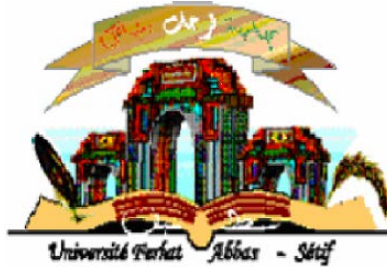


République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université Ferhat Abbas Sétif 1



THESE

Présentée à la Faculté des Sciences
Département de Physique
Pour l'obtention du diplôme de
Doctorat en Sciences

Option: Physique du solide
Par

M. ZERARGA FARES

THÈME

*Etude ab-initio des propriétés structurales, élastiques,
thermodynamiques, électroniques et optiques des spinelles
 ZnX_2O_4 ($X=Al, Ga$ et In)*

Soutenue publiquement le 24/10/2016 devant le jury composé de:

Dr. Djamel Maouche	Pr. Université Ferhat Abbas Sétif 1	Président
Dr. Abdelmadjid Bouhemadou	Pr. Université Ferhat Abbas Sétif 1	Rapporteur
Dr. Saïd Boucetta	MCA. Université Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur
Dr. Smail Berrah	Pr. Université Abderrahmane Mira, Bejaïa	Examineur
Dr. Abdelmadjid Boussendel	MCA. Université Mohamed Boudiaf, M'sila	Examineur
Dr. Bahri Daghfel	Pr. Université Mohamed Boudiaf, M'sila	Examineur

Remerciements

Cette thèse de Doctorat a été réalisée au laboratoire **Laboratory for Developing New Materials and their Characterization) (LDNMC)**, département de physique, université Ferhat Abbas Sétif.

Nous remercions tout d'abord, Allah qui nous a donné la force et le courage pour terminer nos études et élaborer ce modeste travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur M. Abdelmadjid Bouhemadou, Professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif, qui a supervisé ce travail de recherche dont il est l'initiateur. Je le remercie pour son savoir, ces critiques précieuses, sa grande patience et sa disponibilité totale durant toute la période d'élaboration de ce travail.

J'adresse un vif remerciement à M. Dr. Djamel Maouche, Professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif 1, qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail de recherche et de présider le jury.

Je remercie M. Dr. Saïd Boucetta, MCA à l'université Ferhat Abbas Sétif 1 et M. Dr. Smail Berrah, Professeur à l'université Abderrahmane Mira, Bejaïa et M. Dr. Abdelmadjid Boussendel, MCA à l'université Mohamed Boudiaf, M'sila et M. Dr. Bahri Daghfel, Professeur à l'université Mohamed Boudiaf, M'sila, ont bien voulu participer au jury, qu'ils trouvent ici l'expression de mes profonds respects.

Que tous ceux et celles qui m'ont aidé de près ou de loin durant toute ma formation, trouvent ici mes remerciements les plus vifs et ma reconnaissance la plus profonde.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

- La mémoire de mon père.
- Ma très chère mère qui m'a soutenue durant toute ma formation.
- Mes frères.
- Mes soeurs
- A toute ma famille.
- A tous mes amis.

Zerarga Fares

Résumé

Les propriétés structurales, électroniques, optiques, élastiques et thermodynamiques de trois principaux représentants des oxydes spinelles $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ ont été calculés par la méthode du potentiel total - ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)). Les paramètres structurales, incluant le paramètre du réseau (a), le module compressibilité (B) et sa dérivée par rapport à la pression (B') et le paramètre interne (u) de l'atome d'oxygène, des composés considérés sont calculés en utilisant la LDA et la GGA-PBE pour traiter le potentiel d'échange-corrélation. Les propriétés électroniques, incluant la structure de bande, la densité d'états et les masses effectives des porteurs de charges, des matériaux étudiés sont explorées en détail en utilisant, en plus de la LDA et la GGA-PBE, une nouvelle forme de la GGA proposé par Engel-Vosko; nommée la GGA-EV, connue pour son amélioration des structures électroniques. Les fonctions optiques, incluant la fonction diélectrique (ϵ), l'indice de réfraction (n), le coefficient d'extinction (K), le coefficient de réflectivité (R), le coefficient d'absorption (α) et la fonction de perte d'énergie (L) sont calculée pour un spectre d'énergie 0-30 eV. Les origines des transitions électroniques donnant les pics des spectres optiques dans l'intervalle d'énergie 0-8 eV sont déterminés. Pour une bonne description du comportement mécanique des matériaux considérés, nous avons calculé d'abord leurs constantes élastiques en état monocristallin, i.e., les constantes élastiques anisotropes C_{ij} . Les valeurs numériques obtenues pour les C_{ij} ont été ensuite employées pour quantifier l'anisotropie élastique des systèmes étudiés, vérifier leurs stabilité mécanique dans la structure spinelle et ainsi pour déterminer les vitesses d'ondes acoustiques suivant les directions principales. En utilisant toujours les valeurs des C_{ij} et en se basant sur l'approximation de Voigt-Reuss-Hill, nous avons exploré les propriétés élastiques des composés étudiés en état polycristallin: les modules d'élasticité isotropes (module de compressibilité B , module de cisaillement G , module de Young E et rapport de poisson σ). L'étude des propriétés élastiques a été complétée par le calcul des vitesses d'ondes acoustiques isotropes et la température de Debye. Les évolutions du paramètre du réseau cristallin (a), le module de compressibilité (B), le coefficient d'expansion thermique (α), les capacités calorifiques (C_V et C_P) et la température de Débye (θ_D) en fonction de la température dans la plage 0-1600K et la pression dans la plage 0-30 GPa sont calculées en utilisant le modèle quasi harmonique de Debye implémenté dans le programme GIBBS. Les résultats de la présente étude sont comparés avec les données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature scientifique pour tester la fiabilité de nos résultats.

