Le rapport C_{44}/C_{66} , qui est connu comme étant le

rapport d'anisotropie de cisaillement (A) est d'environ 1.46 et 1.66 pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$, respectivement, indiquant que $SrCu_2Si_2$ est plus anisotrope en cisaillement comparé à $CaCu_2Si_2$.

Tableau 4.4 : Valeurs des constantes élastique C_{ij} (en unité GPa) de $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ calculées à pression nulle, et valeurs de leurs premières dérivées par rapport à la pression dC_{ij}/dP . Les C_{ij} des trois intermétalliques $ThCr_2Si_2$, $CaPd_2As_2$ et $SrPd_2As_2$ sont données dans le tableau pour la comparaison.

	$CaCu_2Si_2$	$SrCu_2Si_2$	$ThCr_2Si_2$ ^[38]	$CaPd_2As_2$ ^[39]	$SrPd_2As_2$ ^[39]
C_{11}	189.5	186.5	179	125.1	132.5
dC_{11}/dP	3.96	8.43			
C_{12}	27.5	30.6	44	29.1	27.8
dC_{12}/dP	3.93	3.023			
C_{13}	82.1	57.9	74	67.9	62.8
dC_{13}/dP	3.58	3.933			
C_{33}	168.3	173.7	193	134.2	115.0
dC_{33}/dP	5.76	4.843			
C_{44}	62.1	71.0	123	20.7	35.7
dC_{44}/dP	1.30	1.36			
C_{66}	42.6	42.8	76	13.7	19.9
dC_{66}/dP	2.60	1.77			

À partir des constantes élastiques anisotropes on peut évaluer les compressibilités linéaires d'un monocristal suivant les axes principaux a , b and c (β_a , β_b et β_c , respectivement). Pour les systèmes qui possèdent la structure tétragonale ces trois paramètres sont définis par les relations suivantes [40] :

$$\beta_a = \beta_b = \frac{C_{33} - C_{13}}{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2} \quad (4.6)$$

$$\beta_c = \frac{C_{11} + C_{12} - 2C_{13}}{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2} \quad (4.7)$$

Les valeurs de β_a et β_c sont calculées pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ sont égales à : $\beta_a^{CaCu_2Si_2} = 37.42 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$, $\beta_c^{CaCu_2Si_2} = 22.93 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$, $\beta_a^{SrCu_2Si_2} = 37.33 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ et $\beta_c^{SrCu_2Si_2} = 32.68 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$. La compressibilité volumique, β_V , des matériaux tétragonaux est définie en fonction des compressibilités linéaire par la relation $\beta_V = 2\beta_a + \beta_c$. En utilisant cette dernière relation nous avons obtenu les valeurs suivantes pour β_V de $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$: $\beta_V^{CaCu_2Si_2} = 97.77 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ et $\beta_V^{SrCu_2Si_2} = 107.34 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$. En outre, le module de compressibilité est défini comme l'inverse de la compressibilité volumique $B = 1/\beta_V$. En employant cette relation nous avons trouvé que $B(CaCu_2Si_2) = 102.3 \text{ GPa}$ et $B(SrCu_2Si_2) = 93.16 \text{ GPa}$. Les valeurs de β_a , β_c et B sont très proches de celles obtenues dans la section 4.2 (étude des paramètres structurales en fonction de la pression, i.e. la variation de x/x_0 et l'ajustement des données par Birch-Murnaghan (*EOS*)).

4.3.1.1. Stabilité mécanique

Pour qu'un système tétragonal soit mécaniquement stable, il faut que les six constantes élastiques anisotropes obéissent aux critères de stabilité de Born [44] donnés comme suit :

$$\begin{cases} C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{66} > 0 \\ C_{11} > |C_{12}| \\ C_{11}C_{33} > C_{13}^2 \\ (C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2 \end{cases} \quad (4.8)$$

Les valeurs des six constantes élastiques de $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$, calculées à pression nulle, vérifient les conditions de stabilité mécanique (4.7), ce qui indique par conséquent qu'ils sont mécaniquement stables dans la structure tétragonale.

4.3.1.2. Vitesse des ondes acoustiques

Dans le tableau 4.5, nous donnons les expressions des vitesses d'ondes élastiques anisotropes (longitudinales et transversales) pour la structure tétragonale suivant les directions [100], [110] et [001], issues de la résolution du déterminant de Christoffel [42] (équation (3.13)). Les valeurs des vitesses calculées pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ sont données aussi dans le tableau 4.5. Pour les deux matériaux étudiés, les ondes acoustiques longitudinales se

propageant plus rapidement que les ondes transversales, ce qui peut être expliquée par les valeurs élevées des constantes élastiques directionnelles C_{11} et C_{33} comparées aux constantes élastiques du cisaillement C_{12} , C_{13} , C_{44} et C_{66} . Ainsi les ondes longitudinales sont relativement plus rapides dans le matériau $CaCu_2Si_2$ que dans le matériau $SrCu_2Si_2$. Cela est dû à la valeur élevée de C_{11} et aussi la petite valeur de la densité ρ pour $CaCu_2Si_2$ comparé à $SrCu_2Si_2$. À partir du tableau 4.5, on remarque aussi que pour les deux intermétalliques, les ondes acoustiques transversales se propagent lentement suivant la direction [100] pour une polarisation parallèle à la direction [001].

Tableau 4.5 : Vitesses d'ondes élastiques (en m/s) suivant les différentes directions de propagation pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$.

Direction de propagation	Polarisation	Vitesse (m/s)	$CaCu_2Si_2$	$SrCu_2Si_2$
[100]	[100] (L)	$v_L = \sqrt{C_{11}/\rho}$	6372	5933
	[010] (T)	$v_{T1} = \sqrt{C_{66}/\rho}$	3022	2842
	[001] (T)	$v_{T2} = \sqrt{C_{44}/\rho}$	3648	3660
[110]	[110] (L)	$v_L = \sqrt{(C_{11} + C_{12} + 2C_{66})/(2\rho)}$	5690	5345
	[1-10] (T)	$v_{T1} = \sqrt{(C_{11} - C_{12})/(2\rho)}$	4166	3835
	[001] (T)	$v_{T2} = \sqrt{C_{44}/\rho}$	3648	3660
[001]	[001] (L)	$v_L = \sqrt{C_{33}/\rho}$	5989	5725
	plan (001) (T)	$v_T = \sqrt{C_{44}/\rho}$	3648	3660

4.3.1.3. Constantes élastiques sous pression

Nous avons étudié l'effet de la pression jusqu'à 40 GPa sur les constantes élastiques des deux intermétalliques $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$. L'évolution des constantes élastique anisotropes en fonction de la pression est illustrée dans la figure (4.7). De cette dernière, on constate que les six constantes élastiques des deux matériaux augmentent quasi-linéairement avec la pression le long de la gamme de pression considérée. Pour déterminer le taux de l'accroissement des C_{ij} sous l'effet de la pression, les valeurs numériques des C_{ij} calculées pour différentes pressions ont été ajustées par une équation polynomiale de premier ordre de

type $C_{ij}(P) = C_{ij}(0) + (dC_{ij}/dP)P$. Les résultats obtenus pour les premières dérivées des C_{ij} par rapport à la pression, dC_{ij}/dP , sont récapitulés dans le tableau 4.4. Il peut être perçoir à partir de ce tableau que le taux de croissance des constantes élastiques décroît dans le sens $C_{33} \rightarrow C_{11} \rightarrow C_{12} \rightarrow C_{13} \rightarrow C_{66} \rightarrow C_{44}$ et $C_{33} \rightarrow C_{11} \rightarrow C_{13} \rightarrow C_{12} \rightarrow C_{66} \rightarrow C_{44}$ pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ respectivement.

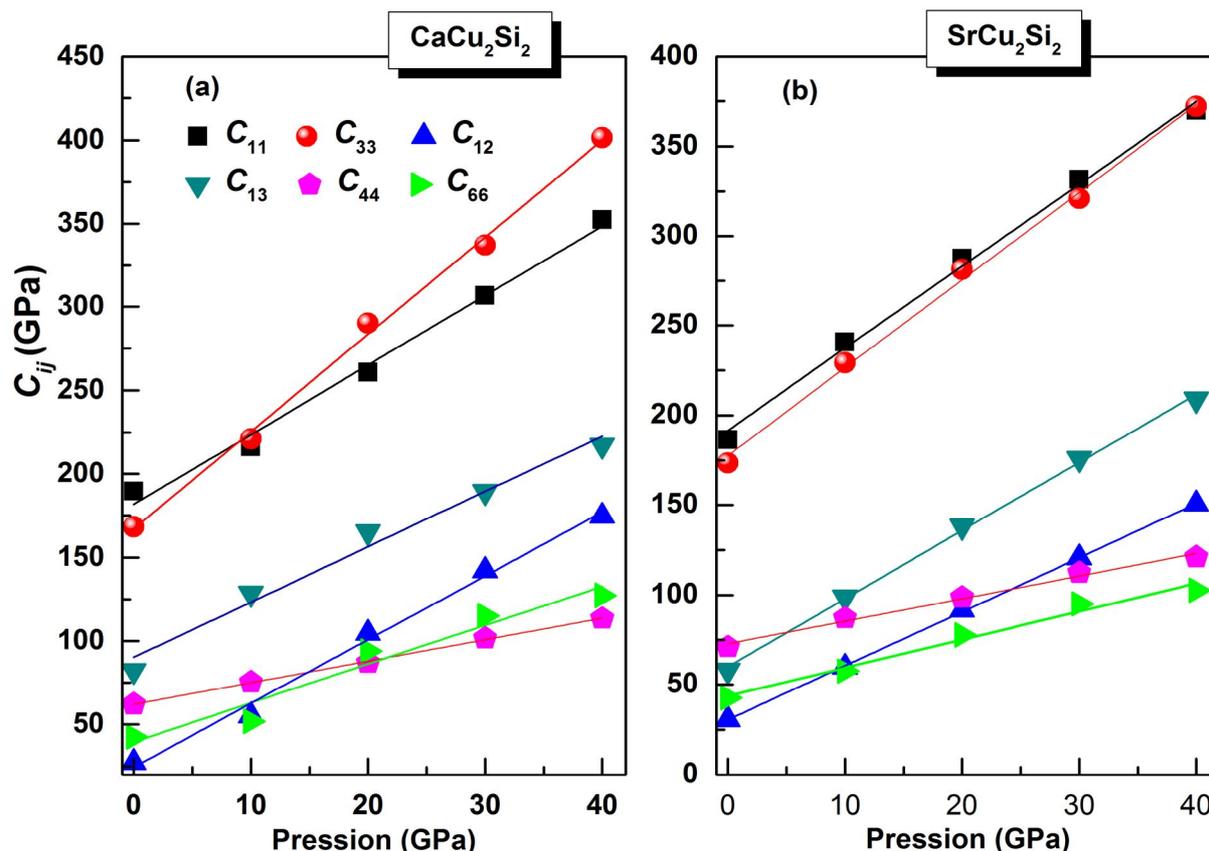


Figure (4.7) : Évolution des constantes élastiques en fonction de la pression pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$.

4.3.2. Étude en état polycristallin

4.3.2.1. Modules élastiques isotropes

Pour calculer les modules d'élasticité isotropes (module de compressibilité B , module G , module de Young E et rapport de Poisson σ) de $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$, nous avons employé la méthode d'homogénéisation de Voigt-Reuss-Hill [36-37]. Dans cette approche et pour les systèmes possédant la structure tétragonale, le module de compressibilité et le module de

cisaillement sont définis en termes des constantes élastiques anisotropes par les expressions suivantes :

$$B_V = (2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33})/9 \quad (4.9)$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33}} \quad (4.10)$$

$$G_V = (4C_{11} + 2C_{33} - 4C_{13} - 2C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66})/30 \quad (4.11)$$

$$G_R = 15 \left[\frac{18B_V}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2} + \frac{6}{(C_{11} - C_{12})} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right]^{-1} \quad (4.12)$$

$$\begin{cases} B_H = (B_R + B_V)/2 \\ G_H = (G_R + G_V)/2 \end{cases} \quad (4.13)$$

Les modules de Young E et le rapport de Poisson σ sont calculés en fonction de B et G à partir des deux relations données précédemment dans le chapitre 3 (équations (3. 15)). Les résultats de nos calculs sur les paramètres B_V , B_R , B_H , G_V , G_R , G_H , E et σ sont montrés dans le tableau 4.6. La première remarque à signaler ici, c'est que les valeurs des modules de compressibilité dérivées à partir des constantes C_{ij} à travers la méthode de Voigt-Reuss-Hill sont en parfait accord avec celles déterminées par lissage des équations d'états $P-V$ et $E-V$. à partir du tableau 4.6, on peut prendre les remarques suivantes :

1. Pour les deux systèmes étudiés, la valeur du module de compressibilité est deux fois supérieure à celle du module de cisaillement, indiquant par conséquent qu'ils sont plus résistants au changement de volume qu'au changement de forme.
2. Le matériau $CaCu_2Si_2$ est plus résistant à la compression que $SrCu_2Si_2$ ($B(CaCu_2Si_2) > B(SrCu_2Si_2)$), tandis que ce dernier est plus résistif au cisaillement comparé au premier $G(CaCu_2Si_2) < G(SrCu_2Si_2)$.
3. La résistance de $SrCu_2Si_2$ à la compression/traction unidirectionnel est plus importante comparée à celle de $CaCu_2Si_2$: $E(SrCu_2Si_2) > E(CaCu_2Si_2)$.
4. La valeur du rapport de Poisson obtenue pour les deux intermétalliques étudiés est légèrement différente de 0.25 ($\sigma(CaCu_2Si_2) = 0.27$ et $\sigma(SrCu_2Si_2) = 0.23$), la valeur qui caractérise les matériaux possédant une liaison ionique pure, ce qui signifie que les

liaisons chimiques reliant les atomes de $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ ne sont pas purement ioniques (les forces présentant dans ces deux systèmes ne sont pas totalement centrales).

5. Pour $CaCu_2Si_2$ le rapport $B_H/G_H = 1.87$ qu'est supérieur à la limite de Pugh (1.75) ce qui signifie que ce matériau est malléable, alors que pour $SrCu_2Si_2$, $B_H/G_H = 1.50$ inférieur à la valeur limite de Pugh indiquant ainsi que ce dernier matériau est fragile.

Tableau 4.6 : Paramètres élastiques isotropes ; module de compression B (GPa), module de cisaillement G , (GPa), module de Young E (GPa) et le rapport de Poisson σ pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$. Les indices V ; pour Voigt, R ; pour Reuss et H ; pour Hill indiquent l'approximation utilisée. dX/dP : Les paramètres d'ajustement linéaire en fonction de la pression.

X	$CaCu_2Si_2$		$SrCu_2Si_2$	
	X (0 GPa)	dX/dP	X (GPa)	dX/dP
B_R	102.3		93.2	
B_V	103.4		93.3	
B_H	102.8	3.82	93.2	3.89
G_R	52.7		60.7	
G_V	57.1		63.6	
G_H	54.9	1.25	62.2	1.03
B/G	1.87		1.50	
E	139.8	3.42	152.5	3.00
	0.27		0.23	

4.3.2.2. Étude sous pression des modules élastiques B , G et E

La figure (4.8) présente la variation des modules d'élasticité isotropes B , G et E de $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ avec la pression hydrostatique appliquée jusqu'à 40 GPa. Cette figure révèle un comportement sous pression similaire pour trois paramètres des deux matériaux étudiés : B , G et E augmente graduellement avec l'accroissement de la pression appliquée. Il apparue de la figure 4.8 que le module de compressibilité augmente plus rapidement avec la pression, comparé avec le module de Young et le module de cisaillement : le module de

le cisaillement est moins sensible à l'augmentation de la pression que le module de compressibilité et le module de Young. Le taux de progression de chacun des trois modules élastiques B , G et E en fonction de la pression sont estimés par lissage des valeurs numériques de ces trois constantes calculées pour différentes pressions avec une fonction polynomiale de 1^{er} ordre. Les valeurs de dB_H/dP , dG_H/dP et dE_H/dP obtenues de ce type de lissage sont introduites ainsi dans le tableau 4.6. Sur ce dernier on remarque que pour les deux systèmes étudiés la vitesse de l'accroissement de B , G et E décroît dans la séquence : $B_H \rightarrow E_H \rightarrow G_H$.

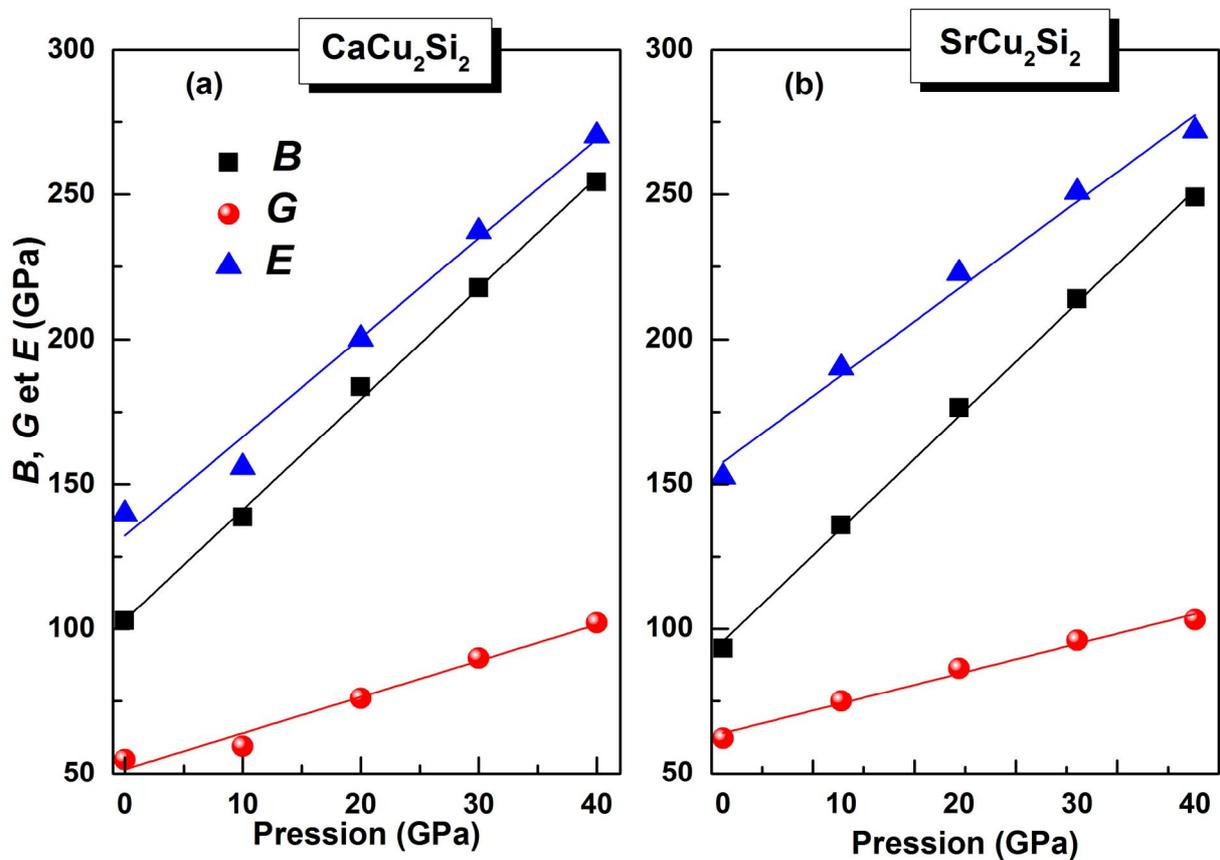


Figure (4.8) : Évolution des modules élastiques B , G et E en fonction de la pression pour CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 .

4.3.2.3. Anisotropie élastique

L'anisotropie élastique en cisaillement fournit des informations sur le degré d'anisotropie entre les liaisons atomiques dans les différents plans cristallographiques. Pour un système qui possède une structure cristalline tétragonale, l'anisotropie élastique en

cisaillement peut être déterminée en calculant les deux facteurs d'anisotropies A_1 et A_2 définis comme suit [48] :

$$A_1 = \frac{2C_{66}}{(C_{11} - C_{12})}, A_2 = \frac{4C_{44}}{(C_{11} + C_{33} - 2C_{13})} \quad (4.14), (4.15),$$

Pour un matériau isotrope A_1 et A_2 sont égales à 1, et toute déviation de la valeur de 1 indique le degré d'anisotropie en cisaillement possédé par le matériau. Les valeurs de ces deux facteurs d'anisotropie calculées pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ sont : $A_1(CaCu_2Si_2) = 0.53$, $A_2(CaCu_2Si_2) = 1.28$, $A_1(SrCu_2Si_2) = 0.55$ et $A_2(SrCu_2Si_2) = 1.16$. Par conséquent, les deux matériaux sont un degré important d'anisotropie en cisaillement. Le degré d'anisotropie dans $SrCu_2Si_2$ est légèrement inférieur à celui de $CaCu_2Si_2$.

L'anisotropie élastique en compression et en cisaillement dans les matériaux polycristallin (quasi-isotropes) peut être quantifié en se basant sur les limites de Voigt et Reuss, et en calculant les deux facteurs A_B (qui détermine l'anisotropie en compression) et A_G (qui mesure l'anisotropie élastique en cisaillement) définis par les expressions :

$$A_B(\%) = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \times 100 \quad (4.16)$$

$$A_G(\%) = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \times 100 \quad (4.17)$$

A_B et A_G sont nuls pour les cristaux isotropes, tandis que les valeurs non nulles représentent un degré d'anisotropie élastique existant en compression et cisaillement [49]. Pour notre cas nous avons obtenus les résultats suivants : $A_B(CaCu_2Si_2) = 0.5\%$, $A_G(CaCu_2Si_2) = 4\%$, $A_B(SrCu_2Si_2) = 0.07\%$ et $A_G(SrCu_2Si_2) = 2.4\%$. Ces valeurs numériques indiquent que les matériaux étudiés sont caractérisés par un faible degré d'anisotropie élastique en compression et un certain degré d'anisotropie élastique en cisaillement. En plus, le composé $CaCu_2Si_2$ est plus anisotrope que le composé $SrCu_2Si_2$.

L'anisotropie élastique peut être quantifié en calculant un autre factor d'anisotropie nommé le facteur d'anisotropie universel, A^U qui est défini par l'expression [50] :

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (4.18)$$

Pour un cristal isotrope, $A^U = 0$. Une valeur de A^U supérieure à zéro définit le degré de l'anisotropie en cisaillement et en compressibilité. Dans notre cas, A^U égale à 1.43 et 1.24 pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$, respectivement. Ce qui nous permet de conclure que les deux

composés étudiés sont élastiquement anisotropes : Le $CaCu_2Si_2$ est plus anisotrope que $SrCu_2Si_2$. Cependant, le facteur A^U ne peut pas représenter l'anisotropie d'un module d'élasticité spécifique. Pour représenter la dépendance des modules d'élasticité de $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ en état monocristallin avec la direction suivant laquelle on les mesure (changement avec l'orientation), nous avons calculé et tracé les stéréogrammes en trois dimensions du module de Young anisotrope (les diagrammes polaires 3D représentant la distribution des modules de Young, c'est-à-dire les rapports entre contrainte normale et déformation correspondante, dans toutes les directions de l'espace) (voir la figure 4.9). La formule de calcul utilisée pour les deux systèmes tétraogonaux est donnée comme suit [51]:

$$E = \frac{1}{S_{11} - \alpha_2 n_3^4 - \beta_2 (n_1^2 n_3^2 + n_2^2 n_3^2) - \beta_3 n_1^2 n_2^2}, \quad (4.19)$$

où $\alpha_2 = S_{11} - S_{33}$, $\beta_2 = 2S_{11} - 2S_{13} - S_{44}$ et $\beta_3 = 2S_{11} - 2S_{12} - S_{66}$. Les S_{ij} sont les constantes élastiques de déformabilité, et n_1 , n_2 et n_3 sont les cosinus directeurs (en coordonnées sphérique) suivant x , y et z respectivement. Pour un cristal complètement isotrope, la surface 3D du module de Young E prend la forme sphérique idéale, alors que qu'une surface déformée indique le degré d'anisotropie élastique possédé par le cristal. Les figures (4.8-a) et (4.8-b) montrent que la surface du module de Young de $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ n'est pas sphérique. Par conséquent, $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ sont caractérisés par un degré important d'anisotropie. Pour une visualisation complète de l'anisotropie élastique des deux matériaux, nous avons tracé sur les figures (4.8-c) et (4.8-d), les coupes transversales des surfaces 3D du module de Young dans les plans cristallins (010) et (001). Pour les deux matériaux étudiés l'anisotropie élastique dans le plan (001) est plus importante que dans le plan (010). Les plus grandes valeurs du module de Young pour les deux matériaux étudiés sont calculées pour la direction [010] ; $E^{CaCu_2Si_2}([010]) = 165.7 \text{ GPa}$ et $E^{SrCu_2Si_2}([010]) = 174.0 \text{ GPa}$, et les plus petites valeurs sont obtenues pour la direction [001] ; $E^{CaCu_2Si_2}([001]) = 105.1 \text{ GPa}$ et $E^{SrCu_2Si_2}([001]) = 115.7 \text{ GPa}$. Le décalage entre les valeurs minimales et les valeurs maximales du module de Young est d'environ 63% et 67% pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$, respectivement. Ces valeurs numériques du module de Young indiquent que les deux intermétalliques sont plus rigides suivant la direction [010] et [100], aussi $CaCu_2Si_2$ est plus rigide que $SrCu_2Si_2$ suivant les deux directions [100] et [010], alors que ce dernier est le plus rigide suivant la direction [001].

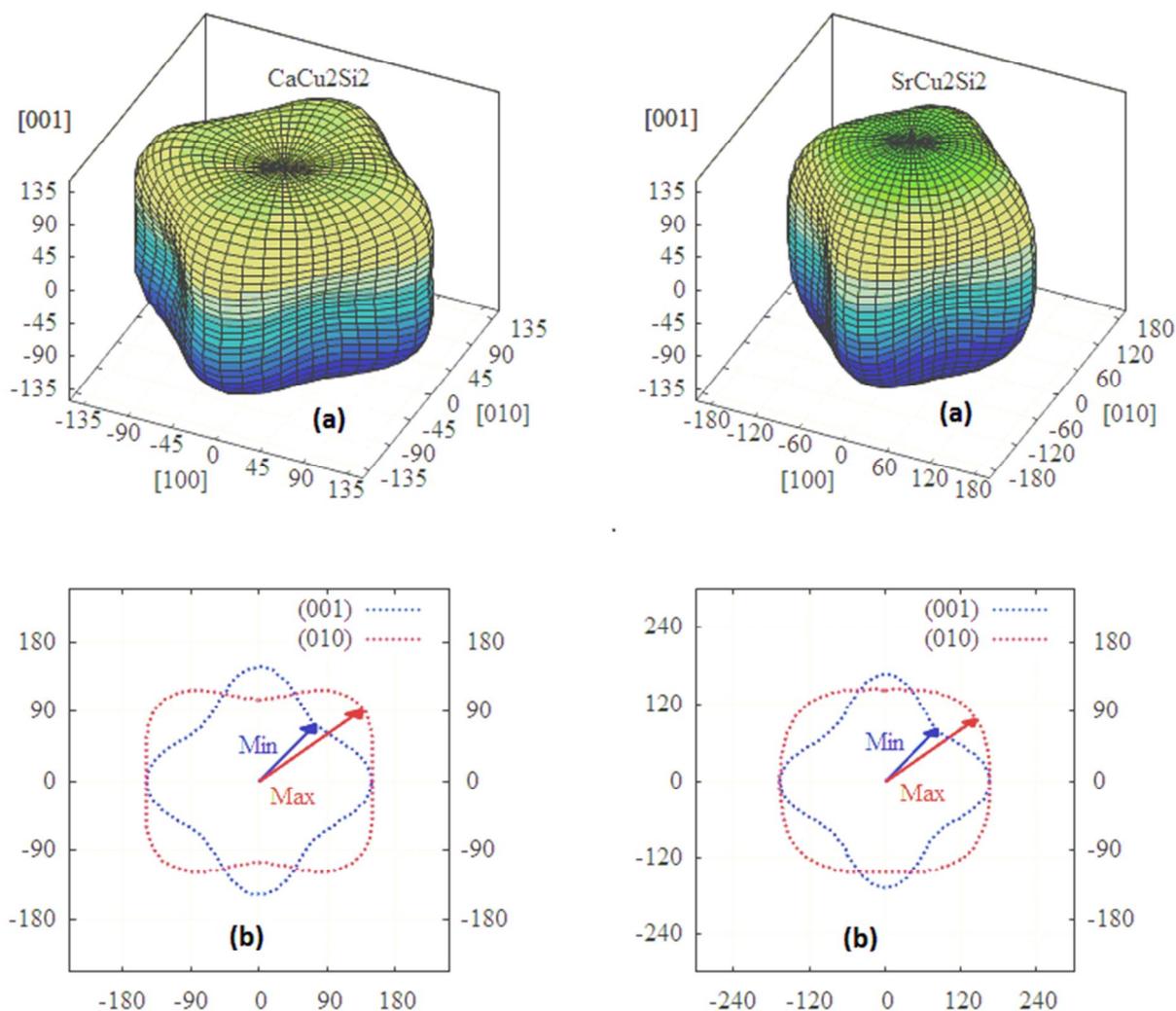


Figure (4.9) : Stéréogrammes en 3D du module de Young de $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ ((a) et (b)) et les coupes transversales des surface 3D obtenues suivant les deux plans (010) et (001).