Abstract

The structural, electronic, optic, elastic and thermodynamic properties of three principal representatives of spinel oxides ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 have been investigated using the full-potential (Linearized) augmented plane-wave plus local orbitals method (FP-(L)APW+lo) within density functional theory. The structural parameters, including the lattice constant (a), the free internal parameter (u) of the oxygen atom, the bulk modulus (B) and its pressure derivative (B') of the considered compounds are calculated using both the local density (LDA) and generalized gradient approximations (GGA) to the exchange-correlation potential are consistent with the literature data. The electronic properties, including the band structure, the density of states and the charge-carrier effective masses, of the studied materials are explored in detail using, in addition to the LDA and the GGA-PBE, a new form of the GGA proposed by Engel-Vosko; named the GGA-EV, known for its improved of the bands gaps. Results obtained for the band structure using GGA-EV show a significant improvement over other theoretical works and are closer to the experimental data. Optical functions, including the dielectric function (ϵ), the refractive index (n), the extinction coefficient (K), the reflectivity (R), the linear absorption spectrum (α) and the electron energy-loss (L) are calculated for the energy range 0-35 eV. The origins of the peaks and structures in the optical spectra are determined in terms of the calculated energy band structures. For a good description of the mechanical behavior of the studied compounds, we have first calculated their single-elastic constants C_{ij} . The obtained numerical values of C_{ij} have been then used to estimate the elastic anisotropy, verify the mechanical stability of the spinel structure, and also to calculate the sound waves velocities in the principles directions. Based on the Voigt-Reuss-Hill method values, we have investigated the elastic properties of the considered material in polycrystallin state by using the calculated anisotropic elastic constants C_{ij} : the isotropic elastic moduli including bulk modulus B , shear modulus G , Young modulus E and Poisson's ratio σ have been calculated. The elastic properties have been completed by calculating the isotropic acoustic waves velocities and Debye temperature. Thermal and pressure effects on some macroscopic properties of ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 are predicted using the quasi-harmonic Debye model in which the lattice vibrations are taken into account. We have computed the variations of the lattice constant (a), bulk modulus (B), volume expansion coefficient (α), heat capacities (C_V and C_P) and Debye temperature with pressure and temperature in the ranges of 0–30 GPa and 0–1600 K. The results of the present study are compared with the available experimental and theoretical data in the scientific literature to test the reliability of our results.

ملخص

بواسطة طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-(L)APW+Io) والتي تركز على نظرية كثافة الدالية DFT قمنا بحساب الخصائص البنيوية و الالكترونية و الضوئية و الميكانيكية و ترموديناميكية للمواد التي تدعى spinelle ($ZnAl_2O_4, ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$) وقد استعملنا تقريب كثافة الموضع (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حد كمون التبادل و الترابط (XC) لحساب الخواص البنيوية (ثابت الشبكة وثابت الصلابة) والميكانيكية (ثوابت المرونة وجميع الخواص المتعلقة بها) و ترموديناميكية (السعة الحرارية C_V (عند ثبات الحجم) و C_p (عند ثبات الضغط) ومعامل التمدد الحراري ودرجة حرارة ديبياي (...), أما الخواص الإلكترونية (عصابات الطاقة , كثافة الحالات) والضوئية (معامل قرينة الانكسار ومعامل التشتت) استعملنا تقريب كثافة الموضع (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) وتقريب (GGA-EV). قيم ثابت الشبكة عند التوازن المتحصل عليها متوافقة مع النتائج العملية المتوفرة و قمنا كذلك بحساب درجة حرارة ديبياي (Debye) . نتائج عصابات الطاقة المتحصل عليها باستعمال تقريب (GGA-EV) تبين تحسن معتبر مقارنة بالتقريبات النظرية الأخرى وهي أقرب الى النتائج العملية , كما درسنا تبعية فروق الطاقة المباشرة والغير المباشرة للضغط. من أجل تبيان السلوك الترموديناميكية للمواد السببالية قيد الدراسة قمنا بحساب تغيرات بدلالة الحرارة من أجل قيم مختلفة للضغط لثوابت الشبكة و معامل الانضغاطية و السعة الحرارية C_V (عند ثبات الحجم) و C_p (عند ثبات الضغط) ومعامل التمدد الحراري ودرجة حرارة ديبياي.