4.3.2.4. Vitesse d'onde acoustique isotropes et température de Debye

Les valeurs des vitesses acoustiques isotropes (longitudinale v_l , transversale v_t et moyenne v_m) et la température de Debye θ_D , calculées pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ à partir de leurs modules d'élasticité utilisant les équations (3.19), (3.20) et (3.21) sont données dans le Tableau 4.7. Ce tableau montre que dans le deux intermétallique étudiés dans ce chapitre, les vitesses d'ondes isotropes longitudinales se propagent plus rapidement que les ondes isotropes transversales. À partir du tableau 4.7, on peut aussi que les vitesses d'ondes longitudinales et transversales sont relativement rapides dans le matériau $CaCu_2Si_2$. Aussi ce dernier possède une température de Debye légèrement supérieure à celle de $SrCu_2Si_2$.

Tableau 4.7 : Densité volumique ρ (g/cm^3), vitesses d'ondes élastiques, transversales v_t , longitudinales v_l et moyennes v_m (en m/s), et la température de Debye θ_D pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$.

System	ρ	v_t	v_l	v_m	θ_D
$CaCu_2Si_2$	4.660	3429	6141	3817	452
$SrCu_2Si_2$	5.298	3425	5765	3792	439

4.3. Propriétés thermodynamiques

4.3.1. Variation du volume normalisé V/V_0

Dans la figure (4.10) nous illustrons les courbes de variation du volume normalisé V/V_0 de $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ sous l'effet de deux contraintes externes, température et pression. À partir des deux panneaux (a) et (b) de la figure (4.10), qui montrent comment évolué le volume des deux matériaux en fonction de la température à des pressions fixes (0, 10, 20, 30 et 40 GPa), on peut constater que : (i) le volume des deux intermétalliques est presque inchangeable pour des températures inférieures à 150 K et augmente quasi-linéairement en fonction de température quand elle dépasse cette valeur, (ii) l'augmentation de la pression modéré l'effet de la température sur le volume et à haute pression le variation du volume avec la température devienne presque parfaitement linéaire. Dans les deux panneaux (c) et (d) de la figure (4.10) nous avons représenté les diagrammes de variation du volume de $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ avec la pression jusqu'à 40 GPa à des températures fixes (0, 300, 600 et 900 K). Sur ces deux panneaux on observe une décroissance graduelle du volume des deux systèmes cristallins quand avec la hausse de la pression appliquée. On peut remarquer aussi l'augmentation dans la compressibilité volumique des deux matériaux avec l'accroissement de la température. Sous conditions normale de pression et température (300 K et 0 GPa), nous avons obtenu les valeurs 80.947\AA^3 et 86.355\AA^3 pour le volume de $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec celles trouvées expérimentalement [16,31].

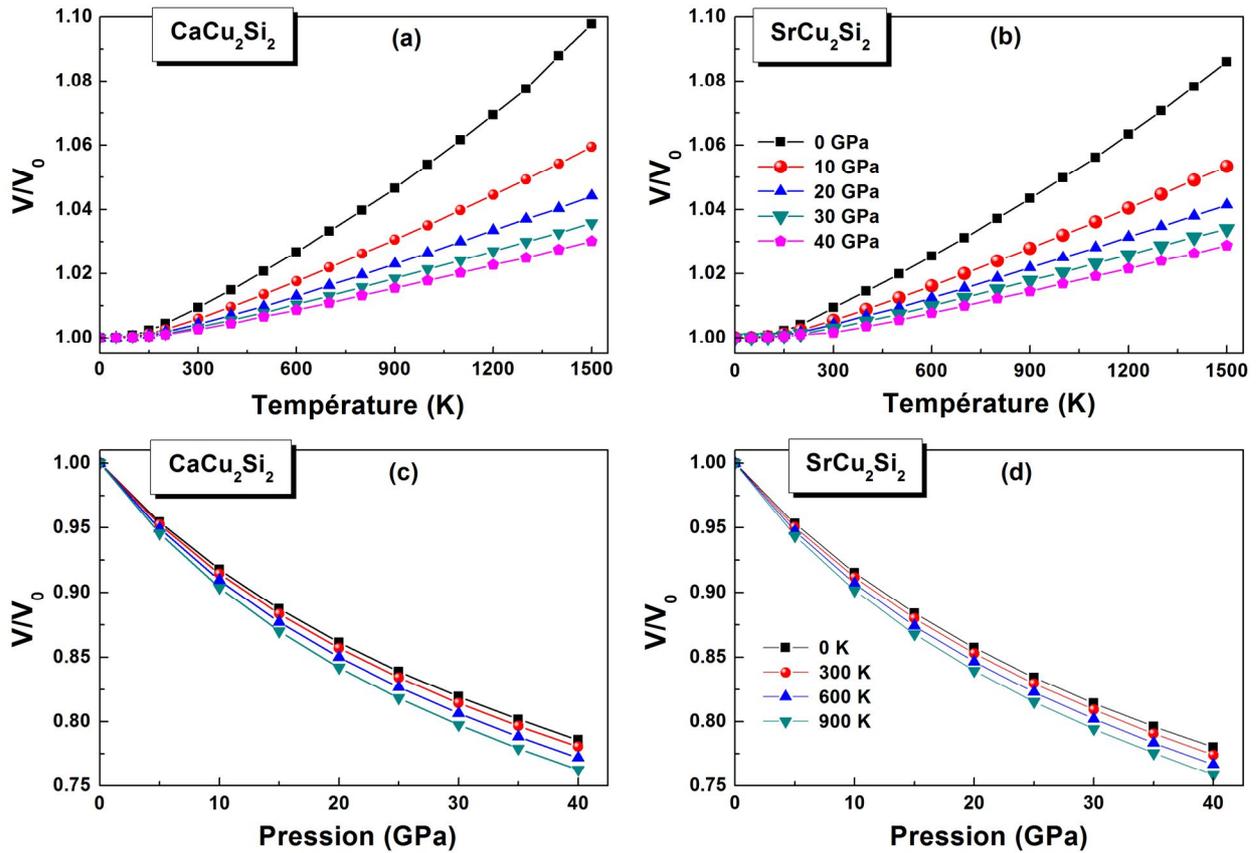


Figure (4.10) : Variation du volume normalisé (V/V_0) de $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ en fonction de la température/pression pour des pressions/températures fixes.

4.3.2. Module de compression

Dans la figure (4.11) nous illustrons la variation du module de compressibilité de $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ en fonction de la température pour des pressions fixes (panneaux (a) et (b)) et la variation en fonction de pression pour des températures constantes (panneaux (c) et (d)). Les panneaux (a) et (b) révèlent que le module de compressibilité de ces deux matériaux est presque constant à basses températures ($T < 200$ K) : entre 0 et 200 K, le module de compressibilité de $CaCu_2Si_2$ ($SrCu_2Si_2$) décroît uniquement par environ 2.6 (1.93), 1.6 (1.37), 1.1 (1.0), 0.8 (1.7) et 0.6 (0.6) % pour les pressions 0, 10, 20, 30 et 40, respectivement. L'effet de la température sur le module de compressibilité devient plus clair quand elle dépasse 200 K : au-delà de 200 K, B diminue graduellement et quasi-linéairement avec l'accroissement de la température. Sur les deux panneaux (c) et (d) on voit un comportement pour le module de compressibilité sous pression pour des températures constantes différent de celui affiché dans les deux panneaux (a) et (b). Le module de compressibilité des deux systèmes cristallins augmente linéairement en fonction de la pression pour les différentes températures

considérées. À pression nulle et 300 K, B est égale à 93.0 et 87.7 GPa pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$, respectivement.

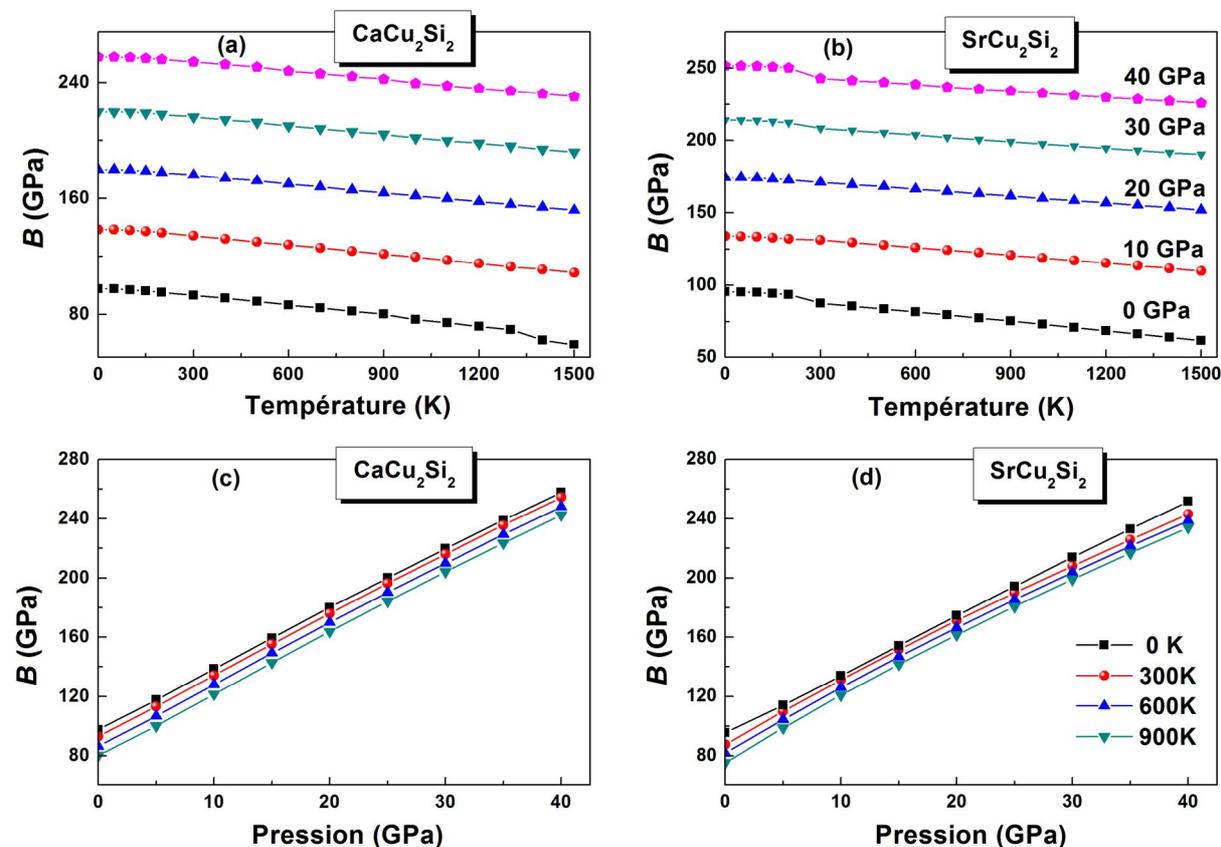


Figure (4.11) : Variation du module de compressibilité (B) de $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ en fonction de la température/pression pour des pressions/températures fixes.

4.3.3. Coefficient d'expansion thermique

La variation du coefficient d'expansion thermique volumique α de $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ en fonction de la température/pression pour des pressions/températures fixes est représentée dans la figure 4.12. Sur la figure (4.12-a) et (4.12-b), on peut observer qu'à basse température ($T \leq 300^\circ K$), le coefficient de dilatation thermique augmente rapidement avec l'augmentation la température ; α augmente avec T^3 à basses températures. À haute température, le comportement du coefficient de dilatation thermique sous température se rapproche progressivement de l'augmentation linéaire. Il peut être également aperçu à partir des figures (4.12-a) et (4.12-b), en observant les différents diagrammes $\alpha(T)$ obtenus pour différentes pressions, que l'augmentation de pression influe considérablement sur le taux de

croissance du coefficient d'expansion thermique volumique en fonction de la température. Pour des températures supérieures à 300 K et pour des pressions supérieures à 10 GPa, α varie légèrement avec la température (voir figure (4.12-a) et (4.12-b)). Le comportement de α sous l'effet de la pression pour des températures fixes est récapitulé dans les figures (4.12-c) et (4.12-d). À partir de ces figures, on constate qu'à température fixe, α décroît de manière quasi exponentielle lorsque la pression augmente. Cela signifie qu'il existe un grand coefficient de dilatation thermique à basse pression, qui est conforme avec la variation de V/V_0 en fonction de la pression. À $P = 0$ GPa et $T = 300$ K, nous avons obtenus $\alpha(CaCu_2Si_2) = 5.269 \times 10^{-5} K^{-1}$ et $\alpha(SrCu_2Si_2) = 4.829 \times 10^{-5} K^{-1}$.

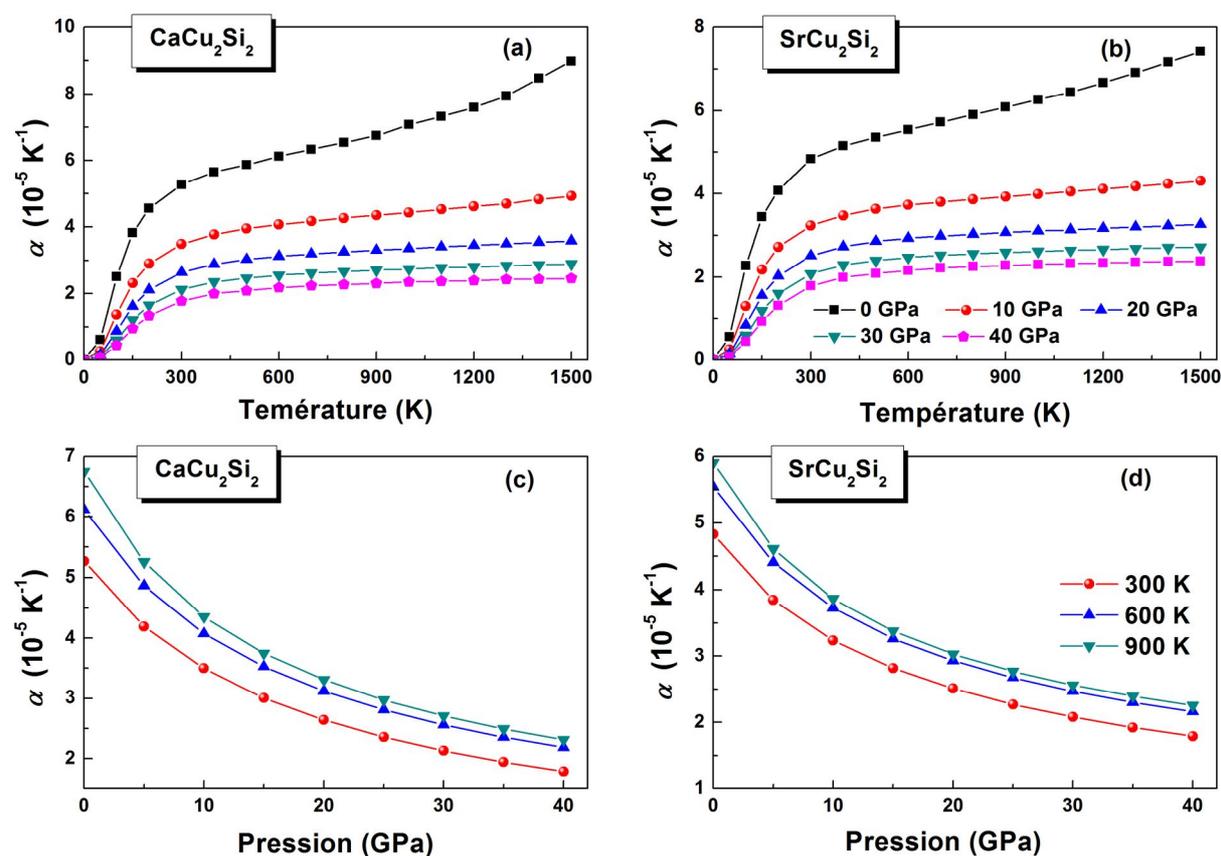


Figure (4.12): Variation du coefficient d'expansion thermique de $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ en fonction de la température/pression pour des pressions/températures fixes.

4.3.4. Température de Debye

La variation de la température de Debye de $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ sous l'effet des deux contraintes, température et pression, est illustré sur la figure 4.13. Les figures 4.13-a et 4.13-b montre l'évolution de θ_D en fonction de la température à des pressions constantes. Comme on peut le constater sur ces deux figures, la température de Debye affiche un comportement similaire à celui du module de compressibilité (figure 4.11-a et 4.11-b) : pour une pression constante, θ_D est presque inchangeable (constante) à basse température ($T < 200K$) et décroît linéairement avec la température au-delà de la température ambiante ($T > 300K$). La ressemblance dans le comportement des deux paramètres θ_D et B est dû au fait qu'ils sont tous deux inversement proportionnelle au volume : $T \nearrow \rightarrow V \nearrow$ et par conséquent $B \searrow$ et $\theta_D \searrow$. En outre, sous l'effet de la pression et pour des températures constantes la température de Debye présente un comportement analogue à celui de B : à $T = C^{ste}$, θ_D augmente graduellement avec la pression. Notons ici que les valeurs de la température de Debye calculées à 0 GPa et 0 K (438 et 434 K pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$, respectivement) sont comparable à celle calculées précédemment à partir des constantes d'élasticités isotropes (452 et 439 K pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$, respectivement). À température ambiante et pour une pression nulle, nous obtenues les valeurs suivantes pour la température de Debye : $\theta_D(CaCu_2Si_2) = 429$ K et $\theta_D(SrCu_2Si_2) = 426$ K.

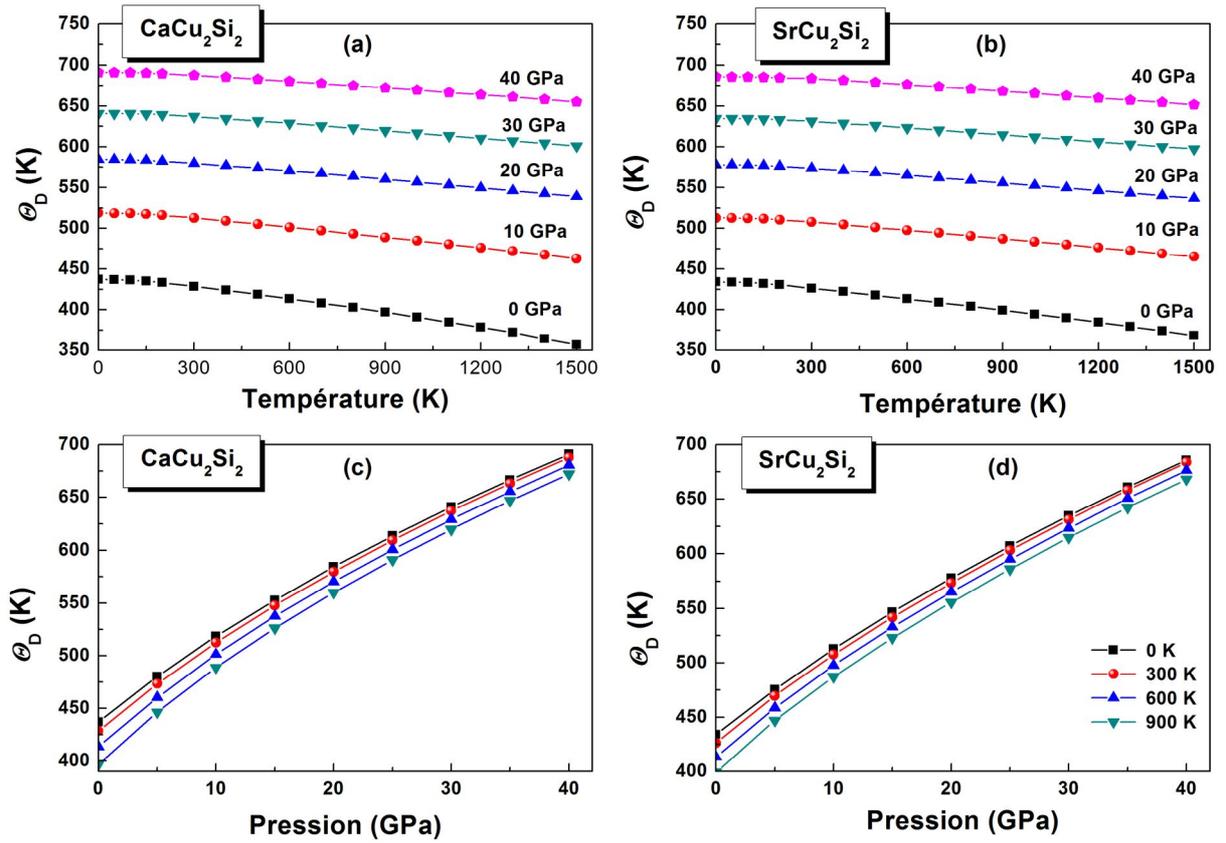


Figure (4.13): (a et b) Variation de la température de Debye en fonction de la température à des pressions données (c et d) en fonction de la pression à des températures données pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$.

4.3.4. Capacités calorifiques C_V et C_P

Les figures (4.14) et (4.15) présentent l'évolution des capacités calorifiques à volume constante et à pression constantes (C_V et C_P) en fonction de la température et de la pression pour les deux matériaux $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$. Il peut être observé sur les figures (4.14-a), (4.14-b), (4.15-a) et (4.15-b) que pour des températures inférieures à 300 K, les capacités calorifiques C_V et C_P affichent un comportement sous l'effet de la température identique à celui du coefficient de dilatation thermique de volume : C_V et C_P augmentent en T^3 . À la température ambiante, ces deux paramètres C_V (C_P) prend les valeurs $112.86 J.mol^{-1}.K^{-1}$ ($116.59 J.mol^{-1}.K^{-1}$) et $112,99 J.mol^{-1}.K^{-1}$ ($116,16 J.mol^{-1}.K^{-1}$) pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$, respectivement. À haute température ($T > 300$ K), C_V et C_P montrent deux comportements différents : C_V se converge progressivement avec l'augmentation de la température vers la limite Dulong-Petit ($C_V = 3n = 124.65 J.mol^{-1}.K^{-1}$), tandis que C_P augmente quasi-linéairement en fonction de la température. À température fixes, les capacités calorifiques C_V

et C_P décroissent graduellement et d'une manière quasi-linéaire en fonction de la pression, comme on peut le remarquer sur les diagrammes $C_V(P)$ et $C_P(P)$ donnés dans les figures (4.14-c), (4.14-d), (4.15- c) et (4.15-d).

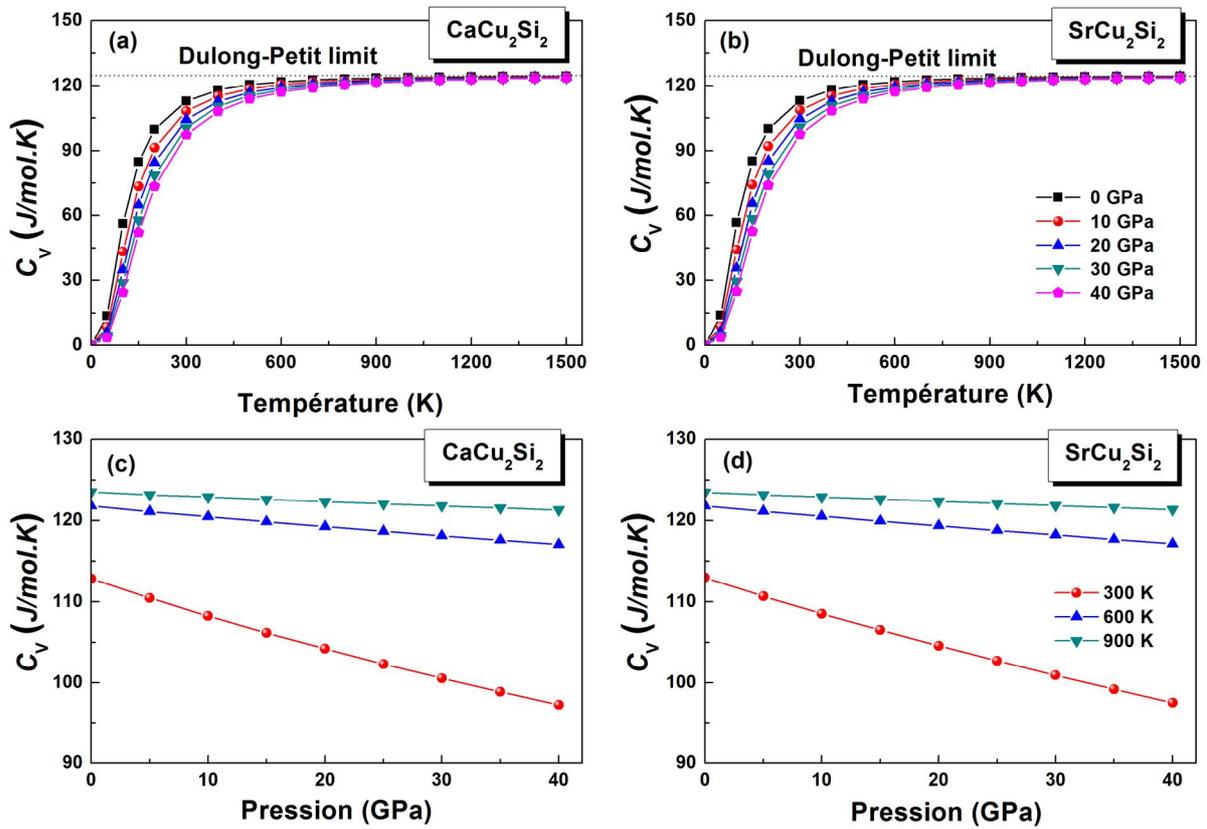


Figure (4.14): Variation de la capacité calorifique à volume constant (a et b) en fonction de la température à des pressions données, (c et d) en fonction de la pression à des températures données pour CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2

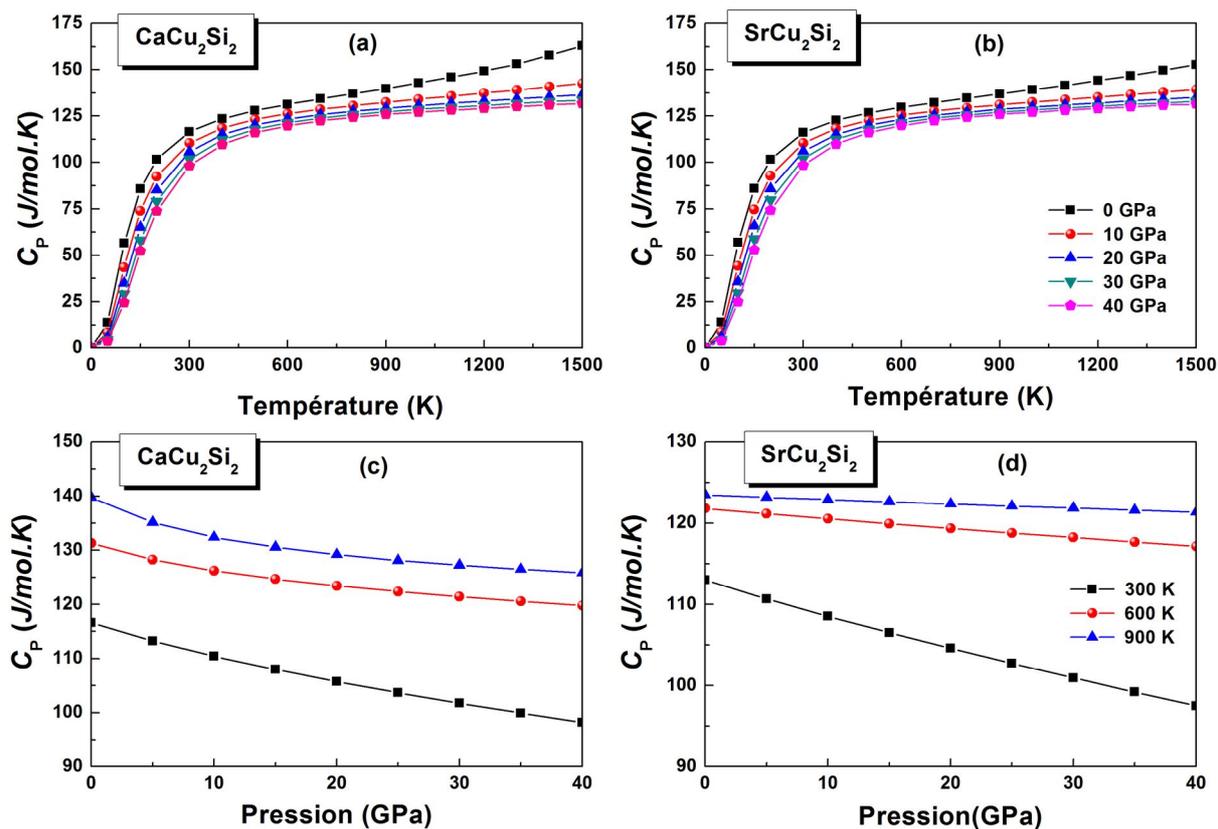


Figure (4.15): Variation de la capacité calorifique à pression constante (C_P) de CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 en fonction de la température/pression pour des pressions/températures fixes.

4.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté et discuter les résultats de nos calculs sur les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des deux intermétalliques CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 . L'ensemble des résultats obtenus peuvent être résumés dans les points suivants :

- Les paramètres structuraux obtenus à pression et température nulles, telles que les paramètres de maille (a et c) et le paramètre interne de l'atome de silicium (z_{Si}), sont en bon accord avec ceux déterminés expérimentalement. L'énergie totale en fonction de volume cristallin est ajustée à l'aide d'une équation de Birch-Murnaghan dans le but de déterminer le module de compression et sa dérivée en fonction de la pression.

- L'analyse des structures électroniques montre un caractère métallique pour les deux composés étudiés dont la densité totale au niveau de Fermi égale à 1.55 et 1.74 états/eV/ maille pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ respectivement.
- Dans les deux composés, l'analyse des liaisons chimiques indique qu'il y a une mixture des deux caractères covalent et ionique.
- Le calcul des constantes élastiques en état monocristallin et polycristallin par des relations numériques est en bon accord avec les valeurs obtenues à partir d'un ajustement *EOS* et aussi avec celles obtenus à partir les compressibilités linéaires. Ce qui donne une fiabilité à notre méthode de calcul.
- L'utilisation de l'approche semi-empirique de Pugh, a révélé que le composé $CaCu_2Si_2$ est un matériau malléable par contre le composé $SrCu_2Si_2$ est trouvé fragile.
- Les composés sont caractérisés par une anisotropie élastique et on trouve que les deux composés sont rigides le long de la direction cristallographique [001] que dans la direction [100].
- Un degré d'anisotropie élastique apparait dans les deux composés et cela par l'utilisation des quatre différents indexes.
- Les propriétés thermodynamiques sont établies par l'utilisation du modèle de Debye dans une grande gamme de température et de hautes pressions. Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la température conduit à un décroissement du module de compression, une augmentation en valeur concernant la capacité calorifique et le coefficient expansion thermique en volume à des pressions données est trouvée. Mais aux hautes pressions on trouve une valeur importante du module de compression et une valeur inférieure du coefficient d'expansion thermique en volume à des températures fixées. La capacité calorifique tend vers une valeur constante dans la gamme des hautes pressions et températures.

Références bibliographiques

- [1] D.S. Jayalakshmi, M. Sundareswari, *J. Alloys Compd.* 561 (2013) 268.
- [2] P. Villars, L.D. Calvert, *Pearson's handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2nd American Society for Metals, Materials Park, OH, 1991.
- [3] Z.-L. Lv, Y. Cheng, X.-R. Chen, G.-F. Ji, *J. Alloy. Comp.* 570 (2013) 156.
- [4] C. Zheng, R. Homann, *J. Solid State Chem.* 72 (1988) 58.
- [5] A. Szytula, J. Leciejewicz, *Handbook on the Physics Chemistry of Rare earths*, Eyring North-Holland, Amsterdam, 1989, p. 133.
- [6] G.R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001) 797.
- [7] C. Cao, R. Klingeler, N. Leps, G. Behr, W. Löser, *J. Cryst. Growth* 401 (2014) 601.
- [8] H. Fujii, A. Sato, *J. Alloys Compd.* 487 (2009) 198.
- [9] S. Baran, M. Balanda, L. Gondek, A. Hoser, K. Nenkov, B. Penca, A. Szytula, *J. Alloys Compd.* 507 (2010) 16.
- [10] G.A. Cabrera-Pasca, A.W. Carbonari, R.N. Saxena, Bosch-Santos, J.A.H. Coaquira, J.A. Filho, *J. Alloys Compd.* 515 (2012) 44.
- [11] E. Morsen, B.D. Mosel, W. Möuller-Warmuth, M. Reehus, W. Jeitschko, *J. Phys. Chem. Solids* 49 (1988) 785.
- [12] R. Shein, A.I. Ivanovskii, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 054510.
- [13] F. Ronning, N. Kurita, E.D. Bauer, B.L. Scott, T. Park, T. Klimczuk, R. Movshovich, J.D. Thompson, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008) 342203.
- [14] E.D. Bauer, F. Ronning, B.L. Scott, J.D. Thompson, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 172504.
- [15] C. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 1047.
- [16] A. Palenzona, S. Cirafici, F. Canepa, *J. Less-Common Metals* 119 (1986) 199.
- [17] G. Neumann, J. Langen, H. Zahel, D. Plümacher, W. Kletowski, D. Schlabit, Z. Wohlleben, *Phys. B* 59 (1985) 133.
- [18] W. Rieger, E. Parthe, *Monatsh. Chem.* 100 (1969) 444.
- [19] Mayer, I. Felner, *J. Chem. Phys. Solids*. 38 (1977) 1031.
- [20] B.C. Sales, R. Viswanathan, *J. Low Temp. Phys.* 23 (1966) 449.
- [21] B.C. Sales, D. Wohlleben, *Phys. Rev. Lett.* 35 (1975) 1240.
- [22] W. Zell, R. Pott, B. Roden, D. Wohlleben, *Solid State Commun.* 40 (1981) 751.
- [23] R.B. Prabhu, M.N. Ghatikar, *Phys. Stat. Sol. B* 124 (1984) K 25.
- [24] E.R. Bauminger, D. Froindlich, I. Nowik, S. Ofer, I. Felner, Mayer, *Phys. Rev. Lett.* 30 (1973) 1053.

- [25] K.H.J. Buschow, M. Campagna, G.K. Wertheim, *Solid State Commun.* 24 (1977) 253.
- [26] L.C. Gupta, E.V. Sampathkumaran, R. Vijayaraghavan, V. Prabhawalkar, P.D. Prabhawalkar, B.D. Padalia, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 4283.
- [27] T.K. Hatwar, R.M. Nayak, B.D. Padalia, M.N. Ghatikar, E.V. Sampathkumaran, L.C. Gupta, R. Vijayaraghavan, *Solid State Commun.* 34 (1980) 617.
- [28] E.V. Sampathkumaran, L.C. Gupta, R. Vijayaraghavan, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1189.
- [29] R. Mock, G. Güntherodt, *J. Phys. C* 17 (1984) 5635.
- [30] V. Vijayakumar, S.N. Vaidya, E.V. Sampathkumara, L.C. Gupta, *High Temp. High Press.* 12 (1980) 649.
- [31] B. Eisenmann, N. May, W. Müller, H. Schäfer, A. Weiss, J. Winter, G. Ziegler, and Z. Naturforsch. B 25 (1970) 1350.
- [32] S. Baran, L. Gondek, A. Szytula, D. Kaczorowski, A. Pikul, B. Penc, P. Piekarczyk, A. Hoser, S. Gerischer, *J. Magn. Magn. Mater.* 22 (2010) 12.
- [33] K. Alami-Yadri, D. Jaccard, *Solid State Commun.* 100 (1996) 385.
- [34] P.A. Alekseev, K.S. Nemkovski, J.M. Mignot, V.N. Lazukov, A.A. Nikonov, A.P. Menushenkov, A.A. Yaroslavtsev, R.I. Bewley, J.R. Stewart, A.V. Gribov, *J. Phys. Condens. Matter* 24 (2012) 375601.
- [35] M. Reffas, A. Bouhemadou, K. Haddadi, S. Bin-Omran and L. Louail *Eur. Phys. J. B* 87 (2014) 283.
- [36] F. Birch. *J. Geophys. Res.* 57 (1952) 227.
- [37] F. Birch, *J. Geophys. Res.* 83 (1978) 1257.
- [38] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, *Solid State Commun.* 151 (2011) 1165.
- [39] I.R. Shein, S.L. Skornyakov, V.I. Anisimov, A. Ivanovskii, *J. Supercond. Nov. Magn.* 27 (2014) 155.
- [40] A.R. Oganov, J.P. Brodholt, G.D. Price, *Ab-initio theory of thermo-elasticity and phase transitions in minerals, Energy Modelling in Minerals, EMU Notes in Mineralogy*, vol. 4, Chap. 5. 2002. p. 83.
- [41] G. Grimvall, *Thermo-physical Properties of Materials*, North-Holland, Amsterdam, 1999.
- [42] B.B. Karki, L. Stixrude, S.J. Clark, M.C. Warren, G.J. Ackland, J. Crain, *Am. Mineral.* 82 (1997) 51.
- [43] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* 9 (1929) 49.
- [44] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, 1928
- [45] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* 65 (1952) 349.

- [46] R. Hill, J. Mech. Phys. Solids 11(1963) 357.
- [47] S.F. Pugh, Philos. Mag. 45 (1954) 823.
- [48] A. Al-Ghaferi, P. Müllner, H. Heinrich, G. Kostorz, J.M.K. Wiezorek, Acta Mater 54 (2006) 881.
- [49] P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Appl. Phys. 84 (1998) 4894.
- [50] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 55504.
- [51] A. Cazzani, M. Rovati, Inter J. of Solid and Struc. 42 (2005) 5057.

Chapitre 5
Conclusion générale

Les résultats obtenus dans cette étude sont explorés en employant un calcul ab-initio, qui est basé sur la théorie fonctionnelle de la densité et la méthode du pseudo potentiel d'onde plane. On a utilisé deux approximations à savoir l'approximation LDA, l'approximation GGA pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté les différents résultats à propos des propriétés physiques fondamentales telles que les propriétés structurales, propriétés électroniques, propriétés optiques et propriétés élastiques à pression nulle et sous l'effet de la pression ainsi que les propriétés thermodynamiques sous l'effet de la pression et la température pour les deux spinelles SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 . Dans le quatrième chapitre, nous avons présenté et discuté les résultats obtenus donnant les propriétés structurales, électroniques, liaison chimiques et élastiques pour les deux intermétalliques CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 . En outre, nous avons étudié le comportement de quelques paramètres thermodynamiques telles que le volume cristallin, le module de la compression, le coefficient de la dilatation en volume, la capacité calorifique et la température de Debye sous l'effet de la pression et de la température. Plus tard, des conclusions pointues résumant les résultats évoqués auparavant sont données pour les deux systèmes étudiés SnX_2O_4 X : (Mg et Zn) et XCu_2Si_2 (X : Ca et Sr) où le lecteur pourra se référer, en voici :

Système : SnX_2O_4 X : (Mg et Zn)

- Les valeurs calculées des paramètres structuraux du réseau cristallin sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques.
- L'analyse des spectres de la structure des bandes électroniques, les densités d'états électroniques totales et partielle de ces composés montre qu'ils ont le caractère d'un semi-conducteur ayant gap direct (Γ - Γ), possédant comme valeurs 2.47 (1.85) et 0.351 (0.824) eV en utilisant LDA (GGA) pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 respectivement. Citant ici que ces valeurs sont en accord avec celles trouvées disponible dans la littérature.
- La nature des liaisons interatomiques a été évaluée en utilisant, à la fois le transfert de charge entre les atomes formant les deux composés (l'analyse de Milliken et de Hirschfeld) et l'analyse des spectres de la densité d'états électronique. Il s'est avéré qu'une mixture du caractère covalent-ionique existe dans les deux composés.

- Les paramètres optiques étudiés tels que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption, la réflectivité, la fonction de perte optique et de la conductivité optique offrent une référence pour des applications dans le domaine d'optoélectronique de ces deux composés. L'analyse de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ confirme qu'il existe certaines transitions optiques liées directement aux gaps d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction suivant des points de haute symétrie. On a trouvé que la constante statique diélectrique $\epsilon_1(0)$ est de 5.755 (6.942) et de 5.181(5.909) pour SnZn_2O_4 et SnMg_2O_4 en utilisant les données LDA (GGA) respectivement. En revanche, l'indice de réfraction statique $n(0)$ pour les deux composés vaut approximativement 2.40 (2.62) et 2.27 (2.43) en utilisant LDA (GGA) respectivement. Suite à l'analyse du spectre d'absorption, nous avons observé que le début d'absorption pour les deux composés est de 2.07 eV et 1.8 eV pour SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 respectivement ce qui permet l'émission ultraviolette. à partir de ces valeurs optiques trouvées, ces composés peuvent être susceptibles pour des applications dans des dispositifs optoélectroniques.
- Le calcul des constantes élastiques en état monocristallin et polycristallin indique que les deux matériaux sont plus résistifs à la compression uni-axiale comparé au cisaillement. Les valeurs des constantes élastiques en état monocristallin à pression d'équilibre en utilisant LDA et GGA vérifient les critères de stabilité mécaniques de Born, ce qui prouve la stabilité mécanique de la structure de ces deux matériaux. Ainsi que les C_{ij} calculés sont en accord avec les autres résultats théoriques ultérieurement. Les deux matériaux présentent un certain degré d'anisotropie élastique en cisaillement. En plus, on a trouvé que le coefficient A_Z demeure supérieur à 1, ce qui confirme que SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 sont plus rigides suivant la direction cristallographique diagonale $\langle 111 \rangle$.
- les modules d'élasticité en état polycristallin tels que le module de compression B , module de cisaillement G et module de Young E , rapport de poisson et les deux constantes de lamé sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature.

- La variation des C_{ij} est monotone sous pression, et donc ces deux composés sont mécaniquement stables dans l'intervalle de la pression 0 à 30GPa.
- les deux spinelles SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 sont des matériaux malléables, car les valeurs trouvées du rapport B/G sont supérieures à 1.75 en utilisant LDA et GGA.
- La variation à basse température pour les paramètres thermodynamiques (C_v , C_p et α) augmente en T^3 ensuite la capacité calorifique C_v converge vers la limite de Dulong et Petit.
- Le module de compression et la température de Debye sont presque constants à $T < 200$ K, puis ils commencent à décroître d'une façon linéaire à hautes températures.
- La variation de tous les paramètres thermodynamiques étudiés en fonction de la pression à des températures données a été explorée et discutées.

Système : XCu_2Si_2 (X :Ca et Sr) :

- Les paramètres structuraux obtenus telles que les constantes de réseau cristallin et le paramètre interne de l'atome de silicium sont en bon accord avec ceux disponibles dans le travail expérimental. L'énergie totale en fonction de volume cristallin est ajustée à l'aide d'une équation de Birch-Murnaghan dans le but de déterminer le module de compression et sa dérivée en fonction de la pression.
- L'analyse des structures électroniques montre un caractère métallique pour les deux composés étudiés dont la densité totale au niveau de Fermi égale à 1.55 et 1.74 états/eV/ maille pour CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 respectivement.
- Dans les deux composés, l'analyse des liaisons chimiques indique qu'il y a une mixture des deux caractères covalent et ionique.
- Le calcul des constantes élastiques en état monocristallin et polycristallin par des relations numériques est en bon accord avec les valeurs obtenues à partir d'un ajustement (EOS) et aussi avec celles obtenues à partir les compressibilités linéaires. Ce qui donne une fiabilité à notre méthode de calcul.

- Par l'utilisation de l'approche semi-empirique de Pugh, on a trouvé que le composé CaCu_2Si_2 est un matériau malléable par contre le composé SrCu_2Si_2 est fragile.
- Les composés sont caractérisés par une anisotropie élastique et on a trouvé que les deux composés sont rigides le long de la direction cristallographique [001] que dans la direction [100].
- Un certain degré d'anisotropie élastique apparaît dans les deux composés et cela par l'utilisation des quatre différents indices.
- Les propriétés thermodynamiques sont établies par l'utilisation du modèle de Debye dans une grande gamme de la température et de hautes pressions. Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la température conduit à un décroissement du module de compression et une augmentation en valeur de la capacité calorifique et le coefficient expansion thermique en volume à des pressions données. Mais à hautes pressions on a trouvé une valeur importante du module de la compression et une valeur inférieure du coefficient d'expansion thermique en volume à des températures fixes. La capacité calorifique tend vers une valeur constante dans la gamme des hautes pressions et à hautes températures.

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

- 1. Ab initio study of structural, elastic, electronic and optical properties of spinel SnMg_2O_4**
Physica B: Condensed Matter, Volume 405, Issue 18, 15 September 2010, Pages 4079-4085
M. Reffas, A. Bouhemadou, R. Khenata, T. Ouahrani, S. Bin-Omran
- 2. Ab initio prediction of the structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of the tetragonal ternary intermetallics XCu_2Si_2 (X = Ca, Sr)**
Eur. Phys. J. B (2014) 87: 283.
Mounir Reffas, Abdelmadjid Bouhemadou, Khelifa Haddadi, Saad Bin-Omran, Layachi Louail.
- 3. Brittle to Ductile Transition Dependence upon the Transition Pressure of MB_2 (M= Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W) Compounds**
CHINESE JOURNAL OF PHYSICS VOL. 53, 2015
T. Chihi, M. Reffas, M. Fatmi, A. Bouhemadou, B. Ghebouli, and M. A. Ghebouli
- 4. Ultra soft pseudo potential investigation of fundamental physical properties of CaXO_3 (X=Sn and Hf) distorted perovskites: A reference study to the perfect perovskites**
Physica B: Condensed Matter, Volume 429, 15 November 2013, Pages 95-105
Djellal Cherrad, D. Maouche, M. Boudissa, M. Reffas, L. Louail, M. Maamache, K. Haddadi, Y. Medkour.
- 5. First-principles prediction of the structural, elastic, electronic and optical properties of the Zintl phases MIn_2P_2 (M = Ca, Sr)**
Journal of Alloys and Compounds, Volume 577, 15 November 2013, Pages 587-599
N. Guechi, A. Bouhemadou, A. Guechi, M. Reffas, L. Louail, A. Bourzami, M. Chegaar, S. Bin-Omran
- 6. First principles study of structural, elastic and electronic properties of ACY_3 (A = Al, In and Tl)**
Computational Materials Science, Volume 47, Issue 4, February 2010, Pages 973-976
Y. Medkour, A. Roumili, D. Maouche, M. Reffas, A. Saoudi
- 7. Structural, elastic, electronic and optical properties of the cubic perovskites CaXO_3 (Hf and Sn)**
Solid State Communications, Volume 150, Issues 7–8, February 2010, Pages 350-355
D. Cherrad, D. Maouche, M. Reffas, A. Benamrani
- 8. First principles study of the structural, elastic, electronic and optical properties of CaSrTt (Tt=Si, Ge, Sn and Pb)**
Solid State Communications, Volume 152, Issue 19, October 2012, Pages 1800-1806
A. Saoudi, A. Hachemi, A. Ferhat-Hamida, Y. Medkour, M. Reffas, H. Hachemi, M. Maamache.
- 9. First-principles study of structural, elastic, electronic and optical properties of SrMO_3 (M=Ti and Sn)**
Solid State Communications, Volume 149, Issues 47–48, December 2009, Pages 2244-2249
B. Ghebouli, M.A. Ghebouli, T. Chihi, M. Fatmi, S. Boucetta, M. Reffas.
- 10. Effect of the antimony thin-film deposition sequence on copper-silicon interdiffusion**
ISSN 1580-2949 MTAEC9, 46(2)139(2012)
Menni Nasser, Boudissa Mokhtar, Benkerri Mahfoud, Reffas Mounir, Zekkar Fouzia, Benazzouz Chaouki



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Physica B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/physb

Ab initio study of structural, elastic, electronic and optical properties of spinel SnMg_2O_4

M. Reffas^a, A. Bouhemadou^{a,b,*}, R. Khenata^{b,c}, T. Ouahrani^d, S. Bin-Omran^b

^a Laboratory for Developing New Materials and their Characterization, Department of Physics, Faculty of Science, University of Setif, 19000 Setif, Algeria

^b Department of Physics and Astronomy, College of Science, King Saud University, P.O. Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia

^c Laboratoire de Physique Théorique, B.P. 230, Université de Tlemcen, Tlemcen 13000, Algeria

^d Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique, Université de Mascara, 29000 Mascara, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 March 2010

Received in revised form

15 June 2010

Accepted 27 June 2010

Keywords:

Semiconductor

Ab initio

Elastic constants

Electronic properties

Optical properties

Chemical bonding.

ABSTRACT

Ab initio study of structural, elastic, electronic and optical properties of the cubic spinel oxide SnMg_2O_4 has been reported using the pseudo-potential plane-wave method within the local density approximation and the gradient generalized approximation for the exchange and correlation potential. Computed lattice constant and internal free parameters are in good agreement with the available experimental results. The elastic constants and their pressure dependence are predicted using the static finite strain technique. A linear pressure dependence of the elastic stiffnesses is found. A set of isotropic elastic parameters and related properties, namely bulk and shear moduli, Young's modulus, Poisson's ratio, Lamé's coefficients, average sound velocity and Debye temperature are numerically estimated in the frame-work of the Voigt–Reuss–Hill approximation for SnMg_2O_4 polycrystalline. Band structure shows that SnMg_2O_4 has a direct band gap (Γ – Γ), which increases with increase in pressure. Density of states and Mulliken population analysis show that the Mg–O bond is typically covalent due to the O-2p and Mg-2p states hybridizations. In order to understand the optical properties of SnMg_2O_4 , the dielectric function, optical reflectivity, refractive index, extinction coefficient and electron energy loss function are calculated for radiation up to 40 eV. The pressure dependence of the zero-frequency limit of the real part of the dielectric function $\epsilon_1(0)$ and of the refractive index $n(0)$ has been investigated. This is the first quantitative theoretical prediction of the elastic, electronic and optical properties of the SnMg_2O_4 compound, and it still awaits experimental confirmation.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The ternary semiconductors have recently attracted attention for wide range of potential applications in device technology due to the presence of three different chemical compounds which allows, at least in principle, the tailoring of several important physical properties. The physics of these compounds spans many areas of fundamental and technological interest [1,2]. Basic compounds of this material family are the compounds with general formula AB_2C_4 , where A=Si, Ge, Sn; B=Mg, Zn, Cd; C=O, S, Se, Te. These ternary compounds usually exist in either a cubic spinel structure or an orthorhombic structure, according to the growth conditions. Many oxides of this family are characterized by their large band gaps (> 3 eV), thus transparent under normal conditions, energy separation between the first and second conduction bands, their very high transmissibility in the visible spectrum and by their

excellent electrical properties. Hence, they have emerged as promising transparent oxides (TCO's) in optoelectronic devices such as flat-panel displays, windshield defrosters and solar cells [3]. Many experimental and theoretical studies have been carried out to understand the structural, elastic, electrical and optical properties of this subfamily of cubic spinels [3–9].

SnMg_2O_4 , a member of this class of inorganic semiconductors called spinel oxides, is less studied compared to the other members of this family. It is the aim of this work to contribute to the understanding of the structural, elastic, electronic and optical properties of the cubic spinel SnMg_2O_4 and the effect of pressure on these properties, using ab initio calculations. Understanding these properties is of great importance for future eventual technological applications. Ab initio calculations offer one of the most powerful tools for carrying out theoretical studies of an important number of physical and chemical properties of the condensed matter with great accuracy. It is now possible to explain and predict properties of solids which were previously inaccessible to experiments. The obtained results are analyzed on the light of previous structural studies [5,10,11].

The rest of the paper has been divided in three parts. In Section 2, we briefly describe the computational techniques used in this

* Corresponding author at: Laboratory for Developing New Materials and their Characterization, Department of Physics, Faculty of Science, University of Setif, 19000 Setif, Algeria.

E-mail address: a_bouhemadou@yahoo.fr (A. Bouhemadou).

study. The most relevant results obtained for the structural, elastic, electronic and optical properties of the SnMg_2O_4 compound are presented and discussed in Section 3. Finally, in Section 4 we summarize the main conclusions of our work.

2. Computational details

The ab initio calculations are performed using the Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP) code [12]. In this code, the Kohn–Sham equations are solved within the frame-work of density functional theory [13,14] by expanding the wave functions of valence electrons in a basis set of plane waves with kinetic energy smaller than specified cut-off energy. The presence of tightly bound core electrons was represented by non-local ultra-soft pseudo-potentials of the Vanderbilt-type [15]. The states Sn: $5s^2 5p^2$, Mg: $2p^6 3s^2$ and O: $2s^2 2p^4$ were treated as valence states. The integrations over the Brillouin zone were replaced by discrete summation over special set of k-points using Monkhorst–Pack scheme [16]. Plane wave cut-off energy of 380 eV and a $5 \times 5 \times 5$ grid of Monkhorst–Pack points have been employed in this study to ensure well convergence of the computed structures and energies. For the calculation of the optical properties, which usually requires a dense mesh of uniformly distributed k-points, the Brillouin zone integration was performed using a $12 \times 12 \times 12$ grid of Monkhorst–Pack points. The exchange–correlation potential was treated within the LDA, developed by Ceperley and Alder [17] and parameterized by Perdew and Zunger [18], and within the GGA, developed by Perdew et al. [19].

The structural parameters of SnMg_2O_4 were determined using the Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shenno (BFGS) minimization technique [20]. The tolerance for geometry optimization was set as the difference of total energy within 5×10^{-6} eV/atom, maximum ionic Hellmann–Feynman force within 0.01 eV/Å and maximum stress within 0.02 eV/Å³.