Publications dans des périodiques à comité de lecture

- 1) **FP-LAPW study of the structural, elastic and thermodynamic properties of spinel oxides ZnX_2O_4 ($X = Al, Ga, In$).**
Zerarga, F. Bouhemadou, A. Khenata, R. Binomran, S.
Computational Materials Science **50** (2011) 2651–2657.
- 2) **Structural, electronic and optical properties of spinel oxides $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ and $ZnIn_2O_4$.**
Zerarga, F. Bouhemadou, A. Khenata, R. Binomran, S.
Solid State Sciences **13** (2011) 1638-1648
- 3) **FP-LAPW study of the fundamental properties of the cubic spinel $CdAl_2O_4$.**
Bouhemadou, A. **Zerarga, F.** Almuhayya, A. Bin-Omran, S
Materials Research Bulletin **46** (2011) 2252–2260.
- 4) **Prediction study of the elastic and thermodynamic properties of the $SnMg_2O_4$, $SnZn_2O_4$ and $SnCd_2O_4$ spinel oxides.**
Allali, D. Bouhemadou, A. **Zerarga, F.** Ghebouli, M.A. Bin-Omran, S.
Computational Materials Science **60** (2012) 217–223
- 5) **First-principles investigation of the ternary scandium based inverse-perovskite carbides Sc_3AC ($A = Al, Ga, In$ and Ti).**
K. Haddadi, A. Bouhemadou, **F. Zerarga**, S. Bin-Omran
Solid State Sciences, Volume **14** (2012) 1175-1185.

Nomenclature

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*)

LSDA Approximation de la densité de spin locale (*Local Spin Density Approximation*)

GGA Approximation du gradient généralisé (*Generalized Gradient Approximation*)

APW Onde plane augmentée (*Augmented Plane Wave*)

LAPW Ondes planes augmentées linéarisées (linearised augmented plane wave)

FP-(L) APW+lo full potential – (Linearized) Augmented Plane Wave plus local orbitals

PBE Perdew-Burke-Ernzerhof

SCF Self Consistent Field

ZB Zone de Brillouin (*Brillouin zone*)

EOS Equation d'état (*Equation of state*)

B_0 Module de compressibilité (*Bulk modulus*)

B'_0 Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité

E_{XC} 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

S_{ijkl} Tenseur des constantes de déformabilités

A 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*)

TABLE DES MATIERES

Remerciements	I
Dédicaces	II
Résumé	III
Abstract	IV
ملخص	V
Publications dans des périodiques à comités de lecture	VI
Nomenclature	VII
Liste des figures	XII
Liste des tableaux	XVI

INTRODUCTION GENERALE

1.1 Introduction	2
1.2 Les composées Spinelles	3
1.3 Les différents types spinelles	4
1.4 Objectif de la thèse	7
1.5 La Structure de la thèse	8
Bibliographies	10

Première Partie: Cadre Théorique

Chapitre 1: Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

1.1 Introduction	15
1.2 Equation de Schrödinger d'un cristal	16
1.3 L'approximation de Born – Oppenheimer	17
1.4 L'approximation de Hartree et Hartree-Fock	18
1.5 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	19
1.6 L'Approximation de la Densité locale (LDA)	21
1.7 L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	22
1.8 Solution de l'équation de Kohn et Sham	22
Bibliographies	25

Chapitre 2: Ondes planes augmentées linéarisées

2.1 Ondes planes augmentées (APW)	27
2.2 Ondes planes augmentées linéarisées	29
2.3 La méthode LAPW+LO	30
2.4 La méthode APW+lo	31
2.5 Le code WIEN2k	31
2.5.1 Structure générateur	32
2.5.2 Initialisation	32
2.5.3 Calcul auto-cohérent (ou self-consistant)	32
Bibliographies	35

Deuxième Partie: Résultats et Discussion

Chapitre 3: Propriété structurales

3.1 Les détails de calcul	38
3.2 Test de convergence	39
3.2.A La meilleur grille des points k	39
3.2.B Le meilleur paramètre $R_{MT}^{\min} * K_{\max}$	40
3.3 Propriétés structurales des composés $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$	42
3.4 La dépendance du paramètre de réseau de la pression	48
Bibliographies	50

Chapitre 4: Propriétés électroniques

4.1 Bandes d'énergies	53
4.2 Densité d'états électroniques de ZnX_2O_4 ($X=Al, Ga, In$)	59
4.3 Masse effective des électrons et trous	64
4.4 L'effet de la pression hydrostatique sur les gaps d'énergies	65
Bibliographies	69

Chapitre 5: Propriétés Optiques

5.1 L'interaction rayonnement- matière	71
5.2 La fonction diélectrique	72
5.3 Résultats et discussions	73
5.3.1 La fonction diélectrique	73

5.3.2 Le Coefficient d'absorption de ZnX_2O_4 (X=Al, Ga et In)	83
5.3.3 L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction	84
5.3.4 La réflectivité et la fonction de perte optique de ZnX_2O_4 (X=Al, Ga et In)	85
5.3.5 L'effet de la pression hydrostatique sur la constante diélectrique statique	87
Bibliographies	88
Chapitre 6: Propriétés élastiques	
6.1 Contraintes mécaniques	90
6.1.1 Définition	90
6.1.2 État de contraintes particulières	91
6.1.2.a Etat de Contrainte uniaxiale σ	91
6.1.2.b Etat de Contrainte biaxiale	92
6.1.2.c Etat de Contrainte cisaillement simple	92
6.1.2.d Etat de tension ou compression hydrostatique	92
6.2 Déformation	93
6.2.1 Définition	93
6.2.1.a Déformation élastique	93
6.2.1.b Déformation plastique	93
6.2.2 Déformation à une dimension	93
6.2.3 Déformation tridimensionnelle	94
6.3 Elasticité, loi de Hooke des solides isotropes	96
6.4 La loi de Hooke généralisée	99
6.5 Influence des symétries	101
6.6 Relation entre les élasticités et les rigidités	102
6.7 Méthode de calcul	102
6.8 Résultats et discussions	103
6.9 Température de Debye	109

6.10 Vitesses d'ondes élastiques	110
6.11 Effet de la pression sur les C_{ij} et module de compressibilité B	112
Bibliographies	114
Chapitre 7: Propriétés thermodynamiques	
7.1 Les propriétés thermodynamiques	116
7.2 Le modèle quasi-harmonique de Debye	116
7.3 Etude des propriétés thermodynamiques	118
7.3.1 Paramètre de maille sous température et pression	119
7.3.2 Module de compressibilité	121
7.3.3 Coefficient d'expansion thermique	123
7.3.4 La capacité calorifique	126
7.3.4.1 La capacité calorifique à volume constant C_v	126
7.3.4.2 La capacité calorifique à pression constante C_p	128
7.3.5 Température de Debye	130
Bibliographies	133
CONCLUSION GENERALE	
Conclusion générale	135
1. Propriétés structurales	135
2. Propriétés électroniques	135
3. Propriétés optiques	136
4. Propriétés élastiques	136
5. Propriétés thermodynamiques	137

LISTE DES FIGURES

Figure 1: La maille conventionnelle du spinelle $ZnAl_2O_4$. L'atome de Zn est entouré par quatre d'atomes O. L'atome d'Al est entouré par six d'atomes O.	05
Figure1.1: Organigramme du cycle auto-cohérent de la Théorie fonctionnelle de la densité	24
Figure2.1: Partition de l'espace selon la méthode APW	28
Figure 2.2 : Structure du code Wien2k	34
Figure 3.1: Convergence de l'énergie totale de $ZnAl_2O_4$ en fonction du nombre de points k dans la zone réduite de Brillouin en utilisant la LDA.	40
Figure 3.2: Convergence de l'énergie totale de $ZnAl_2O_4$ en fonction du paramètre de coupure $R_{MT}^{min} * K_{max}$ en utilisant la LDA	41
Figure 3.3: La maille conventionnelle du spinelle $ZnAl_2O_4$ L'atome de Zn est entouré par quatre d'atomes O. L'atome d'Al est entouré par six d'atomes O.	42
Figure 3.4: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive obtenue en utilisant la GGA pour $ZnAl_2O_4$	44
Figure 3.5: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive obtenue en utilisant la GGA pour $ZnGa_2O_4$	44
Figure 3.6: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive obtenue en utilisant la GGA pour $ZnIn_2O_4$.	45
Figure 3.7: La dépendance du paramètre de réseau des composés $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ de la pression en utilisant la LDA	49
Figure 3.8: Calcul de la dépendance de pression du paramètre interne u pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ en utilisant LDA	49
Figure 4.1: La Première zone de Brillouin d'un réseau cf c. Les points de haute symétrie sont indiqués	53
Figure 4.2: La structure de bandes d'énergie (à gauche) et la densité d'états électronique totale correspondante (à droite) de $ZnAl_2O_4$ calculée en utilisant la GGA-EV	57
Figure 4.3: La structure de bandes d'énergie (à gauche) et la densité d'états électronique totale correspondante (à droite) de $ZnGa_2O_4$ calculée en utilisant la GGA-EV	58
Figure 4.4: La structure de bandes d'énergie (à gauche) et la densité d'états électronique totale correspondante (à droite) de $ZnIn_2O_4$ calculée en utilisant la GGA-EV	58
Figure 4.5: Densités d'états électroniques totale (TDOS) et partielles (PDOS) du composé $ZnAl_2O_4$, calculées en utilisant la fonctionnelle GGA-EV	61