Several methods are available for computation of stiffness coefficients, but currently the stress–strain method seems to be most commonly used [21] and this is the method used in present work. In this approach, the ground state structure is strained according to symmetry-dependent strain patterns with varying amplitudes and a subsequent computing of the stress tensor after a re-optimization of the internal structure parameters, i.e., after a geometry optimization with fixed cell parameters. The elastic stiffness coefficients are then the proportionality coefficients relating the applied stress to the computed strain. A cubic crystal has three different symmetry elements (C_{11} , C_{12} and C_{44}). One strain pattern, with non-zero first and fourth components, gives stresses related to all three independent elastic coefficients for the cubic system. The elastic stiffness coefficients were determined from a linear fit of the calculated stress as a function of strain.

Optical properties of solids are a major topic, both in basic research as well as for industrial applications. While for the former the origin and nature of different excitation processes is fundamental interest, the latter can make use of them in many optoelectronic devices [22]. The optical properties may be attracted from the knowledge of the complex dielectric function $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. The imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ was calculated from the momentum matrix elements between the occupied and unoccupied wave functions within the selection rules. The real part $\varepsilon_1(\omega)$ of dielectric function follows from the Kramers–Kronig relationship. There are two contributions to $\varepsilon(\omega)$, namely intraband and interband transitions. The contribution from intraband is important only for metals. The interband transitions can further be split into direct and indirect transitions. Here we neglect the indirect transitions which involve scattering of phonons and are expected to give only a small contribution to $\varepsilon(\omega)$ [23]. Optical constants such as the refractive index $n(\omega)$,

extinction coefficient $k(\omega)$, optical reflectivity $R(\omega)$, absorption coefficient $\alpha(\omega)$ and energy-loss spectrum $L(\omega)$ may be computed from the values of $\varepsilon(\omega)$.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

Cubic spinels with chemical formula AB_2X_4 have a closed-packed face-centred-cubic structure, with space group Fd-3m (#227), and their unit cell contains eight AB_2X_4 unit formulas. The 32 anions (X atoms) occupy the 32e site. The cations occupy either the tetrahedral 8a site (A atoms) or the octahedral 16d site (B atoms). There is only one internal parameter u , which specifies the deviation of the anions in the $\langle 111 \rangle$ direction. The description of the atomic positions in spinels is dependent on the choice of setting for the origin in the Fd-3m space group. Two different equipoints with point symmetries $-43m$ and $-3m$ are possible choices for the unit cell origin. In the ideal spinel with no anion deviation, $u_{ideal} = 0.25$ or 0.375 for origins at $-3m$ or $-43m$ symmetry, respectively [24]. The X atoms are positioned at the (u, u, u) positions, the eight A atoms at (0.125, 0.125, 0.125) and the sixteen B atoms at (0.5, 0.5, 0.5). Then its crystal structure is characterized by two free parameters: the lattice constant a and the internal anion parameter u . In most spinels, u lies between 0.24 and 0.275, if the origin of the unit cell is taken at $-3m$ point symmetry. The calculated lattice parameter a_0 and the internal structural parameter u , for SnMg_2O_4 as determined from geometry at $P=0$ GPa, are given in Table 1 together with the available experimental and theoretical results for comparison. The present results agree well with the previous experimental and theoretical reports for this compound [5,10,11]. Better theoretical results are obtained with the GGA. When comparing the results obtained within the GGA, the computed lattice constant a and the internal free parameter u deviate from the measured one within 0.4% and 1.0%, respectively, validating the method used here.

In order to show how the structural parameters behave under pressure in this compound, the equilibrium geometry of SnMg_2O_4 unit cell was computed at fixed values of applied hydrostatic pressure in the 0–30 GPa range, with the step of 5 GPa. At each pressure, a complete optimization of the structural parameters was performed. Pressure dependence of the internal parameter, u , is shown in Fig. 1(a). We clearly observe a quadratic dependence in the considered range of pressure. The solid curve is a quadratic least-squares fit; $u(P) = u(0) + \alpha P + (\beta/2)P^2$. The values of the first- (α) and second-order (β) pressure derivatives of the internal parameter u are found to be equal to $9.254 \times 10^{-5} (\text{GPa})^{-1}$ and $-14.956 \times 10^{-7} (\text{GPa})^{-2}$, respectively. The obtained pressure–unit cell volume (P – V) data set was used to obtain the Bulk modulus B_0 and its pressure derivative B' by fitting the data to the Birch–Murnaghan equation of state (EOS) [25] (Fig. 1(b)). The bulk modulus B_0 and its pressure derivative B' extracted from the EOS fitting are listed in Table 1. There is no reported value for B_0 in the literature.

3.2. Elastic constants and related properties

In Table 1, we list also our calculated values of the elastic constants (C_{11} , C_{12} and C_{44}) for SnMg_2O_4 . To date, no experimental or theoretical data for the elastic constants of the SnMg_2O_4 compound are available in the literature to be compared with our theoretical results. Then, our results can provide reference data for future investigations. The C_{44} , which reflects the resistance to shear deformation, is about 55% lower than C_{11} , which is related to the unidirectional compression along the principal crystal-

Table 1

Calculated lattice constant a_0 (in Å), free parameter interne u , bulk modulus B_0 (in GPa) and its pressure derivative B' , elastic constants C_{ij} (in GPa), shear modulus G (in GPa), Young's modulus E (in GPa), Poisson's ratios σ , Lamé's coefficients μ and λ (in GPa) and pressure derivatives of the elastic moduli for SnMg_2O_4 . These are compared to the available data.

	Present work		Experiments	Other calculations
	LDA	GGA		
a_0	8.525	8.777	8.60 [5], 8.639 [10] 8.635 [11]	8.566 [5]
u	0.2569	0.2582	0.260 [10,11]	0.2583 [5]
B_0	163.98 ^a	133.58 ^a		
	162.66 ^b	135.49 ^b		
B'	4.12 ^a	4.06 ^a		
	4.43 ^b	4.31 ^b		
C_{11}	228	180		
C_{12}	132	107		
C_{44}	102	90		
$\partial C_{11}/\partial p$	2.43	2.88		
$\partial C_{12}/\partial p$	4.84	4.65		
$\partial C_{44}/\partial p$	0.33	0.43		
G_R	70.3	56.6		
G_V	80.4	68.7		
G	75.4	62.7		
E	196.1	162.2		
σ	0.301	0.294		
λ	113.7	89.8		
μ	75.4	62.7		
B/G	2.17	2.10		

^a From elastic constants.
^b From EOS fit.

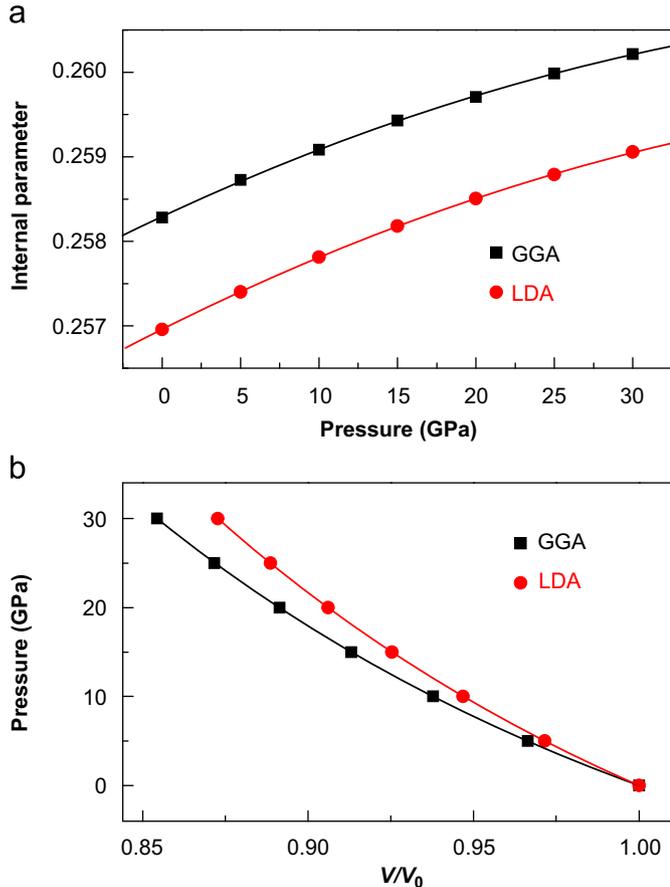


Fig. 1. (a) Internal parameter–pressure relation (u – P); the solid line is a quadratic least-squares fit: $u(P)=u(0)+\alpha P+(\beta/2)P^2$. (b) Pressure–volume relation (P – V); the solid line is given by the Birch–Murnaghan equation of state, for SnMg_2O_4 .

lographic directions, indicating the weak resistance to shear deformation compared to the resistance to the unidirectional compression.

To quantify the elastic anisotropy of SnMg_2O_4 , we have computed the anisotropy factor A from the present values of the elastic constants using the following expression [26]:

$$A = 2C_{44}/(C_{11}-C_{12}) \tag{1}$$

For an isotropic crystal A is equal to 1, while any value smaller or larger than 1 indicates anisotropy. The magnitude of the deviation from 1 is a measure of the degree of elastic anisotropy possessed by the crystal. The calculated anisotropic factor of SnMg_2O_4 is equal to 2.48 (2.13) using the GGA (LDA); so this compound is characterized by a large anisotropy.

From the theoretical elastic constants, we have computed the elastic wave velocities. The single-crystal elastic wave velocities in different directions are given by the resolution of the Christoffel equation [27]:

$$(C_{ijkl}n_jn_k - \rho v^2 \delta_{il})u_l = 0 \tag{2}$$

C_{ijkl} is the single-crystal elastic constant tensor, \mathbf{n} is the wave propagation direction, ρ is the density of material, \mathbf{u} is the wave polarization and v is the wave velocity. The solutions of this equation are of two types: a longitudinal wave with polarization parallel to the direction of propagation (v_L) and two shear waves (v_{T1} and v_{T2}) with polarization perpendicular to \mathbf{n} . The calculated elastic wave velocities along [1 0 0], [1 1 0] and [1 1 1] directions for the SnMg_2O_4 compound are listed in Table 2. The longitudinal waves are fastest along [1 1 1] and the shear waves are slowest along [1 1 0] for SnMg_2O_4 .

The ductile properties of materials are associated with their elastic constants. So we calculated the elastic constants of SnMg_2O_4 at different pressure. In Fig. 2, we present the variation of the elastic constants (C_{11} , C_{12} and C_{44}) and the bulk modulus (B) of SnMg_2O_4 with respect to the variation of pressure using the LDA method. We clearly observe a linear increase with increasing pressure in all curves of this compound in the considered range of pressure. In Table 1, we listed our results for the pressure derivatives $\partial C_{11}/\partial p$, $\partial C_{12}/\partial p$, $\partial C_{44}/\partial p$ and $\partial B/\partial p$ of SnMg_2O_4 using both the LDA and the GGA approximations. The atoms are closer under high pressure, then the electrostatic repulsive force among the electrons and the covalence increases. So it is difficult for the atoms to move due to the saturation of the covalence. The hardness is increased. For a cubic crystal under pressure P , the generalized elastic stability criteria [28,29] are:

$$\frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + P) > 0; \quad (C_{44} - P) > 0; \quad \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12} - 2P) > 0 \tag{3}$$

These criteria are satisfied in the studied pressure range, suggesting that SnMg_2O_4 is mechanically stable.

The elastic constants C_{11} , C_{12} and C_{44} are estimated from ab initio calculations for SnMg_2O_4 monocrystals. However, the prepared materials are in general polycrystalline, and therefore

Table 2

Elastic wave velocities (in ms^{-1}) for different propagation directions for the SnMg_2O_4 compound.

Direction	v_L		v_{T1}		v_{T2}	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
[1 0 0]	6781	6294	4536	4457	4536	4457
[1 1 0]	7541	7176	3111	2828	4536	4457
[1 1 1]	7778	7446	3648	3457	3648	3457

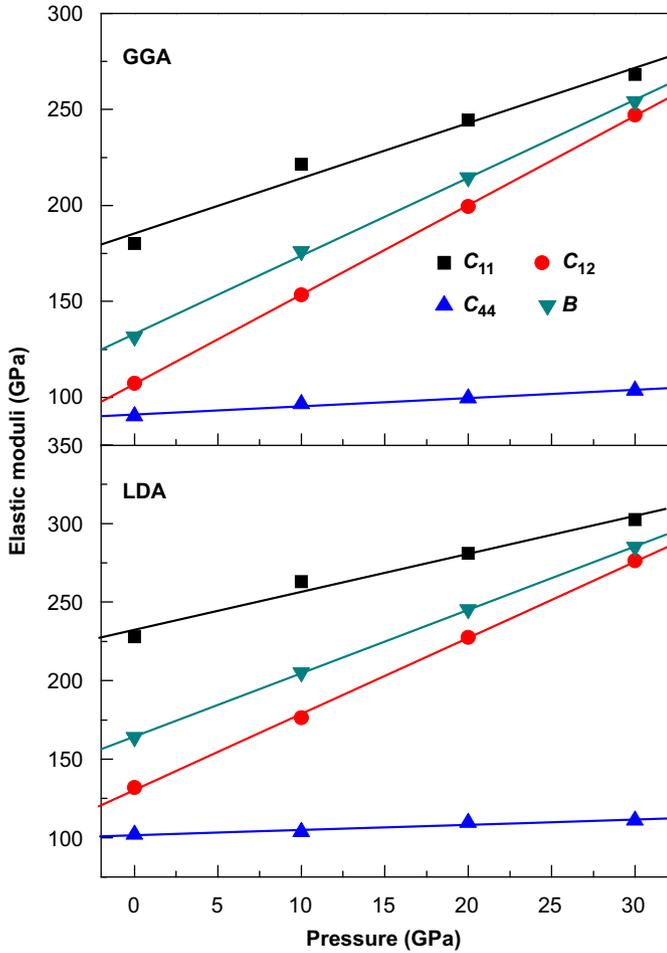


Fig. 2. Pressure dependence of the elastic constants C_{ij} and the bulk modulus B for SnMg_2O_4 .

it is important to evaluate the corresponding moduli for the polycrystalline phase. For this purpose we have applied the Voigt–Reuss–Hill approximation [30]. In this approach, the actual effective modulus for polycrystals could be approximated by the arithmetic mean of the two well-known bounds for monocrystals according to Voigt [31] and Reuss [32]. The main isotropic mechanical parameters for the cubic spinel SnMg_2O_4 , namely bulk modulus B , shear modulus G , Young's modulus E , Poisson's ratio σ and Lamé's coefficients μ and λ , which are the important elastic moduli for applications, are calculated from the elastic constants of the single-crystals using the following relations:

$$G = \frac{1}{2} \left[\frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} + \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \right] \quad (4)$$

$$E = 9BG/(3B + G) \quad (5)$$

$$\sigma = (3B - E)/(6B) \quad (6)$$

$$\lambda = \frac{E\sigma}{(1 - 2\sigma)(1 + \sigma)} \quad \text{and} \quad \mu = \frac{E}{2(1 + \sigma)} \quad (7)$$

Table 1 gives the calculated values of the mentioned elastic moduli for polycrystalline SnMg_2O_4 aggregate. The relation $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ provides a useful internal consistency check between the various computational procedures. As it is shown in Table 1, the obtained bulk modulus of SnMg_2O_4 calculated using this relation agrees well with that obtained from the Birch–Murnaghan EOS fit. This might be an estimate of the

reliability and accuracy of the predicted elastic constants for SnMg_2O_4 .

According to the empirical formula of Pugh [33], one can estimate the brittle and ductile behaviors of polycrystalline materials by considering the bulk modulus B as the resistance to fracture and the shear modulus G as the resistance to plastic deformation. This formula states that the critical value of the ratio B/G separates the ductile and brittle behaviour of materials is around 1.75; i.e., if $B/G > 1.75$ the material behaves in a ductile manner; otherwise the material behaves in a brittle manner. The obtained B/G ratios for SnMg_2O_4 is equal to 2.10 (2.17) using the LDA (GGA). According to this value, the SnMg_2O_4 compound behaves as ductile materials. The consequence of ductility is the less sensitivity for thermal shocks, as the material can efficiently dissipate thermal stress via plastic deformations. Thus, a ductile solid can support large thermal shocks.

Once we have calculated the Young's modulus E , the bulk modulus B and the shear modulus G , we may obtain the Debye temperature, which is an important fundamental parameter closely related to many physical properties such as specific heat and melting temperature. At low temperatures the vibrational excitations arise solely from acoustic vibrations. Hence, at low temperature the Debye temperature calculated from elastic constants is the same as that determined from specific heat measurements. One of the standard methods to calculate the Debye temperature θ_D is from elastic constants data, since θ_D may be estimated from the average sound velocity, v_m , by the following equation [34]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3}{4\pi V_a} \right]^{1/3} v_m \quad (8)$$

where h is the Planck's constant, k_B the Boltzmann's constant and V_a is the average atomic volume. The average sound velocity in the polycrystalline material is given by [35]

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (9)$$

where v_l and v_t are the longitudinal and transverse sound velocities in an isotropic material. These can be obtained from the shear modulus G and the bulk modulus B , by the use of the Navier's equation [34]:

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad \text{and} \quad v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (10)$$

The calculated sound velocities and Debye temperature as well as the density of SnMg_2O_4 are given in Table 3. Our calculation shows that the SnMg_2O_4 compounds have a relative high Debye temperature values; it is found to be equal to 582 K (538 K) using the LDA (GGA), revealing that it possesses a rather stiff lattice and therefore good thermal conductivity.

3.3. Electronic properties

The LDA calculated energy band structure of SnMg_2O_4 along the higher symmetry directions in the Brillouin zone is shown in Fig. 3. The calculated band structure profiles using the LDA and GGA for SnMg_2O_4 are similar except for the value of their band gaps. The zero of energy is chosen to coincide with the top of the valence band. The upper valence band maximum (UVBM) and the lower conduction band minimum (LCBM) occur at Γ point, making SnMg_2O_4 to be a direct gap material (Γ – Γ) of 2.47 eV (1.85 eV) using the LDA (GGA). The important features of the band structure (main band gaps) for this compound are given in Table 4. It is well known that the LDA and GGA calculations underestimate the fundamental gap of semiconductors; so the

cubic SnMg₂O₄ may have a larger gap. Note that there are no experimental or theoretical data available for comparison.

To know the nature of the band structure, we have calculated the total density of state (TDOS) and the partial density of state (PDOS) of each element as shown in Fig. 4, which indicate the angular momentum character of the different bands. The structure situated in the energy range –17.91 to –15.0 eV is mainly formed from O-2s; Mg-3s and Sn-5s+5p states also make some small contributions. The structure located between –6.92 and –5.25 eV is due to the Sn-5s states with some contribution from O-2p orbitals.

Table 3

Calculated density ρ (in g/cm³), longitudinal, transverse and average sound velocity (v_l, v_t, v_m , respectively, in ms⁻¹) and Debye temperatures (θ_D , in K) for the SnMg₂O₄ compound.

	ρ	v_l	v_t	v_m	θ_D
LDA	4.96	7303	3897	4355	582
GGA	4.54	6881	3714	4145	538

The upper valence band (UVB), located between –4.91 and 0 eV, consists of O-2p, Mg-3s+2p and Sn-5p states. The states in the upper part of UVB (near the Fermi level) are dominantly O-2p hybridized with Mg-3s+2p states. The bottom of conduction bands arises mostly from the mixture of O-2p, Mg-2p and Sn-5p states.

In order to investigate the effect of pressure on the size of the energy gaps of SnMg₂O₄, the band gap energies at selected symmetry points are studied as a function of pressure. Fig. 5 shows the plots of the pressure variation of the direct gaps ($\Gamma-\Gamma$, $L-L$ and $X-X$) and indirect gaps ($\Gamma-L$ and $\Gamma-X$) for SnMg₂O₄. All the calculated band gaps are well fitted to a quadratic polynomial:

$$E_g(P) = E_g(0) + \alpha P + (\beta/2)P^2$$

where E_g is the energy band gap, P is the pressure, α and β are the first- and second-order pressure derivatives, respectively. The calculated values of α and β of direct gap ($\Gamma-\Gamma$, $L-L$ and $X-X$) and indirect gap ($\Gamma-L$ and $\Gamma-X$) are given in Table 4. All the gaps increase when pressure is enhanced.

We have calculated the charge transfer and bond populations in order to understand the bonding behaviors. Table 5 shows the

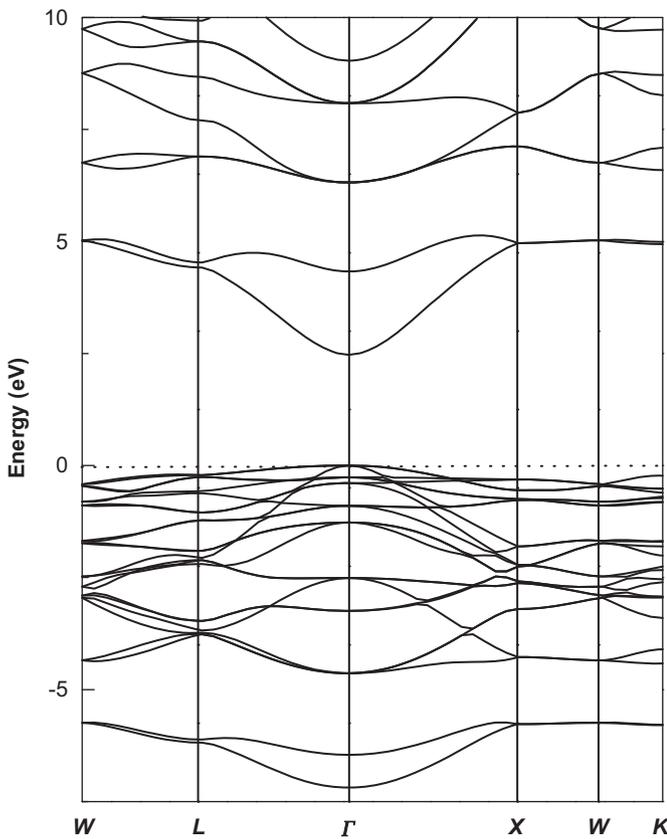


Fig. 3. Band structure along the principal high-symmetry directions in the Brillouin zone for SnMg₂O₄.

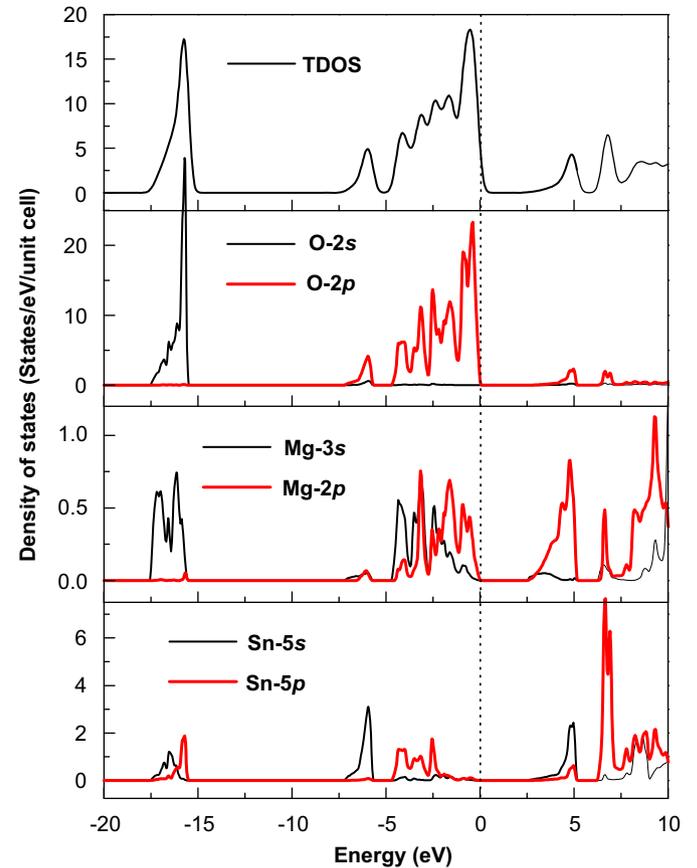


Fig. 4. Total and partial densities of states for SnMg₂O₄.

Table 4

Some direct band gaps ($\Gamma-\Gamma$, $L-L$, $X-X$) and indirect band gaps ($\Gamma-L$ and $\Gamma-X$) and their first- and second-order pressure derivatives for the SnMg₂O₄ compound using the LDA method. $E_g(P) = E_g(0) + \alpha P + (\beta/2)P^2$, E_g in eV, α in meV (GPa)⁻¹, β in meV (10 GPa)⁻².

	$\Gamma-\Gamma$		$L-L$		$X-X$		$\Gamma-L$		$\Gamma-X$	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
$E_g(0)$	2.47	1.85	4.69	3.93	5.28	4.49	2.69	2.04	2.78	2.10
α	32.39	40.5	28.54	39.8	31.37	33.76	33.29	42.97	41.53	43.17
$\beta/2$	-29.2	-42.9	-13.5	-35	-15.75	-0.25	-25.25	-46.5	-47.5	-37.5

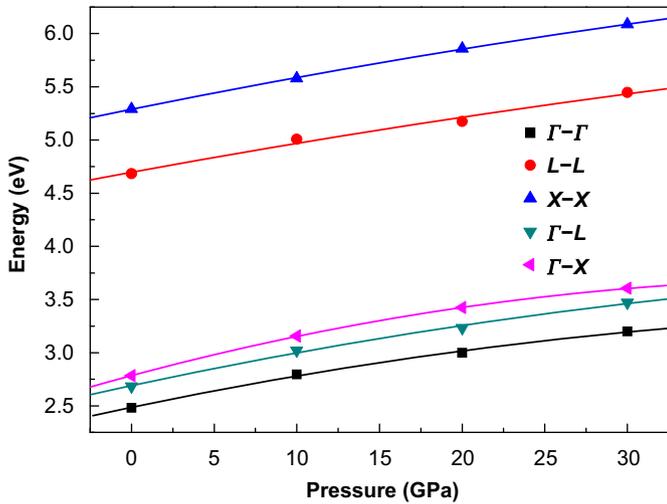


Fig. 5. The gaps ($\Gamma-\Gamma$, $L-L$, $X-X$, $\Gamma-L$, $\Gamma-X$) of SnMg_2O_4 versus pressure, using the LDA method.

Table 5

Mulliken charges (in electrons), bond lengths (in Å) and bond populations for the SnMg_2O_4 compound.

Species	Charge	Bond length	Bond population
Sn	1.46	O-Sn: 1.948	0.11
Mg	1.47	O-Mg: 2.074	0.70
O	-1.10		

effective ionic valence, bond lengths and bond populations, calculated using the Mulliken analysis, for the spinel oxide SnMg_2O_4 . We find that electrons flow from Mg and Sn to O with oxygen gaining a total of 1.10 electrons per atom, with 1.47 electrons coming from magnesium and 1.46 electrons from tin. This suggests an effective ionic valence $\text{Mg}^{+1.47}$, $\text{Sn}^{+1.46}$ and $\text{O}^{-1.10}$ for Mg, Sn and O atoms, respectively. The bond populations indicate the overlap degree of the electron cloud of two bonding atoms and can be used to access covalent or ionic nature of a chemical bond. For the bond populations, the lowest and highest values imply that the chemical bond exhibits strong ionicity and covalency, respectively [36,37]. In the spite of this, the Mg-O bond possesses a covalent bonding character, while the Sn-O bond has an ionic bonding character. Therefore, we conclude that the bonding behaviour of SnMg_2O_4 is a combination of covalent and ionic nature.