Figure 4.6: Densités d'états électroniques totale (TDOS) et partielles (PDOS) du composé ZnGa ₂ O ₄ , calculées en utilisant la fonctionnelle GGA-EV	62
Figure 4.7: Densités d'états électroniques totale (TDOS) et partielles (PDOS) du composé ZnIn ₂ O ₄ , calculées en utilisant la fonctionnelle GGA-EV	63
Figure 4.8: Variation des gaps (Γ - Γ , X-X, K-K, L-L, W-W) en fonction de la pression hydrostatique de ZnAl ₂ O ₄ en utilisant la GGA-EV	67
Figure 4.9: Variation des gaps (Γ - Γ , X-X, K-K, L-L, W-W) en fonction de la pression hydrostatique de ZnGa ₂ O ₄ en utilisant la GGA-EV	67
Figure 4.10: Variation des gaps (Γ - Γ , X-X, K-K, L-L, W-W) en fonction de la pression hydrostatique de ZnIn ₂ O ₄ en utilisant la GGA-EV	68
Figure 4.11: Variation de UVBW en fonction de la pression hydrostatique pour les trois composés en utilisant la GGA-EV	68
Figure 5.1: Interactions du rayonnement électromagnétique avec la matière - absorption, réflexion, transmission	71
Figure 5.2: La partie imaginaire de la fonction diélectrique de ZnAl ₂ O ₄ , ZnGa ₂ O ₄ et ZnIn ₂ O ₄ à pression nulle (P= 0GPa) et à P= 20GPa.	76
Figure 5.3: La partie réelle de la fonction diélectrique de ZnAl ₂ O ₄ , ZnGa ₂ O ₄ et ZnIn ₂ O ₄ à pression nulle (P=0 GPa) et P=20 GPa	77
Figure 5.4: La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en des contributions des transitions de bande à bande (panneau supérieur) et la structure de bande d'énergie de transition (panneau inférieur) pour ZnAl ₂ O ₄ .	80
Figure 5.5: La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en des contributions des transitions de bande à bande (panneau supérieur) et la structure de bande d'énergie de transition (panneau inférieur) pour ZnGa ₂ O ₄	81
Figure 5.6: La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en des contributions des transitions de bande à bande (panneau supérieur) et la structure de bande d'énergie de transition (panneau inférieur) pour ZnIn ₂ O ₄ .	82
Figure 5.7: Variation de coefficient d'absorption (α) en fonction de l'énergie pour ZnAl ₂ O ₄ , ZnGa ₂ O ₄ et ZnIn ₂ O ₄ .	83
Figure 5.8: Les spectres de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction pour ZnAl ₂ O ₄ , ZnGa ₂ O ₄ et ZnIn ₂ O ₄	84
Figure 5.9: Spectres de la réflectivité optique $R(\omega)$ et Spectre de perte d'énergie d'électrons $L(\omega)$ pour ZnAl ₂ O ₄	85

Figure 5.10: Spectre de réflectivité optique $R(\omega)$ et Spectre de perte d'énergie d'électrons $L(\omega)$ pour $ZnGa_2O_4$	86
Figure 5.11: Spectres de la réflectivité optique $R(\omega)$ et de la fonction de la perte d'énergie $L(\omega)$ pour $ZnIn_2O_4$.	86
Figure 5.12: La variation de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ en fonction de la pression pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$	87
Figure 6.1: Traction axiale d'une tige isotrope à l'équilibre statique	90
Figure 6.2: Force exercées sur les faces d'un cube de volume unité, dans un corps soumis à des contraintes homogènes	91
Figure 6.3: Cas d'une plaque mince dont les arêtes sont soumises à des forces	92
Figure 6.4: Cas de cisaillement simple dans deux directions orthogonales	92
Figure 6.5: Contraintes selon toutes les directions. a – compression, b – tension	93
Figure 6.6: Déformation unidimensionnelle	94
Figure 6.7: Déformation tridimensionnelle	94
Figure 6.8: courbe d'essai de traction	97
Figure 6.9: la traction uniaxiale (suivant x) d'une éprouvette cylindrique	98
Figure 6.10: La variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique et monoclinique, appliquée pour $ZnAl_2O_4$.en utilisant LDA	104
Figure 6.11: La variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique et monoclinique, appliquée pour $ZnGa_2O_4$.en utilisant LDA	104
Figure 6.12: La variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique et monoclinique, appliquée pour $ZnIn_2O_4$.en utilisant LDA	105
Figure.6.13: Variation des constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} et le module de compressibilité B_0 avec la pression pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$	113
Figure 7.1: Effet de la température et de la pression sur le paramètre de maille pour $ZnAl_2O_4$	120
Figure 7.2: Effet de la température et de la pression sur le paramètre de maille pour $ZnGa_2O_4$	120
Figure 7.3: Effet de la température et de la pression sur le paramètre de maille pour $ZnIn_2O_4$	121
Figure 7.4: Effet de la température et de la pression sur le module de compression B pour $ZnAl_2O_4$	122