3.4. Optical properties

The calculated optical properties at the equilibrium lattice constant, using the LDA, are presented in Figs. 6 and 7, for the energy range up to 40 eV. Fig. 6 shows the real and imaginary parts of the frequency-dependent dielectric function for the cubic spinel SnMg_2O_4 . The absorptive part of the dielectric function $\epsilon_2(\omega)$ exhibit five major structures labelled A (2.62 eV), B (5.79 eV), C (9.2 eV), D (12.38 eV) and E (13.9 eV) as shown in Fig. 6. The first peak at about 2.62 eV originates predominantly from the transitions of the uppermost valence electrons (O-2p states) to the first conduction band (Mg-2p states) along ($\Gamma-\Gamma$) direction; this is due to the fundamental gap. Peaks B and C correspond to the transitions from Sn-5p, Mg-3s+2p and O-2p valence bands to Sn-5s, O-2p and Mg-2p conduction bands. It is noted that a peak in $\epsilon_2(\omega)$ does not correspond to a single interband transition, since many direct or indirect transitions may be found in band structure with an energy corresponding to the

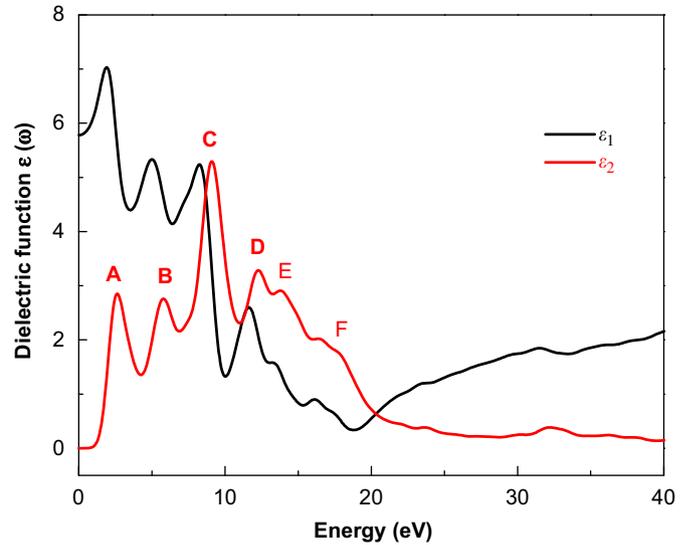


Fig. 6. Real part $\epsilon_1(\omega)$ and imaginary part $\epsilon_2(\omega)$ of the dielectric function for SnMg_2O_4 .

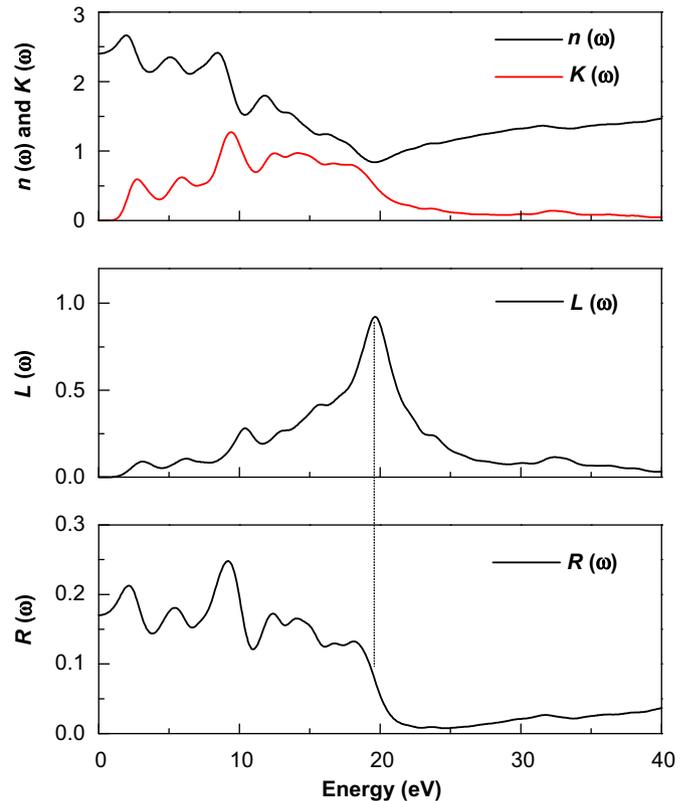


Fig. 7. (a) Refractive index $n(\omega)$ and extinction coefficient $k(\omega)$, (b) electron energy loss $L(\omega)$ and (c) reflectivity spectra $R(\omega)$ for SnMg_2O_4 .

same peak [38,39]. Peaks D and E are ascribed to the transitions of inner electron excitations from Sn-5s and O-2p to conduction bands. We note that since the LDA underestimates the band gap of semiconductors, the calculated positions of structures in the optical spectra may also be smaller than the experimental values which are not available at the moment. We hope our calculation will stimulate some optical measurements on SnMg_2O_4 . The zero-frequency limit of the dielectric function $\epsilon(0)$ is an important physical quantity. The calculated value of $\epsilon(0)$ at the equilibrium lattice constant is about 5.76.

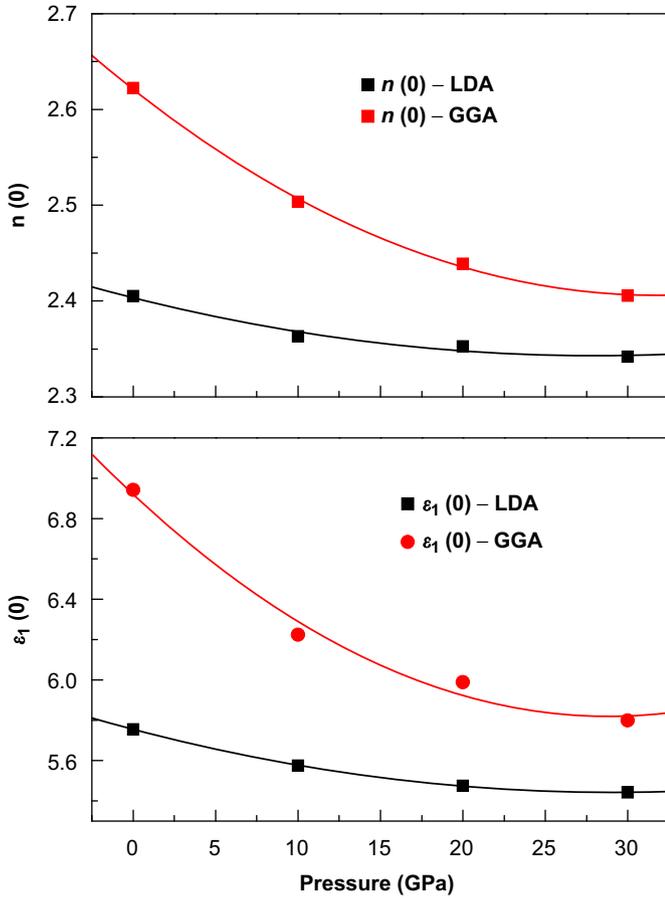


Fig. 8. Pressure dependence of the static dielectric constant $\epsilon_1(0)$ and static refractive index $n(0)$ for SnMg_2O_4 .

The refractive index and the extinction coefficient are displayed in Fig. 7(a). The static refractive index $n(0)$ is found to have the value 2.405. The origin of the structures in the imaginary part of the dielectric function also explains the structures in the refractive index. The electron energy loss function $L(\omega)$ is an important factor describing the energy loss of a fast electron traversing in a material. The prominent peaks in $L(\omega)$ spectra represent the characteristic associated with the plasma resonance (a collective oscillation of the valence electrons) and the corresponding frequency is the so-called plasma frequency ω_p . The peaks of $L(\omega)$ correspond to the trailing edges in the reflection spectra, for instance, the prominent peaks of $L(\omega)$, situated at about 19.66 eV, (Fig. 7(b)) are situated at energies corresponding the abrupt reductions of $R(\omega)$ (Fig. 7(c)).

The pressure dependence of the static dielectric constant and the static refractive index of the SnMg_2O_4 compound are shown in Fig. 8. We remark that the static dielectric constant and the refractive index decrease monotonously with increasing pressure. $\epsilon_1(0)-P$ and $n(0)-P$ data are fitted to a quadratic polynomial as follows:

$$\text{LDA} \begin{cases} n(0) = 2.403 - 4.32 \times 10^{-3}P + 7.725 \times 10^{-5}P^2 \\ \epsilon_1(0) = 5.754 - 2.14 \times 10^{-2}P + 3.677 \times 10^{-5}P^2 \end{cases}$$

$$\text{GGA} \begin{cases} n(0) = 2.621 - 1.5 \times 10^{-2}P + 2.135 \times 10^{-4}P^2 \\ \epsilon_1(0) = 6.920 - 7.63 \times 10^{-2}P + 1.32 \times 10^{-2}P^2 \end{cases}$$

The pressure P is in GPa unit.

4. Conclusions

We have studied the structural, elastic, electronic and optical properties of the cubic spinel oxide SnMg_2O_4 using PP-PW method. For the structural properties, our results are in good agreement with experiments and other calculations; validating the method used in present work. We have predicted the elastic parameters and related properties for monocrystals and polycrystalline SnMg_2O_4 . Linear pressure dependence of the elastic constants and bulk modulus is found. Band structure shows a direct band gap which increases under pressure effect. Analysis of the PDOS reveals that the top of the valence band is formed of O-2p states and the bottom of the conduction band consist of Mg-2p bands. We have calculated the effective charge on each atom using Mulliken population analysis which reveals that the bonding behaviour of SnMg_2O_4 is a combination of covalent and ionic nature. The dielectric function, refractive index, extinction coefficient, reflectivity spectrum and electron energy loss are calculated for radiation up to 40 eV. The static dielectric constant and the static refractive index decreases with increasing pressure.

References

- [1] S.K. Deb, A. Zunger (Eds.), Proceeding of Seventh International Conference on Ternary and Multinary Compounds, MRS, Pittsburg, 1987.
- [2] S. Lundqvist, E. Tosatti, M.P. Tosi, Y. Lu (Eds.), Proceeding of the Adriatico Research Conferences on High Temperatures Superconductors, World Scientific, Singapore, 1987.
- [3] D. Segev, S-H. Wei, Phys. Rev. B 71 (2005) 125129.
- [4] T.J. Coutts, D.L. Young, X. Li, W.P. Mulligan, X. Wu, J. Vac. Sci. Technol. A 18 (2000) 2646.
- [5] S-H. Wei, S.B. Zhang, Phys. Rev. B 63 (2001) 045112.
- [6] X. Wu, T.J. Coutts, W.P. Mulligan, J. Vac. Sci. Technol. A 15 (1997) 1057.
- [7] B. Li, L. Zeng, F. Zhang, Phys. Stat. Sol. A 201 (2004) 960.
- [8] A. Bouhemadou, R. Khenata, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 15 (2007) 787.
- [9] A. Bouhemadou, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 16 (2008) 055007.
- [10] P. Poix, Ann. Phys. 9 (1964) 261.
- [11] V.A. Bokov, G.V. Novikov, O.B. Proskuryakov, Y.G. Saksonov, V.A. Trukhtanov, S. Yushchuk, Fizika Tverdogo Tela (Solid State Phys.) 10 (1968) 1080.
- [12] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 2717.
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [14] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [15] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892.
- [16] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [17] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [18] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [19] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [20] T.H. Fischer, J. Almlof, J. Phys. Chem. 96 (1992) 9768.
- [21] V. Milman, B. Winkler, M.J.J. Probert, J. Phys.: Condens. Matter 17 (2005) 2233.
- [22] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 1.
- [23] N.V. Smith, Phys. Rev. B 3 (1971) 1862.
- [24] S.M. Hosseini, Phys. Stat. Sol. (b) 245 (2008) 2800.
- [25] F.J. Birch, Geophys. Res. 83 (1978) 1257.
- [26] M.J. Mehl, B.M. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, in: Intermetallic Compounds: Principles and Practice, vol. 1: Principles, John Wiley and Sons, London, 1995.
- [27] B.B. Karki, L. Stixrude, S.J. Clark, M.C. Warren, G.J. Ackland, J. Crain, Am. Mineral. 82 (1997) 51.
- [28] S. Yip, J. Li, M. Tang, J. Wang, Mater. Sci. Eng. A 317 (2001) 236.
- [29] G.V. Sin'ko, N.A. Smimov, J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 6989.
- [30] R. Hill, Proc. Phys. Soc. London A 65 (1952) 349.
- [31] W. Voigt, in: Lehrbuch der Kristallphysik, Teubner, Leipzig, 1928.
- [32] A. Reuss, A. Angew. Math. Mech. 9 (1929) 49.
- [33] S.F. Pugh, Philos. Mag. 45 (1954) 823.
- [34] O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids 24 (1963) 909.
- [35] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, in: Elastic Constants and their Measurements, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [36] M.D. Segall, C.J. Pickard, R. Shah, M.C. Payne, Phys. Rev. B 73 (2006) 045108.
- [37] J. Sun, X.F. Zhou, Y.X. Fan, J. Chen, H.T. Wang, Phys. Rev. B 54 (1996) 16317.
- [38] M.Q. Cai, Z. Yin, M.S. Zhang, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 14.
- [39] C. Li, B. Wang, R. Wang, H. Wang, X. Lu, Comput. Mater. Sci. 42 (2008) 614.

Ab initio prediction of the structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of the tetragonal ternary intermetallics XCu_2Si_2 ($\text{X} = \text{Ca}, \text{Sr}$)

Mounir Reffas¹, Abdelmadjid Bouhemadou^{2,a}, Khelifa Haddadi¹, Saad Bin-Omran³, and Layachi Louail¹

¹ Unité de recherche matériaux émergents, University of Setif 1, 19000 Setif, Algeria

² Laboratory for Developing New Materials and their Characterization, University of Setif 1, 19000 Setif, Algeria

³ Department of Physics and Astronomy, College of Science, King Saud University, P.O. Box 2455, 11451 Riyadh, Saudi Arabia

Received 4 August 2014 / Received in final form 16 October 2014

Published online 1 December 2014 – © EDP Sciences, Società Italiana di Fisica, Springer-Verlag 2014

Abstract. Structural parameters, electronic structure, elastic constants and thermodynamic properties of the tetragonal ternary intermetallics CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 are investigated theoretically for the first time using the plane-wave ultra-soft pseudopotential method based on the density functional theory. The calculated equilibrium structural parameters agree well with the existing experimental data. Pressure dependence of the structural parameters is also explored. Analysis of the band structure, total and site-projected l -decomposed densities of states and valence charge distributions reveals the conducting character of both considered materials with a mixture of ionic-covalent chemical bonding character. Pressure dependences of the single-crystal elastic constants C_{ij} for CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 are explored. The elastic wave velocities propagating along the principal crystallographic directions are numerically estimated. The elastic anisotropy is estimated and further illustrated by 3D-direction-dependent of the Young's modulus. A set of some macroscopic elastic moduli, including the bulk, Young's and shear moduli, Poisson's coefficient, average elastic wave velocities and Debye temperature, were calculated for polycrystalline CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 from the C_{ij} via the Voigt-Reuss-Hill approximations. Through the quasiharmonic Debye model, which takes into account the phonon effects, the temperature and pressure dependencies of the bulk modulus, unit cell volume, volume thermal expansion coefficient, Debye temperature and volume constant and pressure constant heat capacities of CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 are explored systematically in the ranges of 0–40 GPa and 0–1400 K.

1 Introduction

The ternary intermetallic compounds with chemical formula AM_2X_2 , crystallizing in the ThCr_2Si_2 -type body centred tetragonal structure (space group I4/mmm), form the largest family member in the crystal world; about 700 compounds [1–3]. In this structure, A is typically a rare earth, an alkaline earth or an alkali element; M is a transition metal, X is an element of Groups 15 (VA), 14 (IVA) or 13 (IIIA) of the periodic table [4]. The ThCr_2Si_2 -type structure family attracts a considerable attention [5–8] because many members of this family have certain unusual properties and a variety of low temperature physical properties, such complex magnetic ordering [9,10], valence fluctuation [11], Kondo effect, superconducting [12] and phase transition [13–15].

As members of the ternary ThCr_2Si_2 -type crystal family, the ACu_2Si_2 compounds, where A is a rare earth element, such as CeCu_2Si_2 , EuCu_2Si_2 and YbCu_2Si_2 compounds, have been extensively studied during the past

decades in their standard states as well as versus temperature and/or pressure [9,15–34]. However, a survey of the literature shows that the ACu_2Si_2 compounds, where A is an alkaline earth element, such as CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 , have been the subject of a very limited number of investigations [16,31]. The synthesis and structural properties of CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 have been reported a long time ago by Palenzona and collaborators [16] and Eisenmann et al. [31]. Apart structural properties, experimental data on the other physical properties of CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 are scarce. No theoretical studies on these compounds have been reported yet. Therefore, we hope that the present reported ab initio results on the structural parameters, electronic structures, elastic constants and thermodynamic properties can help to offer a theoretical support to the existing experimental data and to provide basis for future experimental and eventual applications of the ternary intermetallics CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 .

The rest of this paper is organized as follows. The computational details and theoretical methods are introduced in Section 2. In Section 3, the results of the structural,

^a e-mail: a_bouhemadou@yahoo.fr

elastic, thermodynamic and electronic properties of the two considered compounds are presented and analysed. Section 4 concludes the paper with a brief review of the main results.

2 Computational method

All present ab initio calculations are carried out by means of plane-wave pseudo-potential method as implemented in CASTEP code [35]. The generalized gradient approximation with the Wu-Cohen functional (GGA-WC) [36] is used to treat the exchange-correlation potential. Vanderbilt-type ultra-soft pseudo-potentials [37] are employed to model the electron-ion interactions. The plane-wave basis set cut-off is set at 410 eV. For the Brillouin zone sampling, the $8 \times 8 \times 5$ Monkhorst-Pack mesh [38] is adopted.

The Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) minimization technique is used to determine the optimized geometries [39]. For the optimized geometry calculations, the convergence criteria were as follows: 2.0×10^{-6} eV/atom for energy, 0.01 eV/\AA^{-1} for maximal force, 0.02 GPa for maximal stress and $5.0 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ for maximal displacement. For the electronic minimization, the smearing of the electronic occupation is done using Gaussian scheme with a smearing width equal to 0.1 eV. The single-crystal elastic coefficients (C_{ij}) are obtained via the finite strain-stress method [40] and the polycrystalline-elastic parameters are derived from the obtained C_{ij} through the Voigt-Reuss-Hill approximation [41–44].

As rule, ab initio calculations have been done for $T = 0 \text{ K}$, where there is no thermal excitation of nuclei. To taking into account the thermal excitation of nuclei, without using empirical parameters, two directions are followed: the first uses the Debye model and the second is based on the approximate construction of the phonon dispersion relations. In the present work, the Debye model is used. From an energy-volume (E - V) relationship in the static approximations, obtained via total energy ab initio calculations, the Gibbs program [45], based on the quasi-harmonic Debye model, allows us to evaluate the Debye temperature, to obtain the Gibbs free energy $G(V; P, T)$ and to minimize G for deriving the thermal equation of state (EOS) $V(P, T)$. Other macroscopic properties related to P and T are derived by using standard thermodynamic relations. Detailed description of the quasi-harmonic Debye model can be found in reference [45].

3 Results and discussions

3.1 Structural properties

CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 crystallize in the tetragonal ThCr_2Si_2 -type structure (space group $I4/mmm$; No. 139). The unit cell contains two chemical formula units ($Z = 2$), where the Wyckoff atomic positions are: Ca/Sr $2a(0,0,0)$, Cu $4d(0, 0.5, 0.25)$, Si $4e(0,0,z_{\text{Si}})$, where z_{Si} is

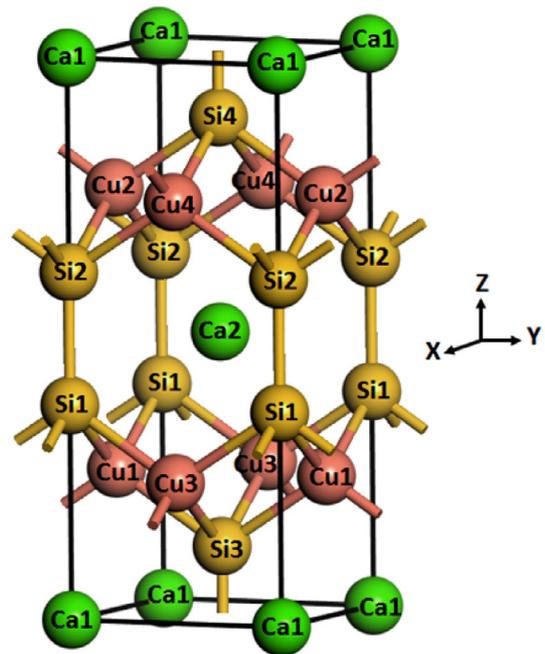


Fig. 1. The unit cell of the tetragonal CaCu_2Si_2 . One Cu atom is bounded by four Ca atoms forming the CuSi_4 -tetrahedron layers (not explicitly shown in the figure for clarity), Ca cations lie between the $[\text{Cu}_2\text{Si}_2]$ blocks to connect them together. Numbers are introduced to distinguish the different bonds between the same chemical elements.

the so-called internal coordinate; the stacking sequence is $\dots \text{Ca}/[\text{Cu}_2\text{Si}_2]/\text{Ca}\dots$ as shown in Figure 1. Therefore, the crystalline structure of the considered compounds is characterized by three parameters not fixed by the symmetry group: the two lattice constants, a and c , and the z coordinate of the Si atom. The relaxed lattice parameters, including the lattice constants a and c , the internal coordinate z_{Si} and the interatomic bond-lengths for both studied compounds are recapitulated in Table 1 together with the available experimental findings [16,31]. Compared with the experimental values [16,31], the calculated relaxed lattice parameters a , c and z_{Si} are underestimated by about 0.4, 1.8 and 1.3%, respectively, for CaCu_2Si_2 , and by about 3.3, 1.6 and 1.1%, respectively, for SrCu_2Si_2 . Knowing that our results are estimated for zero temperature and the experimental ones are measured at ambient temperature (300 K), we can conclude that our predicted lattice parameter values are in a good agreement with the experimental data, which serves as proof of the reliability of our calculations.

The calculated Si-Si bond lengths between neighboring $[\text{Cu}_2\text{Si}_2]/[\text{Cu}_2\text{Si}_2]$ blocks in CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 (2.373 and 2.461 Å, respectively) are comparable with Cu-Si bond lengths inside these blocks in CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 (2.378 and 2.414 Å, respectively), which means there are simultaneously formation of heteropolar Cu-Si bonds inside blocks and direct unipolar Si-Si bonds between the corresponding blocks. These results allow us to expect that the bonding in both CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2

Table 1. Calculated equilibrium structural parameters: lattice constants a and c (in Å), internal coordinate z_{Si} , bulk modulus B_0 (in GPa) and its pressure derivative B' , the interatomic distances d (in Å), and the atomic coordinates for the tetragonal CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 , compared to the available experimental data. For the atomic numbering see Figure 1.

Properties	CaCu_2Si_2		SrCu_2Si_2	
	This work	Expt. [16]	This work	Expt. [31]
a	4.023	4.062	4.153	4.20
c	9.817	9.910	9.841	10.0
z_{Si}	0.379	0.384	0.375	0.379
B_0	99.26		94.38	
B'	4.356		4.336	
$d_{\text{Si1-Si2}}$	2.3732		2.4606	
$d_{\text{Si1-Cu1}}$	2.3780		2.4138	
$d_{\text{Cu1-Cu3}}$	2.8452		2.9371	
$d_{\text{Si1-X2}}$	3.0827		3.1844	
$d_{\text{X2-Cu1}}$	3.1736		3.2197	
$d_{\text{Si1-X1}}$	3.7222		3.6903	
$d_{\text{Si1-Si3}}$	3.8111		3.9312	
$d_{\text{Si1-Cu2}}$	4.1598		4.2348	
$d_{\text{Cu1-Cu2}}$	4.9088		4.9206	
$d_{\text{X1-X2}}$	5.6737		5.7305	
Atomic coordinates				
X1	(0, 0, 0)		(0, 0, 0)	
X2	(0.5, 0.5, 0.5)		(0.5, 0.5, 0.5)	
Cu1	(0, 0.5, 0.25)		(0, 0.5, 0.25)	
Cu2	(-0.5, 0, 0.25)		(-0.5, 0, 0.25)	
Cu3	(0, 0.5, -0.25)		(0, 0.5, -0.25)	
Cu4	(0.5, 0, -0.25)		(0.5, 0, -0.25)	
Si1	(0, 0, 0.379)		(0, 0, 0.375)	
Si2	(0.5, 0.5, 0.879)		(0.5, 0.5, 0.875)	
Si3	(0, 0, -0.379)		(0, 0, -0.375)	
Si4	(0.5, 0, 0.121)		(0.5, 0.5, 0.125)	

should be very anisotropic. It is worth to note also that the computed angles Si1-Cu1-Si1 (which are equal to 115.56° for CaCu_2Si_2 and 118.73° for SrCu_2Si_2) and Cu1-Si1-Cu1 (which are equal to 73.49° for CaCu_2Si_2 and 74.95° for SrCu_2Si_2) in the tetrahedrons $\{\text{CuSi}_4\}$ (see Fig. 1) are far from the ideal tetrahedron angle (which is equal to 109.5°).

In order to verify the thermodynamic stability of the tetragonal ternary intermetallics CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 , their cohesive energies (E_{coh}) and formation enthalpies (ΔH) are computed through the following expressions:

$$E_{\text{coh}} = \frac{1}{N_{\text{X}} + N_{\text{Cu}} + N_{\text{Si}}} \left[E_{\text{Tot}}^{\text{XCu}_2\text{Si}_2} - \left(N_{\text{X}} E_{\text{Tot}}^{\text{X(atom)}} + N_{\text{Cu}} E_{\text{Tot}}^{\text{Cu(atom)}} + N_{\text{Si}} E_{\text{Tot}}^{\text{Si(atom)}} \right) \right] \quad (1)$$

$$\Delta H = \frac{1}{N_{\text{X}} + N_{\text{Cu}} + N_{\text{Si}}} \left[E_{\text{Tot}}^{\text{XCu}_2\text{Si}_2} - \left(N_{\text{X}} E_{\text{Tot}}^{\text{X(solid)}} + N_{\text{Cu}} E_{\text{Tot}}^{\text{Cu(solid)}} + N_{\text{Si}} E_{\text{Tot}}^{\text{Si(solid)}} \right) \right]. \quad (2)$$

Here, $E_{\text{Tot}}^{\text{X(atom)}}$, $E_{\text{Tot}}^{\text{Cu(atom)}}$ and $E_{\text{Tot}}^{\text{Si(atom)}}$ are the total energies of the isolated X ($\text{X} = \text{Ca, Sr, Cu}$ and Si atoms, respectively). $E_{\text{Tot}}^{\text{XCu}_2\text{Si}_2}$, $E_{\text{Tot}}^{\text{X(solid)}}$, $E_{\text{Tot}}^{\text{Cu(solid)}}$ and $E_{\text{Tot}}^{\text{Si(solid)}}$ are the total energies of the mentioned compounds in the solid state. The smaller the negative values of these thermodynamic parameters, the more stable the

compounds. The obtained results for the cohesive energies are $E_{\text{coh}}^{\text{CaCu}_2\text{Si}_2} = -4.726$ eV/atom and $E_{\text{coh}}^{\text{SrCu}_2\text{Si}_2} = -4.630$ eV/atom, and for the formation enthalpies are $\Delta H^{\text{CaCu}_2\text{Si}_2} = -0.349$ eV/atom and $\Delta H^{\text{SrCu}_2\text{Si}_2} = -0.310$ eV/atom, which indicate that both investigated compounds are thermodynamically stable.

Geometry optimization process are performed at different pressures and the obtained pressure-volume (P - V) data and total energy-volume (E - V) data, shown in Figures 2a and 2b, are fitted to a third-order P - V and E - V Birch-Murnaghan equation of states (EOS) [46,47] to determine the equilibrium bulk modulus B_0 and its pressure derivative B' . In Figure 2, the symbols represent the ab initio results for the given unit cell volume and the solid lines show the fits of these results to the Birch-Murnaghan EOS s. The obtained values of B_0 and B' are listed in Table 1. It is found that both investigated compounds are characterized by a moderate bulk modulus value. The bulk modulus value of CaCu_2Si_2 is slightly higher than that of SrCu_2Si_2 : $B_0(\text{CaCu}_2\text{Si}_2) > B_0(\text{SrCu}_2\text{Si}_2)$. This result is in accordance with the well-known relation between the bulk modulus and the unit cell volume ($B \propto V^{-1}$). We notice here the absence of reported results for the bulk modulus B and its pressure derivative B' in the literature to be compared with our present results.

To estimate the response of the considered compounds to external applied hydrostatic pressure, we have explored the variation of the normalized lattice constants a/a_0 ,

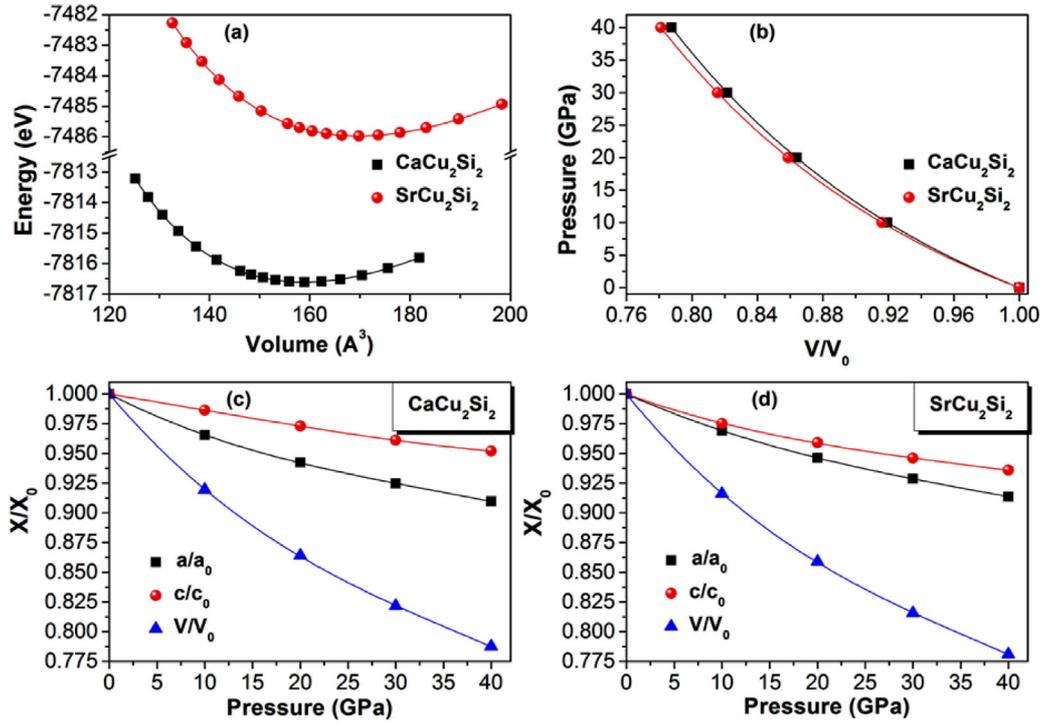


Fig. 2. (a) Calculated total energy versus unit cell volume (symbols) and fits to the Birch-Murnaghan equation of state (lines), (b) calculated pressure-volume data (symbols) and fits to the Birch-Murnaghan equation of state (lines), (c) and (d) calculated normalized lattice constants and unit cell volume versus pressure (symbols) and fits to second order polynomials (lines) for CaCu₂Si₂ and SrCu₂Si₂.

c/c_0 , and normalized unit cell volume V/V_0 (where a_0 , c_0 and V_0 are the corresponding zero-pressure equilibrium values) versus applied pressures; the obtained results are plotted in Figures 2c and 2d. It can be seen from Figure 2 that both investigated compounds are more contractible along the a -axis than along the c -axis, which indicates the presence of a bonding anisotropy in both compounds. This anisotropy is more noticeable in CaCu₂Si₂ than in SrCu₂Si₂. It is found that over the considered pressure range (0–40 GPa), the c/a ratio increases by about 4.67 (2.43%) in CaCu₂Si₂(SrCu₂Si₂%). The c/a - P diagrams are plotted in Figure 3a. The linear compressibilities β_a and β_c along the principal crystallographic directions a - and c -axes, respectively, are calculated from the fitting of the a - P and c - P data to third-order polynomials given by the following expressions:

$$a(P)/a_0 = 1 + \beta_a P + \sum_{n=2}^3 K_n P^n, \quad (3)$$

$$c(P)/c_0 = 1 + \beta_c P + \sum_{n=2}^3 K'_n P^n. \quad (4)$$

The obtained results are $\beta_a^{\text{CaCu}_2\text{Si}_2} = 43.1 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$, $\beta_c^{\text{CaCu}_2\text{Si}_2} = 13.1 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$, $\beta_a^{\text{SrCu}_2\text{Si}_2} = 35.6 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ and $\beta_c^{\text{SrCu}_2\text{Si}_2} = 32.1 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$. A simple comparison between the calculated β_a and β_c values for CaCu₂Si₂ and SrCu₂Si₂ indicates that CaCu₂Si₂

is stiffest along the c -axis than SrCu₂Si₂ ($\beta_c^{\text{CaCu}_2\text{Si}_2} < \beta_c^{\text{SrCu}_2\text{Si}_2}$), whereas SrCu₂Si₂ is stiffest along the a -axis than CaCu₂Si₂ ($\beta_a^{\text{CaCu}_2\text{Si}_2} > \beta_a^{\text{SrCu}_2\text{Si}_2}$). The bulk modulus of systems with tetragonal structure can be estimated from the linear compressibilities β_a and β_c according to the following relation: $B = 1/(2\beta_a + \beta_c)$. Employing this relation, the computed B values are 100.7 and 96.8 GPa for CaCu₂Si₂ and SrCu₂Si₂, respectively. The estimated values of B from the linear compressibilities β_a and β_c are closer to that derived from the Birch-Murnaghan fits of P - V data (99.26 and 94.38 GPa, respectively).

Figure 3b presents the evolution of the internal coordinate of the Si atom, z_{Si} , with the pressure changes. It is found that in both studied systems the z_{Si} increases when the pressure increases.

In order to describe the bond-strengths in CaCu₂Si₂ and SrCu₂Si₂, we have analysed the pressure effect on the bond-lengths over the pressure range 0–40 GPa. Figures 3c and 3d show the variation of the relative bond-length d/d_0 (where d_0 is the equilibrium bond-length) of the Si1-Si2, Si1-Cu1, Cu1-Cu3, Si1-X2 and X2-Cu1 bonds with respect to pressure change, where Si1 (0, 0, z_{Si}), Si2 (0, 0, $1-z_{\text{Si}}$), Cu1 (0.5, 0, 0.25), Cu3 (0, 0.5, 0.25), and X2 (0.5, 0.5, 0.5); X is Ca/Sr (See Fig. 1 for the numbering). The numerical data d - P are fitted to a second-order polynomial. The first-order pressure derivative of the normalized bond-length [$d(d/d_0)/dP$] is equal to $-1/k$; [$d(d/d_0)/dP = -1/k$], where k is the so-called bond stiffness. The estimated bond stiffness values for the

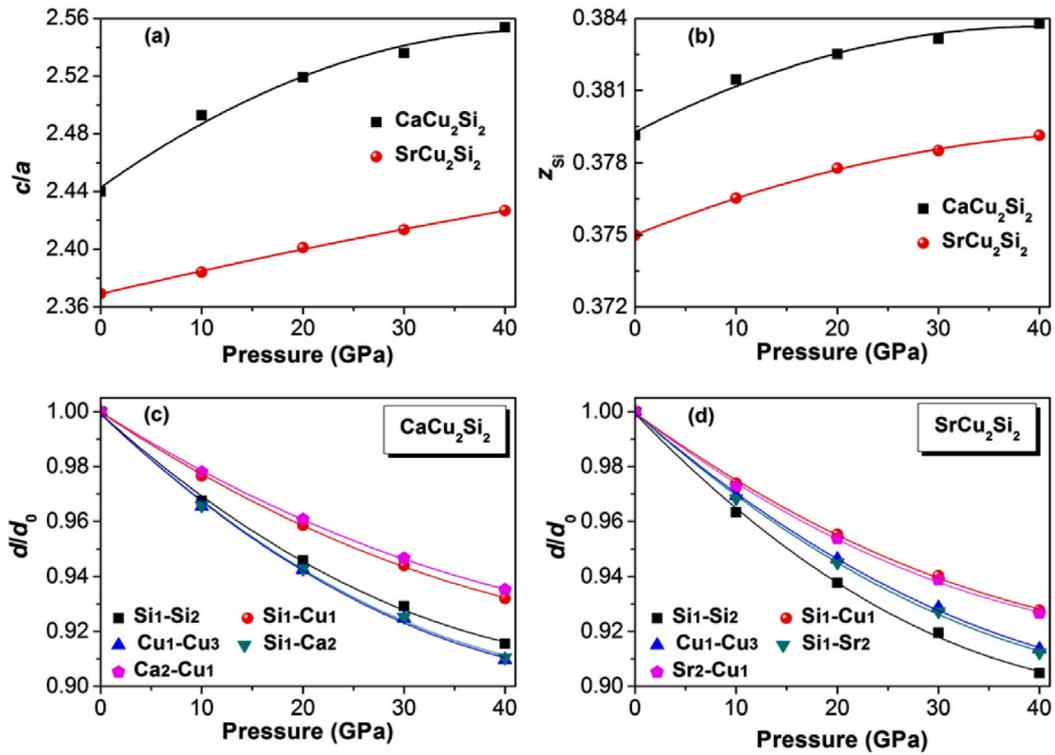


Fig. 3. (a) Pressure dependence of the c/a ratio, (b) internal coordinate z_{Si} , (c) and (d) normalized bond-length d/d_0 (d_0 is the equilibrium bond-length) for CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 . The symbols are results of ab initio calculations and the solid lines are polynomial least-square fits of the data points.

Table 2. Estimated bond stiffness k (in GPa) for a set of selected bonds in CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 . For the atomic numbering see Figure 1.

System	$k_{\text{Si1-Si2}}$	$k_{\text{Si1-Cu1}}$	$k_{\text{Cu1-Cu3}}$	$k_{\text{Si1-X2}}$	$k_{\text{X2-Cu1}}$
CaCu_2Si_2	303	410	287	289	435
SrCu_2Si_2	262	376	314	305	358

considered bonds for both considered systems are given in Table 2. From Table 2, one can note that the Si1–Si2 bond between the adjacent $[\text{Cu}_2\text{Si}_2]/[\text{Cu}_2\text{Si}_2]$ blocks (Si1–Si2 bond is parallel to the c -axis) in CaCu_2Si_2 is stiffer than the corresponding one in SrCu_2Si_2 , this may explain the low compressibility of CaCu_2Si_2 along the c -axis compared to that of SrCu_2Si_2 ; $\beta_c = 13.1 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ in CaCu_2Si_2 compared to $\beta_c = 32.1 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ in SrCu_2Si_2 .

3.2 Electronic structure and chemical bonding

In order to explore the electronic structure and chemical bonding of the CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 compounds, the band structures, density of states and valence charge density distributions are investigated. Figure 4 shows the energy band structures of both considered compounds along their high-symmetry directions in the Brillouin zone, calculated at their optimized equilibrium structural geometries. From Figure 4 one can see that CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 exhibit a set of common features of their electronic spectra; namely, the general features of the energy

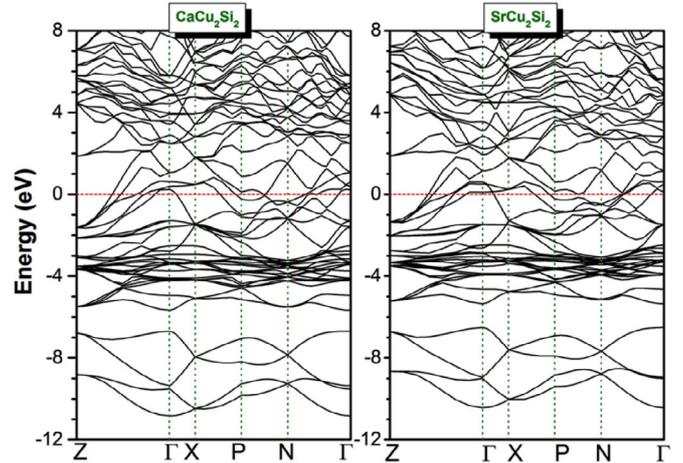


Fig. 4. Electronic band structures of CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 compounds along the principal high symmetry directions in the Brillouin zone. Vertical lines represent high-symmetry points of the Brillouin zone. The horizontal solid red line designates the Fermi level.

band dispersions are similar for these two isostructural materials. The valence and conduction bands overlap considerably at the Fermi level, implying the conducting character of CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 , i.e., they are conductors of electricity. Valence bands located in the energy range between -4.5 eV and -2.5 eV are flat compared to the other bands which are more dispersive. The total

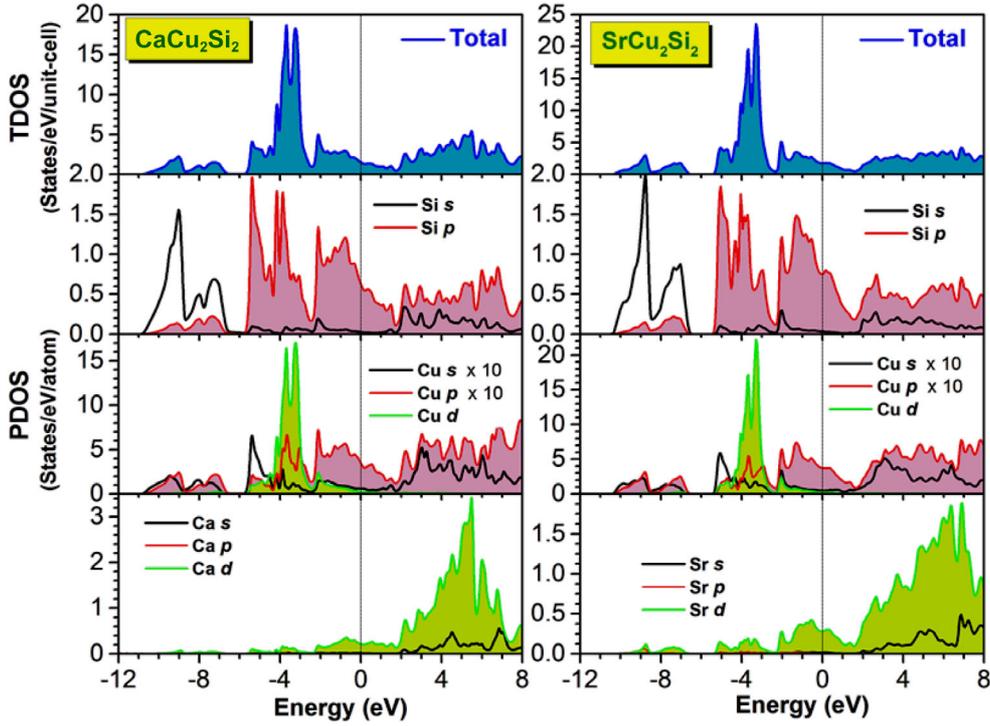


Fig. 5. Total and partial densities of states (TDOS and PDOS, respectively) for CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 .

Table 3. Total and partial densities of states at the Fermi level ($N(E_F)$, in states/eV/atom for the PDOS and in states/eV/unit cell for the TDOS) for CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 .

	Ca/Sr			Cu			Si		Total
	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>s</i>	<i>p</i>	
CaCu_2Si_2	0.0207	0.0012	0.2261	0.0438	0.3573	0.2067	0.0282	0.6609	1.5458
SrCu_2Si_2	0.0172	0.0041	0.2815	0.0471	0.3746	0.2232	0.0324	0.7500	1.7299

density of states (TDOS) and the atomic site-projected l -decomposed density of states (PDOS) for each compound are computed and provided in Figure 5 in order to determine the origin of the valence and conduction band states in the energy range from -12 eV to 8 eV. From Figure 5, it is apparent that the DOS diagrams of these two investigated materials are alike, which signifies similarity of chemical bonding in these two studied compounds. The lowest valence bands located in the range from -18.8 to -6.8 eV in CaCu_2Si_2 and from -10.5 to -6.7 eV in SrCu_2Si_2 originates mainly from the Si-3s states with small contribution from Si-3p states and are separated by a forbidden gap from the higher valence bands, which are located in the range from -5.7 to Fermi level ($E_F = 0$ eV) in CaCu_2Si_2 and from -5.4 to Fermi level in SrCu_2Si_2 . These bands arise mainly from mixed Cu-3d and Si-3p states, which are responsible for the covalent Cu-Si bonding inside the $[\text{Cu}_2\text{Si}_2]$ blocks. The intense peaks lying between -4.5 eV and -2.5 eV are dominated by Cu-3d states. In the vicinity of the Fermi level, Si-3p states dominate and should contribute to the conduction properties of CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 . The Si-3p states dominate the energy range from -2.5 eV up to 1.72 eV in CaCu_2Si_2 and from 2.3 eV up to 1.6 eV in SrCu_2Si_2 . The conduc-

tion bands above 1.72 eV and up to 8 eV are mainly due to the Si-3sp, Cu-3sp and Ca/Sr-3d/4d states.

The computed number of states at the Fermi level ($N(E_F)$ in units of states/eV/unit-cell) is equal to 1.59 and 1.87 for CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 , respectively. Therefore, we expect that the electrical conductivity of CaCu_2Si_2 might be slight lower than that of SrCu_2Si_2 . The contribution of the constituting elements to $N(E_F)$ is given in Table 3. The Cu atoms contribute to $N(E_F)$ by about 39.3% and 37.3% in CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 , respectively, while the Si atoms contribute by 44.6% and 45.2% in CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 , respectively. As it is clearly shown in Table 3, the electrical conductivity is predominantly assured by Si-3p states (Si-3p states contribute to the TDOS $N(E_F)$ by 42.8% in CaCu_2Si_2 and 43.4% in SrCu_2Si_2) with an important contribution from the Cu-3s, Cu-3d and Ca/Sr-3d/3d states.

To fully describe the chemical bonding in CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 , we have calculated and plotted their valence electron charge density distribution and electron density difference maps in the (100) plane as it is illustrated in Figure 6. From the plots through the (100) plane for both considered compounds one can clearly see the strong covalent Si-Si and Si-Cu bonds. The direct covalent

Table 4. Calculated single-crystal elastic constants C_{ij} (in GPa) for CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 compared to the previously reported constants for ThCr_2Si_2 [48], CaPd_2As_2 and SrPd_2As_2 [49]. The calculated elastic parameters versus pressure are fitted to a linear relation $C_{ij}(P) = C_{ij}(0) + (dC_{ij}/dp)P$.

C_{ij}	CaCu_2Si_2		SrCu_2Si_2		ThCr_2Si_2 [48]	CaPd_2As_2 [49]	SrPd_2As_2 [49]
	C_{ij} (0 GPa)	dC_{ij}/dP	C_{ij} (0 GPa)	dC_{ij}/dP	C_{ij} (0 GPa)	C_{ij} (0 GPa)	C_{ij} (0 GPa)
C_{11}	189.5	3.96	186.5	4.83	179	125.1	132.5
C_{12}	27.5	3.93	30.6	3.023	44	29.1	27.8
C_{13}	82.1	3.58	57.9	3.933	74	67.9	62.8
C_{33}	168.3	5.76	173.7	4.943	193	134.2	115.0
C_{44}	62.1	1.30	71.0	1.36	123	20.7	35.7
C_{66}	42.6	2.60	42.8	1.77	76	13.7	19.9

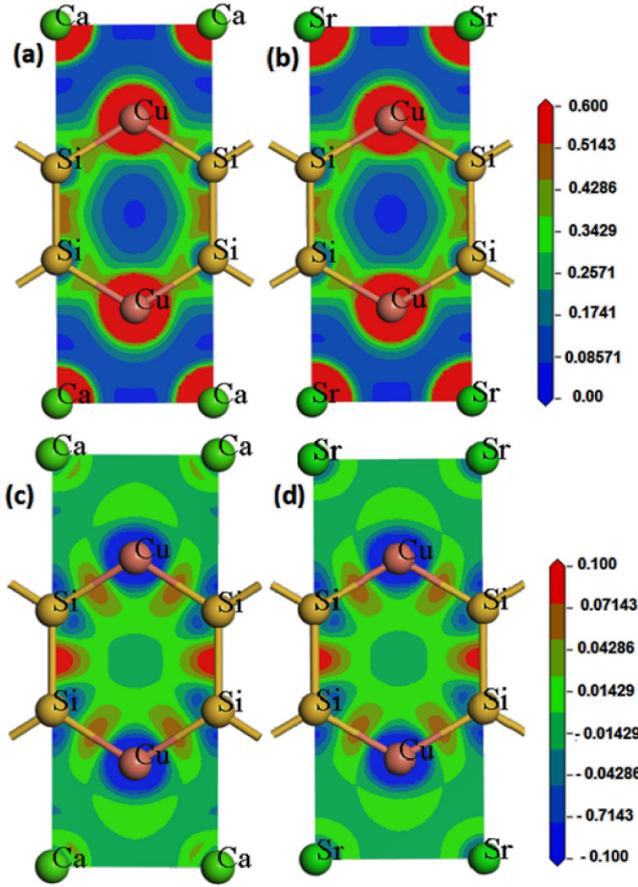


Fig. 6. (a) and (b) Charge density maps in the plane (100), illustrating the formation of directional covalent Cu-Si and Si-Si, (c) and (d) the electron density difference maps in the plane (100) for the tetragonal CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 compounds.

Si-Si bonds occur between adjacent $[\text{Cu}_2\text{Si}_2]/[\text{Cu}_2\text{Si}_2]$ blocks. There exist large electron densities between Cu atoms and their neighboring Si atoms in the $[\text{Cu}_2\text{Si}_2]$ blocks, which indicate a strong directional covalent Cu-Si bonding; this is due to hybridization of the Cu-3d and Si-3p electronic valence states. The near-spherical charge distribution around Ca/Sr sites and the relatively low electron densities between Ca/Sr atoms and their neighboring $[\text{Cu}_2\text{Si}_2]$ blocks indicate the ionic-like nature of the Ca/Sr- $[\text{Cu}_2\text{Si}_2]$ bonds. The ionic bonding contribution is due to

the difference in electronegativity between the comprising elements; Ca(1.00), Sr(0.95), Cu(1.90) and Si(1.90) and charges are transferred from Ca/Sr and Cu to Si and form $\text{Ca}^{+\delta}/\text{Sr}^{+\delta}$ sheets to $[\text{Cu}_2\text{Si}_2]^{-\delta}$ blocks. Therefore, the overall bonding picture in CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 may be described as a mixture of covalent and ionic interactions.

3.3 Elastic constants and related properties

Knowledge of the elastic constants of solids is essential to the understanding of many of their physical properties. In particular, elastic constants determine the elasticity and mechanical stability of crystals. Elastic properties of tetragonal systems in single-crystal state can be characterized completely by six independent elastic constants, namely C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66} , C_{12} and C_{13} . The computed elastic constants of the CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 compounds are listed in Table 4. It is worthy to note that no experimental or theoretical data are available for these constants in the literature to be compared with our obtained results. The elastic constants of the intermetallic compounds ThCr_2Si_2 , CaPd_2As_2 and SrPd_2As_2 , calculated by Shein et al. [48,49], are given in Table 4 for the sake of comparison. The obtained results (Tab. 4) show that the values of C_{11} and C_{33} constants, which represent the resistance of the crystal to compression along its principle crystallographic directions [100] and [001], respectively, are higher than those of C_{44} , C_{66} , C_{12} and C_{13} constants, which represent the resistance of the crystal to shear. In both investigated systems, the C_{11} is larger than C_{33} , which indicates that the hardness of CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 along the [100]/[010] (i.e., along the a - and b -axes) is larger than that along the [001] direction (i.e., along the c -axis). This may be attributed to the high stiffness of the Cu1-Si1 bond (see Fig. 1) which lies along the [100] and [010] directions. The C_{11} of CaCu_2Si_2 is slightly larger than that of SrCu_2Si_2 , this can be explained by the more strength of the Cu1-Si1 bond in CaCu_2Si_2 compared to the corresponding one in SrCu_2Si_2 (see Sect. 3.1). From Table 4 data, one can note that C_{33} value in CaCu_2Si_2 is slightly smaller than the corresponding one in SrCu_2Si_2 ; this can be attributed to the more strength of the Sr2-Si1 bond in SrCu_2Si_2 compared to its corresponding one (Ca2-Si1 bond) in CaCu_2Si_2 (see Sect. 3.1). Thus, we can conclude that CaCu_2Si_2 is stiffest across the a -axis than SrCu_2Si_2 , whereas SrCu_2Si_2 is stiffest across the c -axis.

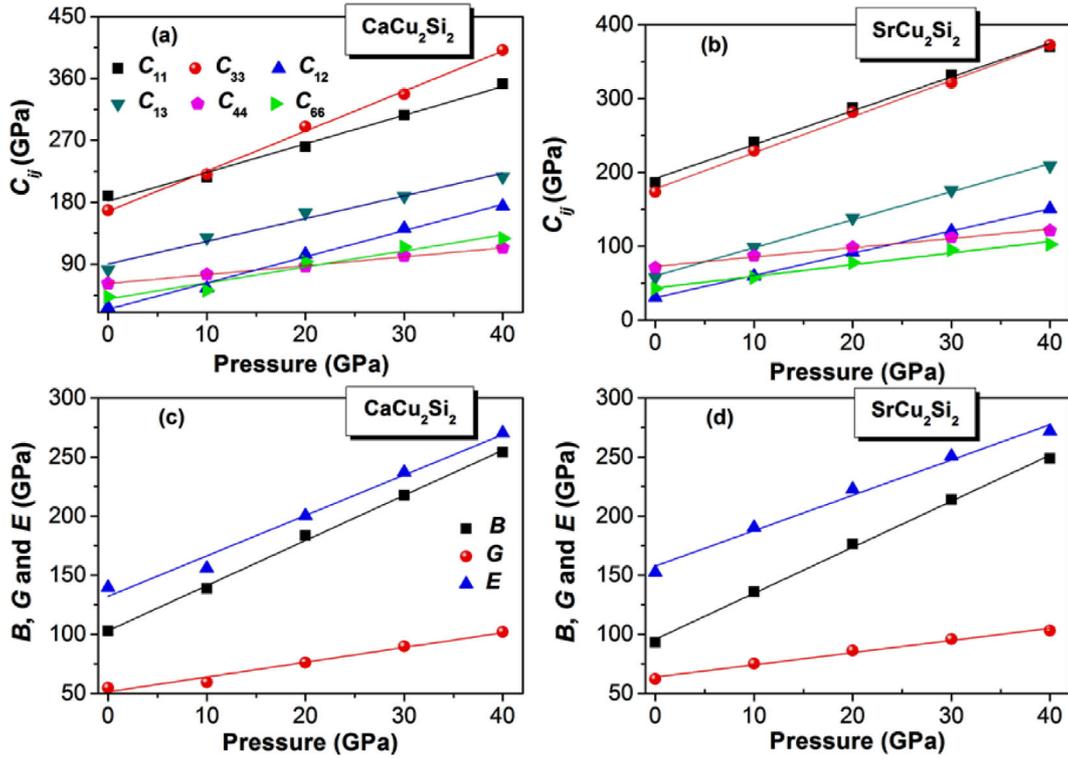


Fig. 7. Calculated pressure dependence of the single-crystal elastic constants (C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66} , C_{12} and C_{13}) and polycrystalline elastic constants (B , G , E) for CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 . The solid lines are linear fits of the calculated data.