Figure 7.5: Effet de la température et de la pression sur le module de compression B pour ZnGa ₂ O ₄	122
Figure 7.6: Effet de la température et de la pression sur le module de compression B pour ZnIn ₂ O ₄	123
Figure 7.7: Variation du coefficient d'expansion thermique de ZnAl ₂ O ₄ en fonction de la température à différentes pressions; 0, 10, 20 et 30 GPa	124
Figure 7.8: Variation du coefficient d'expansion thermique de ZnGa ₂ O ₄ en fonction de la température à différentes pressions; 0, 10, 20 et 30 GPa	125
Figure 7.9: Variation du coefficient d'expansion thermique de ZnIn ₂ O ₄ en fonction de la température à différentes pressions; 0, 10, 20 et 30 GPa.	125
Figure 7.10: Variation de la capacité calorifique à volume constante (C _V) de ZnAl ₂ O ₄ en fonction de la température à différentes pressions; 0, 10, 20 et 30 GPa	127
Figure 7.11: Variation de la capacité calorifique à volume constante (C _V) de ZnGa ₂ O ₄ en fonction de la température à différentes pressions; 0, 10, 20 et 30 GPa.	127
Figure 7.12: Variation de la capacité calorifique à volume constante (C _V) de ZnIn ₂ O ₄ en fonction de la température à différentes pressions; 0, 10, 20 et 30 GPa	128
Figure 7.13: Variation de la capacité calorifique à pression constante (C _p) de ZnAl ₂ O ₄ en fonction de la température à différentes pressions; 0, 10, 20 et 30 GPa	129
Figure 7.14: Variation de la capacité calorifique à pression constante (C _p) de ZnGa ₂ O ₄ en fonction de la température à différentes pressions; 0, 10, 20 et 30 GPa	129
Figure 7.15: Variation de la capacité calorifique à pression constante (C _p) de ZnIn ₂ O ₄ en fonction de la température à différentes pressions; 0, 10, 20 et 30 GPa	130
Figure 7.16: Variation de la température de Debye de ZnAl ₂ O ₄ avec la température à différentes pressions; 0, 10, 20 et 30 GPa	131
Figure 7.17: Variation de la température de Debye de ZnGa ₂ O ₄ avec la température à différentes pressions; 0, 10, 20 et 30 GPa	131
Figure 7.18: Variation de la température de Debye de ZnIn ₂ O ₄ avec la température à différentes pressions; 0, 10, 20 et 30 GPa	132

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Les coordonnées des sites octaédriques et tétraédriques cationiques et anioniques dans la structure spinelle AB_2O_4	04
Tableau 3.1: Les paramètres de calcul pour les composés ZnX_2O_4 ($X = Al, Ga, In$)	41
Tableau 3.2: Les paramètres du réseau (a_0 , en unité Å) paramètre interne (u), le module de compressibilité (B_0 , en unité GPa) et sa dérivé B' pour les composés $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$	46
Tableau 3.3 : Les coefficients de pression linéaires et quadratiques des paramètres du réseau a_0 ($a(P) = a_0 + \alpha P + \beta P^2$) et paramètres interne u ($u(P) = u_0 + q P + r P^2$) pour les composés $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ en utilisant la LDA	48
Tableau 4.1: Valeurs des importants gaps (en eV) et de la largeur de plus haute bande de valence (UVBW) (en eV) pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ en utilisant la valeur optimisée du paramètre de réseau	55
Tableau 4.2: Masses effectives des électrons et des trous, calculées en utilisant la GGA-EV et les distances interatomiques d_{X-O} pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$	65
Tableau 4.3: Les coefficients de pression linéaires α (en unité 10^{-2} eV GPa $^{-1}$) et quadratiques β (en unité 10^{-4} eV GPa $^{-2}$) des importants gaps direct, gaps indirect et UVBW en utilisant GGA-EV pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$	66
Tableau 5.1: La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ calculés pour les composés $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$	75
Tableau 5.2: Les positions des différentes pics (en eV) dans le spectre $\epsilon_2(\omega)$ et les énergies des transitions correspondantes pour les composés $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$.	79
Tableau 6.1: Les constants élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44} (en GPA), le module de Young (E (en GPa), le module de cisaillement (G (en GPa)), le paramètre d'anisotropie A, le coefficient de poisson (ν), et le rapport B/G pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ en utilisant l'approximation LDA	107
Tableau 6.2: Calcul de la densité ρ (g/cm 3), la vitesse longitudinale v_l (m/s), la vitesse transversale v_t (m/s) et la vitesse moyenne v_m (m/s) calculées à partir des modules élastiques, la température Debye θ_D (K) calculée à partir de la vitesse moyenne du son pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ en utilisant l'approximations LDA	110
Tableau 6.3: Vitesses d'ondes élastiques anisotropes (en m/s) suivant différentes directions de propagation pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$, calculées avec la LDA	112

Tableau 6.4: Coefficients de pression de premier ordre α (en GPa^{-1}) ($\alpha = \partial C_{ij} / \partial P$) de C_{11} , C_{12} , C_{44} et B_0 pour ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 et ZnIn_2O_4 utilisant la LDA 113

INTRODUCTION GÉNÉRALE

1.1 Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines. Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer que leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques,...etc. sont bien adaptées aux applications technologiques souhaitées.