This is in consistency with the results obtained from the study of the pressure dependence of the lattice constants a and c . The elastic constant C_{44} is related to the monoclinic shear distortion in the (100) plane along the [010] direction and the C_{66} is related to the resistance to shear in the (100) plane along the [110] direction. In both materials, the value of C_{66} is higher than that of C_{44} . The C_{44}/C_{66} ratio, which is known as the shear anisotropy ratio (A), is about 1.46 and 1.66 for CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 , respectively, indicating that SrCu_2Si_2 is more anisotropic in shear compared to CaCu_2Si_2 .

The obtained data reveal that all C_{ij} are positive and satisfy the well-known criteria for mechanical stability of tetragonal crystals [50]. This indicates that both examined compounds are mechanically stable.

From the calculated single-crystal elastic constant C_{ij} data, we have evaluated the linear compressibilities along the principle crystallographic axes a , b and c (β_a , β_b and β_c , respectively) using the following relations [51]:

$$\beta_a = \beta_b = \frac{C_{33} - C_{13}}{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2}, \quad (5)$$

$$\beta_c = \frac{C_{11} + C_{12} - 2C_{13}}{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2}. \quad (6)$$

The obtained β_a and β_c values for CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 are equal to $\beta_a^{\text{CaCu}_2\text{Si}_2} = 37.42 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$, $\beta_c^{\text{CaCu}_2\text{Si}_2} = 22.93 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$, $\beta_a^{\text{SrCu}_2\text{Si}_2} = 37.33 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ and $\beta_c^{\text{SrCu}_2\text{Si}_2} = 32.68 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$. From these values, one can calculate the volume compressibility β using the following relation $\beta = 2\beta_a + \beta_c$. The obtained values of β are

equal to $97.77 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ and $107.34 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ for CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 , respectively. The estimated bulk modulus values, using the well-known relation $B = 1/\beta$, are equal to 102.3 and 93.2 GPa for CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 , respectively. These B values are very close to their corresponding values already obtained from Birch-Murnaghan EOS fits and pressure dependence of the lattice constants a and c ; given in Section 3.1.

There is a considerable interest in the pressure dependence of the elastic constants. An accurate experimental determination of the elastic constants under pressure is often rather difficult, and here computer modelling can play an important role in establishing this property. In the present work, we report the obtained results on the pressure dependence of the C_{ij} in pressure range of 0–40 GPa. Figures 7a and 7b, illustrate the pressure dependence of the elastic constants of the tetragonal CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 . The symbols show the obtained results using ab initio calculations at the given pressures and the solid lines are the linear fits to the results. The pressure derivatives of the C_{ij} are given in Table 4. From Figure 7, we can see quite different behaviours depending on the elastic constant considered. All elastic constants C_{ij} are increasing with pressure.

The sound (elastic) wave propagation velocities in a medium can be obtained from knowledge of the single-crystal elastic constants. The acoustic wave velocities in any crystal along different directions can be estimated by the resolution of the following Christoffel equation [52]:

$$(C_{ijkl}n_jn_k - \rho v^2\delta_{il})u_l = 0. \quad (7)$$

Table 5. Calculated acoustic wave velocities (in m/s) for different propagation directions for CaCu₂Si₂ and SrCu₂Si₂.

Propagation direction	Polarization	Velocity expression	CaCu ₂ Si ₂	SrCu ₂ Si ₂
[100]	[100] (L)	$v_l = \sqrt{C_{11}/\rho}$	6372	5933
	[010] (T)	$v_{t1} = \sqrt{C_{66}/\rho}$	3022	2842
	[001] (T)	$v_{t2} = \sqrt{C_{44}/\rho}$	3648	3660
[110]	[110] (L)	$v_l = \sqrt{(C_{11} + C_{12} + 2C_{66})/(2\rho)}$	5690	5345
	[1-10] (T)	$v_{t1} = \sqrt{(C_{11} - C_{12})/(2\rho)}$	4166	3835
	[001] (T)	$v_{t2} = \sqrt{C_{44}/\rho}$	3648	3660
[001]	[001] (L)	$v_l = \sqrt{C_{33}/\rho}$	5989	5725
	(001) plane (T)	$v_t = \sqrt{C_{44}/\rho}$	3648	3660

In equation (7), C_{ijkl} are the single-crystal elastic constant tensor components, \vec{n} is the wave propagation direction, ρ is the mass density, \vec{u} is the wave polarization and v is the wave velocity. The solutions of this equation are of two types: a longitudinal wave with polarization parallel to the direction of propagation (v_l) and two shear waves (v_{t1} and v_{t2}) with polarization perpendicular to \vec{n} . The used formulas to calculate the sound wave velocities along the principle crystallographic directions [100], [110] and [001], and obtained results are gathered in Table 5. It can be seen from this table that for both studied compounds, the longitudinal sound waves in the three considered directions are faster than the transverse ones, which can be attributed to the high values of the directional elastic constants C_{11} and C_{33} compared to the values of the shear constants C_{12} , C_{13} , C_{44} and C_{66} . One can also note that the longitudinal waves propagate faster in CaCu₂Si₂ than in SrCu₂Si₂. This is due to the high values of C_{11} and C_{33} and low density value in CaCu₂Si₂ compared to those in SrCu₂Si₂. One can also observe from Table 5 that the transverse sound wave polarized parallel to [001] direction and (001) plane is slower in CaCu₂Si₂ compared to its corresponding one in SrCu₂Si₂.

In a texture-free polycrystalline material, the mono-crystalline grains are randomly oriented. On a large scale, such materials can be considered to be quasi-isotropic or isotropic in a statistical sense [51]. The elastic behavior of an isotropic system can be completely described by the pair of elastic parameters; bulk modulus B and the shear modulus G or Young modulus E and Poisson ratio σ . However, to compute the polycrystalline elastic parameters from ab initio calculations single-crystal elastic constants C_{ij} must be evaluated first and then transformed to macroscopic quantities by suitable averaging methods based on statistical mechanics. The bulk modulus B , which represents the resistance to volume change and the shear modulus G , which represents the resistance to shear deformation against external forces, can be obtained via a special averaging of the individual elastic constants C_{ij} . There are several different schemes of such averaging. In the present work, we have used the Voigt-Reuss-Hill averaging approximations [41–44] to evaluate B and G . For the case of tetragonal lattice, the Reuss, Voigt and Hill bulk and shear modulus; B_R , B_V , B_H , G_R , G_V

Table 6. Calculated polycrystalline elastic parameters: bulk modulus (B , in GPa), shear modulus (G , in GPa), Young's modulus (E , in GPa) and Poisson's ration (σ , dimensionless) for CaCu₂Si₂ and SrCu₂Si₂. The subscript V ; for Voigt, R ; for Reuss and H ; for Hill, indicate the used approximations. The calculated elastic parameters versus pressure are fitted to a linear relation $X(P) = X(0) + (dX/dP)P$.

X	CaCu ₂ Si ₂		SrCu ₂ Si ₂	
	X (0 GPa)	dX/dP	X (0 GPa)	dX/dP
B_R	102.3		93.2	
B_V	103.4		93.3	
B_H	102.8	3.82	93.2	3.89
G_R	52.7		60.7	
G_V	57.1		63.6	
G_H	54.9	1.25	62.2	1.03
E	139.8	3.42	152.5	3.00
σ	0.27		0.23	

and G_H are given by the following expressions:

$$B_V = (2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33})/9, \quad (8)$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33}}, \quad (9)$$

$$G_V = (4C_{11} + 2C_{33} - 4C_{13} - 2C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66})/30, \quad (10)$$

$$G_R = 15 \left[\frac{18B_V}{C^2} + \frac{6}{(C_{11} - C_{12})} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right]^{-1};$$

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2, \quad (11)$$

$$B_H = (B_R + B_V)/2 \text{ and } G_H = (G_R + G_V)/2. \quad (12)$$

The Young's modulus E and Poisson's ratio σ can be derived directly from B and G employing the following relations:

$$E = 9BG/(3B + G), \quad \sigma = (3B - 2G)/2(3B + G). \quad (13)$$

The computed values of B_V , B_R , B_H , G_V , G_R , G_H , E and σ for CaCu₂Si₂ and SrCu₂Si₂ are given in Table 6. The bulk modulus values derived from the elastic constants

via the Reuss-Voigt-Hill averaging method agree well with those obtained from the Birch-Murnaghan *EOS* fits and those evaluated from the volume compressibility. This serves as a proof of reliability and accuracy of the used theoretical method and gives confidence in the predicted results for the elastic, electronic and thermodynamic properties of CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 , reported in the present work. The value of the bulk modulus B is twice higher than that of the shear modulus G in both materials, therefore these material are more resistive to compression (volume change) than to shear (shape change). The Poisson's ratio σ , which is the ratio of transverse and longitudinal strain of materials, has a small value ($\sigma = 0.1$) for pure covalent materials, whereas for ionic materials a typical value of σ is 0.25 and for solids, characterized by metallic bonding, the typical σ value is 0.33. Our calculated values of σ for CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 are about 0.27 and 0.23, respectively. These values of Poisson's ratio suggest that the considered tetragonal systems are affected by a certain amount of no-central forces contributions. The Young's modulus E of a solid defined as a ratio of linear stress to linear strain, tells about its stiffness. The average Young's moduli for CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 are found to be equal to 139.8 and 152.5 GPa, respectively; thus these compounds will show a rather medium stiffness.

The brittle/ductile behavior of a solid is one of its important mechanical characteristics, which is closely related to its reversible and fracture ability. One of the most widely used parameter to distinguish between brittle/ductile mechanical behaviors of a solid is the Pugh's ratio B/G [53]. Pugh proposed $B/G = 1.75$ (corresponds to $\sigma = 0.26$) as criterion which separates brittle solids from ductile ones. If $B/G > 1.87$, the material behaves in a ductile manner; otherwise the material behaves in a brittle manner. In our case, we can conclude that CaCu_2Si_2 ($B/G = 1.87$) should behave as ductile material, while SrCu_2Si_2 ($B/G = 1.48$) may be classified as brittle material. Figures 7c and 7d present the pressure dependencies of B , G and E . These quantities increase with increasing pressure, indicating that the stiffness of the polycrystalline CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 increases with increasing pressure.

The elastic anisotropy is an important mechanical parameter to be estimated due to its relation with the emergence of microcracks and distortion in materials during their elaboration. Four different ways are used in the present work to estimate the elastic anisotropy in CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 materials. The first one is by calculating the shear anisotropic factors which provide a measure for determining the degree of anisotropy in bonding between atoms in different planes. For tetragonal crystals these parameters are expressed by the following relations [54]: $A_1 = 2C_{66}/(C_{11} - C_{12})$ and $A_2 = 4C_{44}/(C_{11} + C_{33} - 2C_{13})$. An isotropic material should have $A_{1-2} = 1$. Therefore, the degree of elastic anisotropy depends on the deviation of A_{1-2} from 1. We found that A_1 and A_2 are equal to about 0.53 and 1.28 (0.55 and 1.16), respectively, in CaCu_2Si_2 (SrCu_2Si_2). Therefore, according to these indexes, CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 are

characterized by noticeable shear anisotropy. The second way is to calculate the percentage of elastic anisotropy in compression (A_B) and in shear (A_G), defined as following [55]: $A_B = [(B_V - B_R)/(B_V + B_R)] \times 100$ and $A_G = [(G_V - G_R)/(G_V + G_R)] \times 100$, where B and G are the bulk and shear moduli, and the subscripts V and R indicate the Voigt and Reuss bounds. For an isotropic material, A_B and A_G are both equal to zero. The deviation of A_B (A_G) from zero reveals the presence of an elastic anisotropy in compression (in shear). The largest possible anisotropy occurs when $A_B = A_G = 100\%$. The percentage of bulk and shear anisotropies in CaCu_2Si_2 (SrCu_2Si_2) are found to be about 0.5% (0.07%) and 4.0% (2.4%), respectively. These results indicate that these materials are characterized by a weak degree of anisotropy in the bulk modulus (compression) and a noticeable anisotropy in the shear modulus (shear). One can also note that CaCu_2Si_2 is more anisotropic than SrCu_2Si_2 . The used third approach is by calculating the so-called universal index defined by the following relation [56]: $A^U = 5G_V/G_R + B_V/B_R - 6$. For an isotropic crystal, the A^U is equal to zero. A value of A^U greater than zero definite the extent of crystal anisotropy. We found that A^U is equal to about 1.43 and 1.24 for CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 , respectively. These results reveal that both compounds have a noticeable elastic anisotropy and CaCu_2Si_2 is more anisotropic than SrCu_2Si_2 . To clearly reflect the elastic anisotropy of the considered compounds, three-dimensional (3D) curved surfaces, representing the dependence of the Young's moduli are plotted in Figure 8. In 3D representation of Young's modulus E , an isotropic system would exhibit a spherical shape, and a deviation from spherical shape indicates the degree of anisotropy. Figure 8 clearly exhibits obvious deviations of the Young's moduli 3D surfaces of both investigated compounds from spherical shape, so one can conclude that CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 possess obvious elastic anisotropy. For more comprehensive visualization of the elastic anisotropy, we have also plotted in Figure 8 the cross-section of the above-mentioned surfaces in the (010) and (001) planes. The elastic isotropy in the plane (001) is worse than in the plane (010) for both investigated materials. The largest values of the Young's modulus for both studied materials are in the [010] direction; $E^{\text{CaCu}_2\text{Si}_2}([010]) = 165.7$ GPa and $E^{\text{SrCu}_2\text{Si}_2}([010]) = 174.0$ GPa and the smallest ones are in the [001] direction; $E^{\text{CaCu}_2\text{Si}_2}([001]) = 105.1$ GPa and $E^{\text{SrCu}_2\text{Si}_2}([001]) = 115.71$ GPa. Therefore, the shift between the smallest and largest values of the Young's modulus is about 63% in CaCu_2Si_2 and 67% in SrCu_2Si_2 . As results, one can conclude that both compounds present a strong elastic anisotropy.

The Debye temperature θ_D is an important fundamental parameter in solids, which has relationships with some physical properties such as specific heat, melting temperature, elastic constants and thermal conductivity. At low temperature, the calculated Debye temperature from the elastic constants is the same as that determined from the specific heat measurements. Using the calculated elastic constants data and the average sound velocity v_m , we can

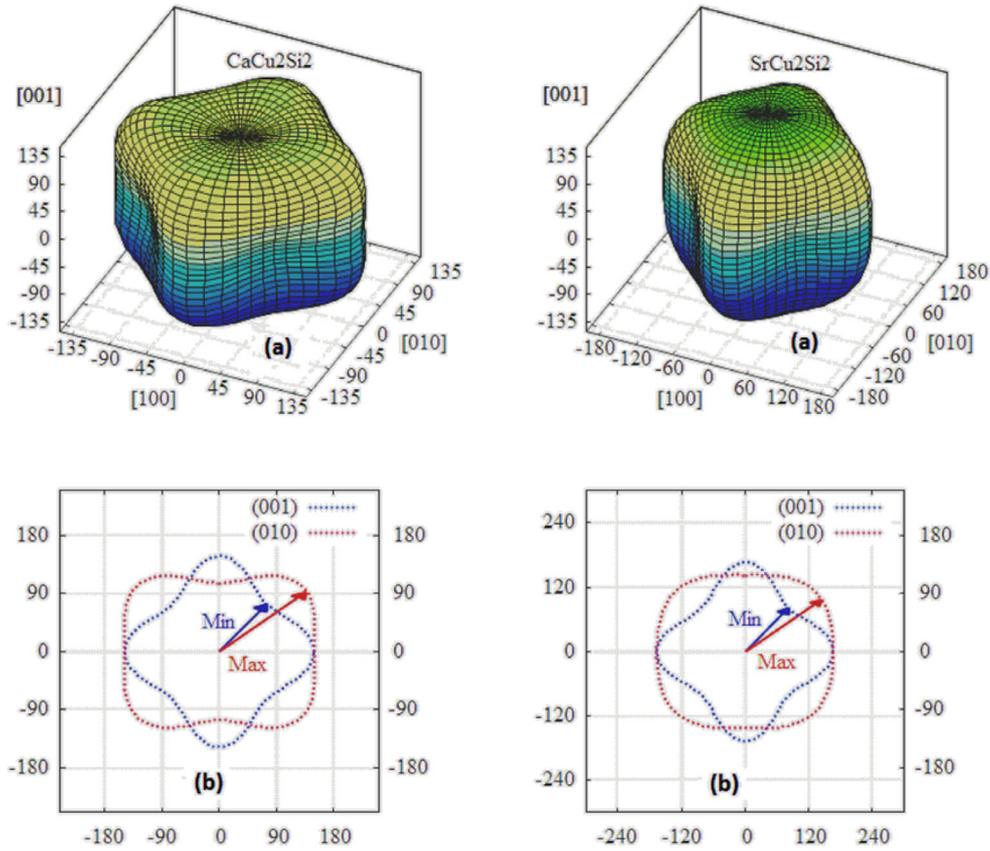


Fig. 8. (a) Three-dimensional stereograms of the Young's modulus, (b) the corresponding intersecting surfaces in (010) and (001) planes for CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 .

deduce the Debye temperature θ_D by the following equation [57]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} v_m \left[\frac{3n N_A \rho}{4\pi M} \right]^{1/3}. \quad (14)$$

Here, h and k_B are the famous constants of Planck and Boltzmann, respectively, N_A is the Avogadro's number, ρ is the mass density, n is the number of atoms per molecule, M is the molecular weight. The average sound velocity in the polycrystalline material is given by:

$$v_m = \left[(2v_t^{-3} + v_l^{-3})/3 \right]^{-1/3}. \quad (15)$$

In equation (15), v_l and v_t are the longitudinal and transverse sound velocities, respectively, in an isotropic material, given by the following relations:

$$v_t = \sqrt{G_H/\rho} \text{ and } v_l = \sqrt{(3B_H + 4G_H)/(3\rho)}. \quad (16)$$

The computed values of v_l , v_t , v_m and θ_D for CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 are listed in Table 7. No previously reported data to compare to our results.

3.4 Thermodynamic properties

The temperature and pressure dependences of some macroscopic properties of the tetragonal ternary

Table 7. Calculated mass density (ρ , in g/cm^3), longitudinal, transverse and average sound velocities (v_t , v_l and v_m , respectively, in m/s) and the Debye temperatures (θ_D , in K) for CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 .

System	ρ	v_t	v_l	v_m	θ_D
CaCu_2Si_2	4.660	3429	6141	3817	452
SrCu_2Si_2	5.298	3425	5765	3792	439

intermetallics CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 are investigated in the 0–1500 K and 0–40 GPa ranges. Figure 9 shows the variation of the normalized-volume versus temperature at various fixed pressures and the variation of the normalized-volume versus pressure at various fixed temperatures for CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 . For a given pressure, the normalized-volume increases with the increasing temperature. The rate of volume change with temperature decreases when the pressure increases (Figs. 9a and 9b). On the other side, from Figures 9c and 9d, one can remark that the normalized volume V/V_0 decreases more rapidly with increasing pressure when the temperature increases, which indicates that the increase of temperature causes the increase of the compressibility of the considered compounds. The calculated values of the unit cell volume of CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 at room temperature and zero pressure (300 K and 0 GPa) are

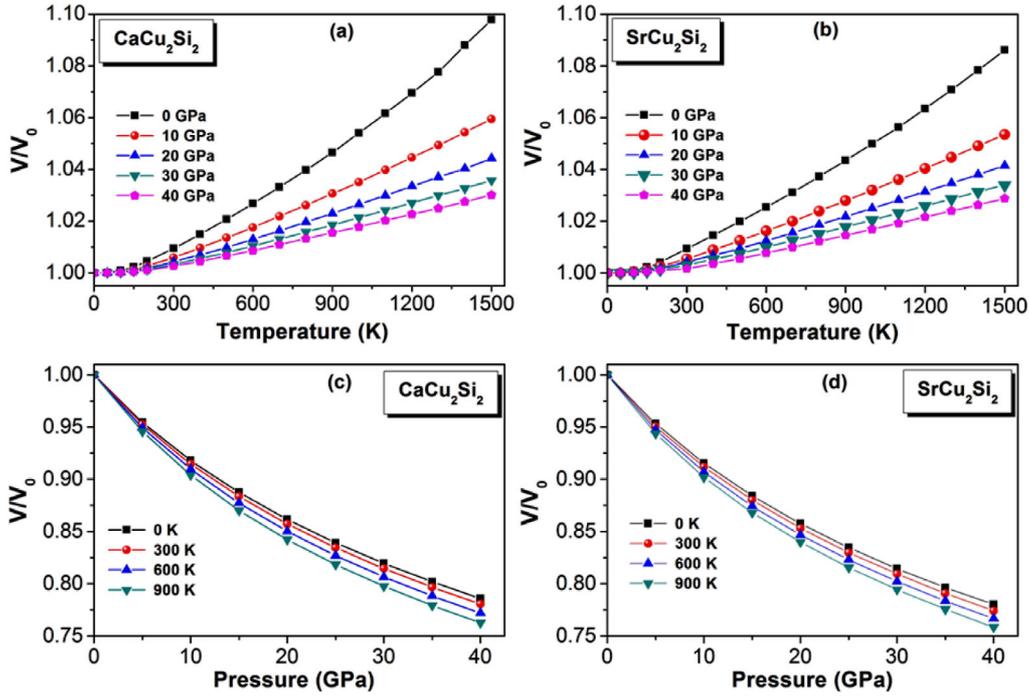


Fig. 9. (a) and (b) Variation of the normalized unit cell volume V/V_0 versus temperature at some different fixed pressures; (c) and (d) variation of the normalized unit cell volume V/V_0 versus pressure at some different fixed temperatures for CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 .

equal to 80.947 \AA^3 and 86.355 \AA^3 , respectively, which are in well agreement with the experimental data [16,31].

Figure 10 illustrates the bulk modulus behavior under both temperature and pressure effect. From Figures 10a and 10b, one can see that for temperature low than 200 K, the temperature effect on the bulk modulus is very weak; when the temperature varies from 0 to 200 K, the B of CaCu_2Si_2 decreases only by about 2.6, 1.6, 1.1, 0.8 and 0.6% at the pressures 0, 10, 20, 30 and 40 GPa, respectively, and B of SrCu_2Si_2 decreases by about 1.93, 1.37, 1.0, 0.7 and 0.6%, at pressures of 0, 10, 20, 30 and 40 GPa, respectively. For temperatures higher than 200 K the effect of temperature on the B at different fixed pressures becomes obvious. At a given pressure B decreases gradually (almost linearly) with increasing temperature. From Figures 10c and 10d, one can note that the bulk moduli of CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 increase linearly with respect to the increasing pressure at the considered fixed temperatures. The calculated B values at 300 K and zero pressure are equal to 93.0 and 87.7 GPa for CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 , respectively.

The temperature and pressure dependence of the volume thermal expansion coefficient, α , of CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 are depicted in Figure 11. From Figure 11a, which shows the evolution of α with respect to temperature at 0, 10, 20, 30 and 40 GPa pressures, one can observe that at low temperature ($T \leq 300 \text{ K}$), the volume thermal expansion coefficient increases rapidly with increasing temperature; α increases with T^3 at low temperatures. At high temperature, the behaviour of the volume thermal expansion coefficient approaches gradu-

ally to a linear increase. It can also be seen from Figures 11a and 11b that for a given temperature α decreases with increasing pressure. The behaviour of α under pressure effect at fixed temperature is recapitulated in Figures 11c and 11d. From these figures, it can be seen that at fixed temperature, α almost decreases exponentially when the pressure increases. This means that there is a large volume thermal expansion coefficient at low pressure, which is in accordance with the variation of V/V_0 with pressure P . At 300 K and zero temperature, $\alpha^{\text{CaCu}_2\text{Si}_2} = 5.26938 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ and $\alpha^{\text{SrCu}_2\text{Si}_2} = 4.8290 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Figures 12 and 13 display the calculated constant volume heat capacity C_V and the constant pressure heat capacity C_P , respectively, for CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 . It can be observed from Figures 12a and 12b; and Figures 13a and 13b, that the heat capacities C_V and C_P show the same behavior as the volume thermal expansion coefficient for temperature below 300 K. At room temperature, C_V (C_P) takes the values $112.86 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($116.59 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) and $112.99 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($116.16 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) for CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 , respectively. At high temperature and when the temperature increases, the heat capacity C_V converges gradually to the Dulong-Petit limit ($C_V \rightarrow 3nR = 124.65 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) while the heat capacity C_P approaches to linear increases with respect to temperature enhancement. From Figures 12c and 12d, and Figures 13c and 13d, it can be clearly seen that at a fixed temperature the increases of pressure produces a decreasing in the heat capacity value.

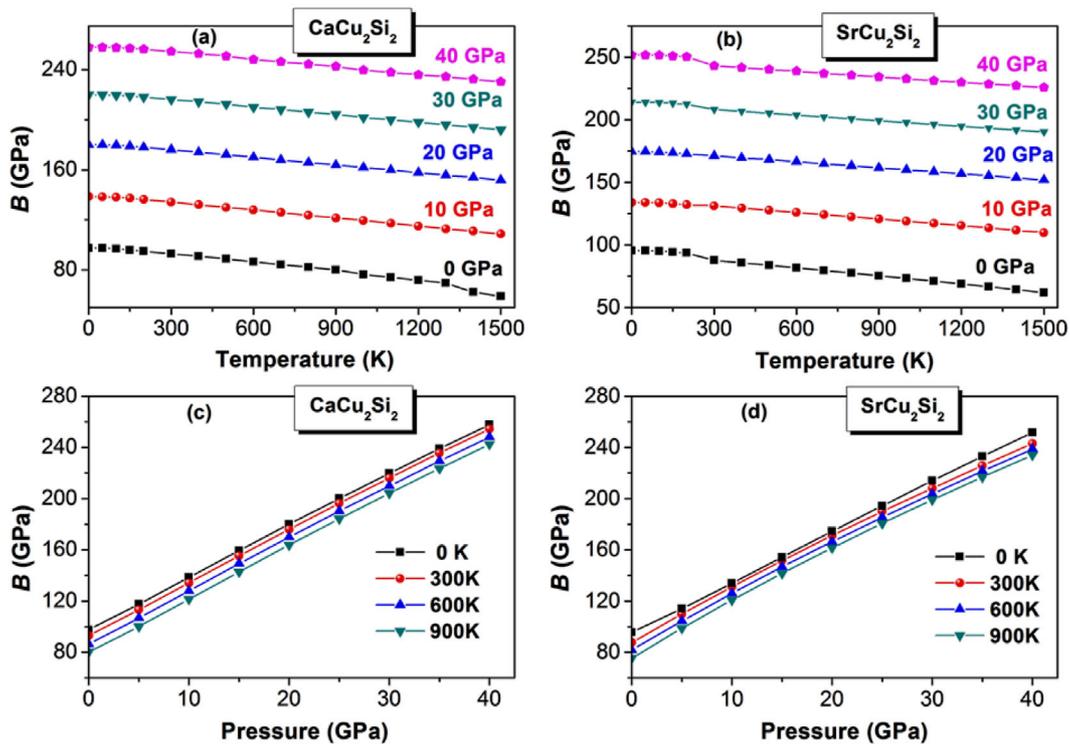


Fig. 10. (a) and (b) Variation of the bulk modulus B versus temperature at some different fixed pressures; (c) and (d) variation of the bulk modulus B versus pressure at some different fixed temperatures for CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 .

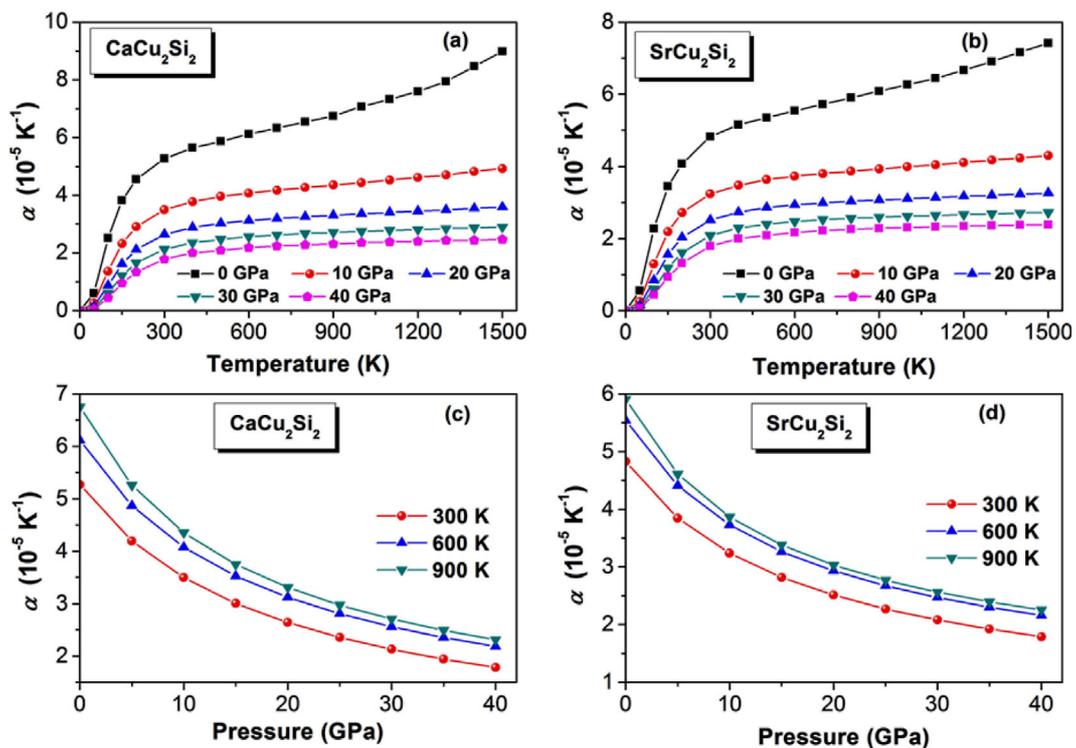


Fig. 11. (a) and (b) Variation of the volume thermal expansion coefficient α versus temperature at some different fixed pressures; (c) and (d) variation of the volume thermal expansion coefficient α versus pressure at some different fixed temperatures for CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 .

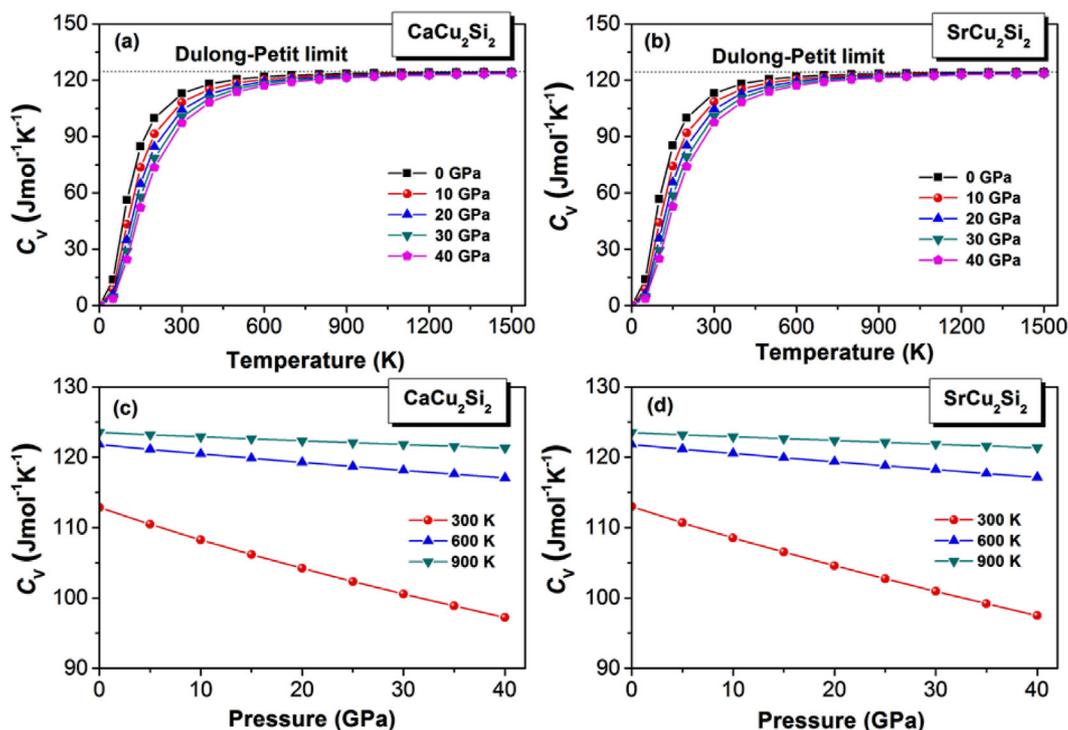


Fig. 12. (a) and (b) Variation of the volume constant heat capacity C_V versus temperature at some fixed pressures; (c) and (d) variation of the volume constant heat capacity C_V versus pressure at some fixed temperatures for CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 .

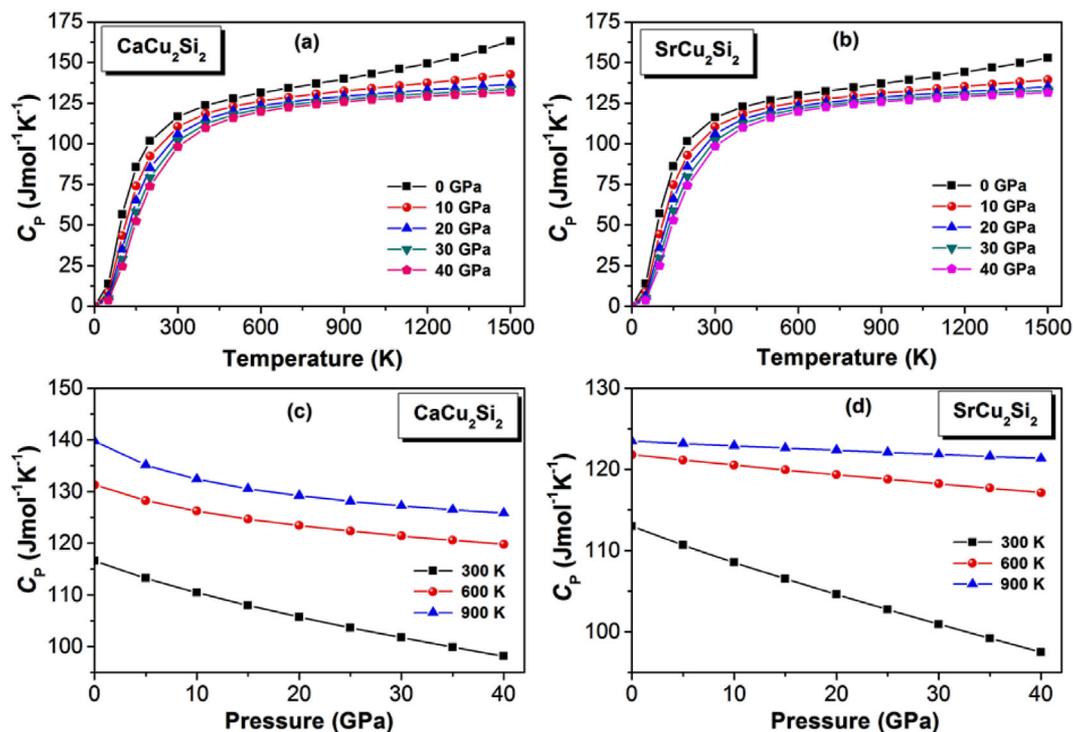


Fig. 13. (a) and (b) Variation of the pressure constant heat capacity C_P versus temperature at some fixed pressures; (c) and (d) variation of the volume constant heat capacity C_P versus pressure at some fixed temperatures for CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 .

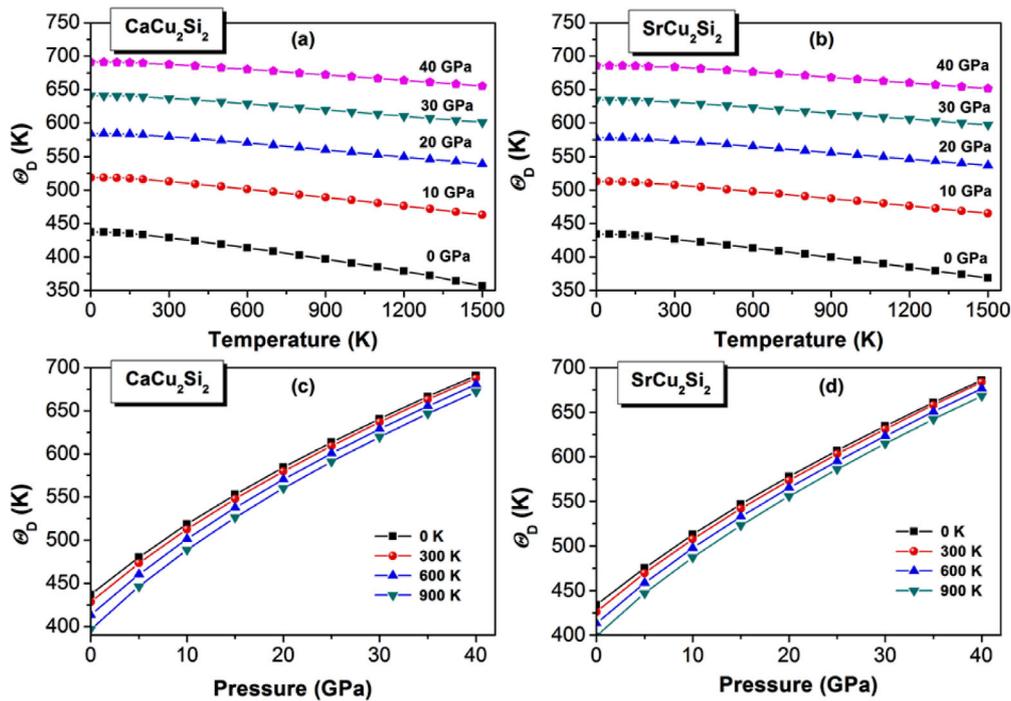


Fig. 14. (a) and (b) Variation of the Debye temperature θ_D versus temperature at some fixed pressures; (c) and (d) variation of the Debye temperature θ_D versus pressure at some fixed temperatures for CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 .

The variation of the Debye temperature θ_D versus temperature diagrams at various fixed pressures and versus pressure diagrams at different fixed temperatures are plotted in Figure 14. The variation of the Debye temperature versus temperature and pressure is similar to that of the bulk modulus. For a fixed pressure, θ_D decreases slightly as function of temperature for temperature low than room temperature, however for temperature higher than 300 K the Debye temperature decreases linearly with increasing temperature. The Debye temperature increases almost linearly with increasing applied pressure at fixed temperature. At zero pressure and 300 K, the obtained Debye temperature values for CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 are about 429 K and 426 K, respectively. Our calculated θ_D at zero pressure and zero temperature are about 438 K and 434 K for CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 , respectively, which are reasonable agreements with the values of θ_D computed accurately in terms of the elastic constants (452 and 439 K, respectively).

4 Conclusions

In summary, by means of ab initio calculations, we have investigated in detail the structural, electronic, chemical bonding and elastic properties of the tetragonal ternary intermetallics CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 . We have also studied the pressure and temperature dependence of the unit cell volume, bulk modulus, volume thermal expansion coefficient, heat capacity and Debye temperature in 0–1500 K and 0–40 GPa ranges via ab initio calculations in combination with the quasiharmonic Debye model. From the obtained data, the following conclusions can be drawn.

1. The calculated structural parameters agree well with the experiments. Calculated total energies over a wide range of volumes are fitted to Birch-Murnaghan equation of states to predict the bulk modulus and its pressure derivatives.
2. The electronic structure analysis shows that CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 are conductors with a total density at Fermi level equal to 1.55 and 1.74 states/eV/nit-cell for CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 , respectively.
3. The overall chemical bonding character chemical in both investigated ternary intermetallics may be described as a mixture of covalent and ionic interactions.
4. Numerical estimations of the single-crystal and polycrystalline elastic constants of both considered compounds are obtained. The calculated bulk modulus values from the EOS fits agree very well with those derived from the elastic constants, which constitutes a proof for the reliability of the present predicted results for the investigated properties.
5. Based on the semi-empirical rule of Pugh, we have shown that CaCu_2Si_2 may be classified as ductile material, whereas SrCu_2Si_2 may be classified as brittle material.
6. Both systems are characterized by an elastic anisotropy; CaCu_2Si_2 and SrCu_2Si_2 are stiffest along the [001] direction than along the [100] direction.
7. Both studied solids are found to possess a noticeable elastic anisotropy according to four different indexes.
8. The thermodynamic properties are predicted by means of the quasiharmonic Debye model in large temperature and pressure ranges. The obtained results reveal that the high temperature leads to a smaller bulk

modulus, a larger heat capacity and a larger volume expansion coefficient at a given pressure. The high pressure leads to a larger bulk modulus, a smaller heat capacity and a smaller volume thermal expansion coefficient at a given temperature. The heat capacity and the volume thermal expansion coefficient tend to a constant value at high temperatures and high pressures.

The authors (Bouhemadou and Bin-Omran) extend their appreciation to the Deanship of Scientific Research at King Saud University for funding the work through research group project No. RGP-VPP-088.

References

- D.S. Jayalakshmi, M. Sundareswari, J. Alloys Compd. **561**, 268 (2013)
- P. Villars, L.D. Calvert, *Pearson's handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2nd edn. (American Society for Metals, Materials Park, OH, 1991)
- Z.-L. Lv, Y. Cheng, X.-R. Chen, G.-F. Ji, J. Alloys Compd. **570**, 156 (2013)
- C. Zheng, R. Hoffmann, J. Solid State Chem. **72**, 58 (1988)
- A. Szytula, J. Leciejewicz, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare earths*, edited by K.A. Gschneider, L. Eyring (North-Holland, Amsterdam, 1989), p. 133
- G.R. Stewart, Rev. Mod. Phys. **73**, 797 (2001)
- C. Cao, R. Klingeler, N. Leps, G. Behr, W. Löser, J. Cryst. Growth **401**, 601 (2014)
- H. Fujii, A. Sato, J. Alloys Compd. **487**, 198 (2009)
- S. Baran, M. Balanda, L. Gondek, A. Hoser, K. Nenkov, B. Penca, A. Szytula, J. Alloys Compd. **507**, 16 (2010)
- G.A. Cabrera-Pasca, A.W. Carbonari, R.N. Saxena, B. Bosch-Santos, J.A.H. Coaquira, J.A. Filho, J. Alloys Compd. **515**, 44 (2012)
- E. Morsen, B.D. Mosel, W. Müller-Warmuth, M. Reehius, W. Jeitschko, J. Phys. Chem. Solids **49**, 785 (1988)
- I.R. Shein, A.I. Ivanovskii, Phys. Rev. B **79**, 054510 (2009)
- F. Ronning, N. Kurita, E.D. Bauer, B.L. Scott, T. Park, T. Klimczuk, R. Movshovich, J.D. Thompson, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 342203 (2008)
- E.D. Bauer, F. Ronning, B.L. Scott, J.D. Thompson, Phys. Rev. B **78**, 172504 (2008)
- C. Zheng, J. Am. Chem. Soc. **115**, 1047 (1993)
- A. Palenzona, S. Cirafici, F. Canepa, J. Less-Common Metals **119**, 199 (1986)
- G. Neumann, J. Langen, H. Zahel, D. Plümacher, Z. Kletowski, W. Schlabit, D. Wohlleben, Z. Phys. B **59**, 133 (1985)
- W. Rieger, E. Parthe, Monatsh. Chem. **100**, 444 (1969)
- I. Mayer, I. Felner, J. Chem. Phys. Solids **38**, 1031 (1977)
- B.C. Sales, R. Viswanathan, J. Low Temp. Phys. **23**, 449 (1966)
- B.C. Sales, D. Wohlleben, Phys. Rev. Lett. **35**, 1240 (1975)
- W. Zell, R. Pott, B. Roden, D. Wohlleben, Solid State Commun. **40**, 751 (1981)
- R.B. Prabhu, M.N. Ghatikar, Phys. Stat. Sol. B **124**, K25 (1984)
- E.R. Bauminger, D. Froindlich, I. Nowik, S. Ofer, I. Felner, I. Mayer, Phys. Rev. Lett. **30**, 1053 (1973)
- K.H.J. Buschow, M. Campagna, G.K. Wertheim, Solid State Commun. **24**, 253 (1977)
- L.C. Gupta, E.V. Sampathkumaran, R. Vijayaraghavan, V. Prabhawalkar, P.D. Prabhawalkar, B.D. Padalia, Phys. Rev. B **23**, 4283 (1981)
- T.K. Hatwar, R.M. Nayak, B.D. Padalia, M.N. Ghatikar, E.V. Sampathkumaran, L.C. Gupta, R. Vijayaraghavan, Solid State Commun. **34**, 617 (1980)
- E.V. Sampathkumaran, L.C. Gupta, R. Vijayaraghavan, Phys. Rev. Lett. **43**, 1189 (1979)
- R. Mock, G. Güntherodt, J. Phys. C **17**, 5635 (1984)
- V. Vijayakumar, S.N. Vaidya, E.V. Sampathkumara, L.C. Gupta, High Temp. High Press. **12**, 649 (1980)
- B. Eisenmann, N. May, W. Müller, H. Schäfer, A. Weiss, J. Winter, G. Ziegler, Z. Naturforsch. B **25**, 1350 (1970)
- S. Baran, L. Gondek, A. Szytula, D. Kaczorowski, A. Pikul, B. Penc, P. Piekarz, A. Hoser, S. Gerischer, J. Magn. Magn. Mater. **22**, 12 (2010)
- K. Alami-Yadri, D. Jaccard, Solid State Commun. **100**, 385 (1996)
- P.A. Alekseev, K.S. Nemkovski, J.-M. Mignot, V.N. Lazukov, A.A. Nikonov, A.P. Menushenkov, A.A. Yaroslavtsev, R.I. Bewley, J.R. Stewart, A.V. Gribanov, J. Phys.: Condens. Matter **24**, 375601 (2012)
- S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, Zeitschrift fuer Kristallographie **220**, 567 (2005)
- Z. Wu, R.E. Cohen. Phys. Rev. B **73**, 235116 (2006)
- D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990)
- J.D. Pack, H.J. Monkhorst, Phys. Rev. B **16**, 1749 (1977)
- T.H. Fischer, J. Almlof, J. Phys. Chem. **96**, 9768 (1992)
- V. Milman, M.C. Warren, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 241 (2001)
- A. Reuss, Z. Angew. Math. Mech. **9**, 49 (1929)
- W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik* (Teubner, Leipzig, 1928)
- R. Hill, Proc. Phys. Soc. A **65**, 349 (1952)
- R. Hill, J. Mech. Phys. Solids **11**, 357 (1963)
- M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. **158**, 57 (2004)
- F. Birch. J. Geophys. Res. **57**, 227 (1952)
- F. Birch, J. Geophys. Res. **83**, 1257 (1978)
- I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, Solid State Commun. **151**, 1165 (2011)
- I.R. Shein, S.L. Skornyakov, V.I. Anisimov, A.L. Ivanovskii, J. Supercond. Nov. Magn. **27**, 155 (2014)
- G. Grimvall, *Thermo-physical Properties of Materials* (North-Holland, Amsterdam, 1999)
- A.R. Oganov, J.P. Brodholt, G.D. Price, in *Ab initio theory of thermo-elasticity and phase transitions in minerals*, in *Energy Modelling in Minerals, EMU Notes in Mineralogy*, edited by C.M. Gramaccioli (2002), Vol. 4, Chap. 5, pp. 83–170
- B.B. Karki, L. Stixrude, S.J. Clark, M.C. Warren, G.J. Ackland, J. Crain, Am. Mineral. **82**, 51 (1997)
- S.F. Pugh, Philos. Magn. **45**, 823 (1954)
- A. Al-Ghaferi, P. Müllner, H. Heinrich, G. Kostorz, J.M.K. Wiezorek, Acta Materialia **54**, 881 (2006)
- P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Appl. Phys. **84**, 4894 (1998)
- S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, Phys. Rev. Lett. **101**, 55504 (2008)
- O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids **24**, 909 (1963)

لقد تطرقنا في هذا العمل المنجز إلى دراسة بعض الخواص الفيزيائية الأساسية للعينات XCu_2Si_2 ($X : Ca, Sr$) و SnX_2O_4 ($X = Mg, Zn$) وذلك باستخدام طريقة الحساب (ab-initio) حيث تعتمد هذه الطريقة على كثافة الدالية (DFT) مركبة مع طريقة الأمواج المستوية والكمون الكاذب (PP-PW)، ولحساب كمون التبادل- الارتباط (XC) تم إدراج تقريب كثافة الموضع (LDA) وكذلك تقريب التدرج المعمم (GGA). بالنسبة للمركبين SnX_2O_4 ($X = Mg, Zn$) وجدنا أن ثابت الشبكة المحسوب عند التوازن جد متوافق مع النتائج التجريبية و الحسابية المتوفرة. ثوابت المرونة تتزايد بازدياد الضغط الهيدروستاتيكي، وكذلك تم حساب المعاملات المرونية في حالة متعدد البلورات باستعمال طريقة روس- فويت - هيل. من خلال تحليل عصابات الطاقة تبين أن كلا المركبين عبارة عن شبه ناقلين ذو فاصل طاقي مباشر ($\Gamma-\Gamma$). ومن خلال تحليل طيف كثافة الحالة و تحليل ميليكان تبين أن الروابط الكيميائية الموجودة في كلا المركبين عبارة عن خليط بين الرابطة التكافؤية والأيونية. الخواص الضوئية درست في مجال طاقة محصور بين 0 و 40 إلكترون فولط حيث تم دراسة المعامل $\epsilon_1(0)$ وقربية الانكسار $n(0)$ بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي. بواسطة النموذج شبه التوافقي لدباي، تمكنا من دراسة بعض المعاملات الحرارية تحت تأثير حراري بين 0 و 1400 K وضغط بين 0 و 40 GPa. استعملنا تقريب التدرج المعمم بالنسبة للمركبين XCu_2Si_2 ($X : Ca, Sr$) وجدنا أن ثوابت الشبكة متوافقة مع النتائج العملية. ثوابت المرونة مزايمة بازدياد الضغط الهيدروستاتيكي 0 إلى 30GPa وتبين أن كلا المركبين مستقر في هاته البنية البلورية. حيث تم أيضا حساب معاملات المرونة في حالة البلورات المتعددة باستعمال طريقة روس- فويت - هيل. تحليل عصابات الطاقة بين أنه كلا المركبين عبارة عن معدنين ذو روابط كيميائية تكافؤية-أيونية وذلك من خلال تحليل كثافة الشحنة. بواسطة النموذج شبه التوافقي لدباي، تمكنا من دراسة بعض المعاملات الحرارية تحت تأثير حراري بين 0 و 1500K وضغط بين 0 و 40 GPa.

كلمات مفتاحية: (PP-PW)، (DFT)، خواص بنيوية، ضغط هيدروستاتيكي، ثوابت المرونة.

Résumé

Dans le présent travail, nous avons effectué un calcul de premier principe qui est basé sur la théorie fonctionnelle de densité (DFT) et la méthode de pseudopotentiel d'onde plane (PP-PW) sur l'investigation de quelques propriétés physiques fondamentales pour deux systèmes : les deux spinelles SnX_2O_4 ($X = Mg$ et Zn) et les deux intermétalliques XCu_2Si_2 ($X : Ca$ et Sr). Pour le système SnX_2O_4 ($X = Mg$ et Zn), le paramètre du réseau et le paramètre interne calculés sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles. Les constantes élastiques et leur dépendance de pression sont calculés et présentant une variation linéaire en fonction de la pression. Les modules d'élasticité dans le cas polycristallin sont numériquement estimés en utilisant la méthode de Voigt- Reuss-Hill pour les deux composés étudiés. L'analyse de la structure des bandes électroniques montre que $SnMg_2O_4$ et $SnZn_2O_4$ ayant un caractère d'un semi-conducteur avec un gap direct ($\Gamma-\Gamma$). L'analyse des spectres de la densité d'états électronique et le transfert de charge en utilisant l'analyse de Millikan montre que les liaisons chimiques présentent une mixture covalent-ionique dans les deux composés étudiés. Les propriétés optiques sont calculées pour un rayonnement allant jusqu'à 40 eV. La constante diélectrique $\epsilon_1(0)$ statique et l'indice de réfraction $n(0)$ sont étudiés en fonction de la pression. Nous avons aussi exploré et discuté la variation de quelques paramètres thermodynamiques tels que en fonction de la température à des pressions données et en fonction de la pression à des températures données en utilisant le modèle quasi harmonique de Debye. Concernant le système XCu_2Si_2 ($X : Ca$ et Sr), les paramètres structuraux d'équilibre calculés sont en bon accord avec les données expérimentales existantes dans la littérature. L'analyse de la structure des bandes électroniques et la densité d'état révèle le caractère d'un métal caractérise les deux composés à étudier et qu'une mixture entre le caractère ionique et le caractère covalent des liaisons chimiques. Les constantes élastiques C_{ij} pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$ sont explorées dans une gamme de pression de 0 à 40 GPa. Nous avons calculé certains modules élastiques macroscopiques dans le cas polycristallin pour les composés $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$. Employant le modèle quasi harmonique de Debye, nous avons exploré et discuté la variation de quelques paramètres thermodynamiques en fonction de la température à des pressions données et en fonction de la pression à des températures données pour $CaCu_2Si_2$ et $SrCu_2Si_2$.

Mots clés : (PP-PW), (DFT), propriétés structurales, pression hydrostatique, constante élastiques.

Abstract

In this work, we have performed a calculation using the first principle method that it is based on the density functional theory (DFT) and the pseudo-potential- plane wave method (PP-PW) on the investigation of some fundamental physical properties for two systems: both spinels SnX_2O_4 ($X = Mg$ and Zn) and two intermetallic XCu_2Si_2 ($X: Ca$ and Sr). For SnX_2O_4 system, the calculated structural parameters are in good agreement with the available experimental and theoretical data. The elastic constants and their pressure dependence is calculated and having a linear variation as a function of pressure. Elastic Moduli in the polycrystalline case are numerically estimated using the approximation Voigt-Reuss-Hill for both studied compounds. The Analysis of the structure of electronic bands shows that both $SnMg_2O_4$ and $SnZn_2O_4$ have a semiconductor character ($\Gamma-\Gamma$). The Analysis of the electronic density of states spectra and the charge transfer using the Millikan analysis show that chemical bonds characterized by an ionic-covalent mixture in both studied compounds. Optical properties are calculated for radiation up to 40 eV. The dielectric constant $\epsilon_1(0)$ static and the refractive index $n(0)$ are studied as function of the applied pressure. We also explored and discussed the variation of some thermodynamic parameters such as depending on the temperature at fixed pressure and on the pressure at fixed temperatures using a quasi-harmonic model of Debye. Concerning XCu_2Si_2 system ($X: Ca$ and Sr), the calculated equilibrium structural parameters are in good agreement with the available experimental data. The Analysis of the electronic bands structure spectra show the metallic character of these studied compounds. From the analysis of the density of states spectra and charge electron density maps show a mixing between the ionic and the covalent character of the chemical bonds. Elastic constants C_{ij} for $CaCu_2Si_2$ $SrCu_2Si_2$ are explored in the pressure range 0 to 40 GPa. We calculated some macroscopic elastic moduli in the polycrystalline case for $CaCu_2Si_2$ and $SrCu_2Si_2$ compounds. Employing the quasi-harmonic Debye model, we explored and discussed the variation of some thermodynamic parameters depending on the temperature and pressure for $CaCu_2Si_2$ $SrCu_2Si_2$.

Key words: (PP-PW), (DFT), structural properties, hydrostatic pressure, elastic constants.