Les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement des électrons qui le constituent. Le principal but 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.

Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent des propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes basées sur des modèles dits: semi-empiriques. De tels modèles comportent souvent de nombreux paramètres ajustables aux données expérimentales. D'autres méthodes de calcul plus rigoureuses et plus sophistiquées dites *ab-initio*, basées sur la théorie quantique fondamentale, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques,...etc. des molécules et des matériaux. Elles sont aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles de déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

La puissance des calculs *ab-initio* a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [1,2] et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation: l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [3], qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique. Parmi les méthodes *ab-initio*, la méthode FP-(L) APW+lo (*Full Potential – (Linearized) Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals*) est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

1.2 Les composées spinelles

Les composés de formule chimique générale AB_2X_4 (A et B sont des métaux dans l'état oxydation II-III ou II-IV) ou II = Cd, Mg, Mn, Zn, III = Al, Ga, In et IV = Si, Ge, Sn et X est un anion divalent (Oxygène (O) ou un chalcogène (S, Se, Te)). Ces composées forment une large famille (~ 120) appelée: les spinelles. Quand X = O, AB_2O_4 forment une famille appelée: les oxydes spinelles [4]. Quand X=S, Se et Te, AB_2X_4 forment une famille appelée les thiospinelles, selenospinelles et tellurospinelles, respectivement. Le composé spinelle le mieux connu est le $MgAl_2O_4$ (oxyde de magnésium et d'aluminium). C'est une pierre fine utilisée en joaillerie. Celui de couleur rouge a longtemps été confondu avec le rubis (Le rubis est la variété rouge de la famille minérale du corindon), ce qui lui vaut une grande quantité de synonymes. Ses principaux pays producteurs sont le Sri Lanka, la Birmanie et le Tadjikistan. Le nom du spinelle vient du latin *spina*, qui signifie épine, en raison de ses cristaux très pointus. Son nom lui a été donné en 1783 par le minéralogiste Jean Baptiste Louis Rome de Lisle qui a identifié le spinelle comme une gemme différente du rubis et sa découverte marque la naissance de la gemmologie telle que nous la connaissons aujourd'hui.

La structure cristalline du spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) [5] et Nishikawa (1915) [6]; une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs [7-9]. La structure cristallographique du spinelle AB_2O_4 , A étant un cation divalent et B un cation trivalent, cristallisent dans les conditions ambiantes dans la structure cubique à face centrée (cfc), avec un groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (classé 227 dans le tableau international de la cristallographie) [10], décrite par $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90$. La Figure 1 représente la maille conventionnelle du spinelle $ZnAl_2O_4$. Cette maille contient 8 unités formulaires ($Z=8$) (c.-à-d. 8 AB_2O_4 par maille); 32 anions O, 8 cations A et 16 cations B. Les 32 atomes d'oxygènes forment un réseau cubique à faces centrées. Ce réseau cfc définis par les oxygènes 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. Dans les tables cristallographiques, les coordonnées de chaque site sont données par rapport a deux origines possibles pour la maille [11], selon que celle-ci est prise sur un site tétraédrique occupé (origine en $4\bar{3}m$ (origine 1)), ou sur un site octaédrique vide (origine en $\bar{3}m$ (origine 2)). Ces coordonnées sont listées dans le Tableau 1.

Tableau 1: Les coordonnées des sites octaédriques et tétraédriques cationiques et anioniques dans la structure spinelle AB_2O_4

Site cristallin	Site Wyckoff	Symétrie	Coordonnées (origine en $4\bar{3}m$)	Coordonnées (origine en $\bar{3}m$)
Site cationique tétraédrique (A)	8a	$4\bar{3}m$	0, 0, 0; 1/2, 1/4, 1/4	1/8, 1/8, 1/8; 7/8, 7/8, 7/8
Lacune tétraédrique	8b	$4\bar{3}m$	1/2, 1/2, 1/2; 3/4, 3/4, 3/4	3/8, 3/8, 3/8; 5/8, 5/8, 5/8
Site cationique octaédrique (B)	16d	$\bar{3}m$	5/8, 5/8, 5/8; 5/8, 7/8, 7/8 7/8, 5/8, 7/8; 7/8, 7/8, 5/8	1/2, 1/2, 1/2; 1/2, 1/4, 1/4 1/4, 1/2, 1/4; 1/4, 1/4, 1/2
Lacune octaédrique	16c	$\bar{3}m$	1/8, 1/8, 1/8; 1/8, 3/8, 3/8; 3/8, 1/8, 3/8; 3/8, 3/8, 1/8	0, 0, 0; 0, 1/4, 1/4 1/4, 0, 1/4; 1/4, 1/4, 0
Site anionique	32e	$\bar{3}m$	$u, u, u; u, -u, -u;$ $-u, u, -u; -u, -u, u;$ $1/4 - u, 1/4 - u, 1/4 - u;$ $1/4 + u, 1/4 + u, 1/4 - u;$ $1/4 + u, 1/4 - u, 1/4 + u;$ $1/4 - u, 1/4 + u, 1/4 + u$	$u, u, u; -u, -u, -u;$ $u, 1/4 - u, 1/4 - u;$ $1/4 - u, u, 1/4 - u;$ $1/4 - u, 1/4 - u, u;$ $-u, 3/4 + u, 3/4 + u;$ $3/4 + u, -u, 3/4 + -u;$ $3/4 + u, 3/4 + u, u$

1.3 Les différents types spinelles

Il existe deux formes différentes de spinelles AB_2O_4 selon le type d'occupation des sites octaédriques et tétraédriques de la structure. Dans la structure spinelle dite directe, les cations A^{2+} occupent 1/8 des sites tétraédriques (T_d) du réseau cfc tandis les cations trivalents B^{3+} occupent la moitié des sites octaédriques (O_h). La formule générale de ce composé peut être écrite de la manière suivante: $[A_{T_d}^{2+}][B_{O_h}^{3+}]_2[O^{2-}]_4$. Expérimentalement, il est également observé une structure spinelle inverse dans laquelle la moitié des cations B^{3+} sont intervertis avec les cations A^{2+} . Dans ce cas, la maille élémentaire est octuple par rapport à la spinelle directe et la formule générale peut s'écrire: $[B_{T_d}^{3+}][A_{O_h}^{2+}B_{O_h}^{3+}][O^{2-}]_4$.

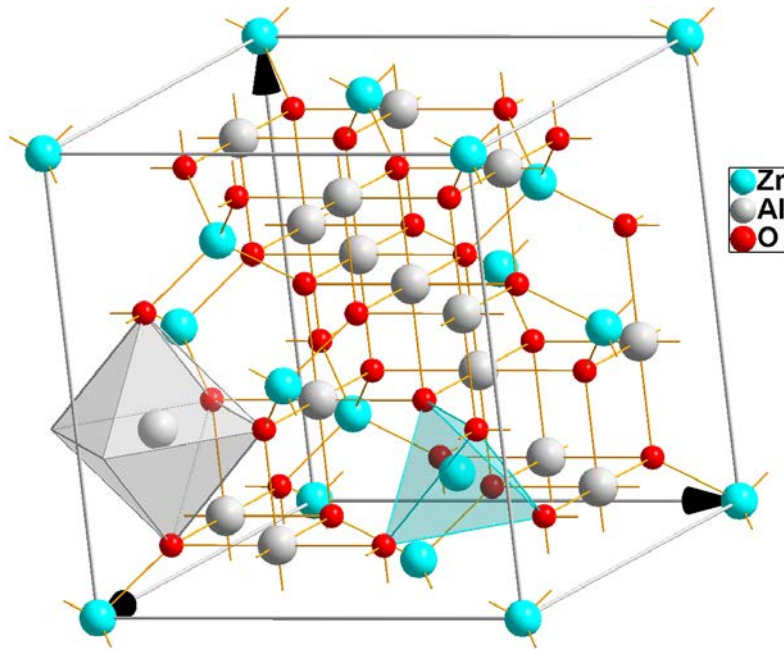


Figure 1: La maille conventionnelle du spinelle $ZnAl_2O_4$. L'atome de Zn est entouré par quatre d'atomes O. L'atome d'Al est entouré par six d'atomes O.

La maille conventionnelle des spinelles directs AB_2O_4 est caractérisée par le paramètre du réseau a et le paramètre interne u (spécifique de la position de l'ion d'oxygène). Dans la plupart des spinelles, u est compris entre 0.24 et 0.275 si l'origine de la cellule conventionnelle est positionné au centre d'inversion $\bar{3}m$. Par contre si l'origine de la cellule conventionnelle se situe au $4\bar{3}m$, le u sera compris entre 0.365 et 0.4 [12]. Les anions s'écartent de la position idéale (0.25 pour l'origine 2 et 0.375 pour l'origine 1) suivant la direction $\langle 111 \rangle$; outre la position des atomes d'oxygènes, le paramètre u sert donc également à quantifier la distorsion du réseau.

Les spinelles AB_2O_4 possèdent des propriétés physiques diverses: magnétisme, optique, semiconductivité, ferroélectricité, supraconductivité...etc. [13,14] qui les rendent des potentiels candidats pour de nombreuses applications technologiques. On retrouve des spinelles dans des applications aussi variées que la catalyse (Co_3O_4 est présent dans les pots catalytiques, les processus de désulfuration; il fait également partie de la composition du tonner des photocopieurs), les pigments ($CoAl_2O_4$, bleu de cobalt), les aimants naturels (Fe_3O_4) et plus largement les ferrites (MFe_2O_4 , M étant un métal divalent quelconque) [15]. Les spinelles sont caractérisés par une grande transmissibilité dans le spectre visible et par leurs excellentes propriétés électriques en particulier lorsqu'ils sont sous forme de couches

minces. Ils sont des semi-conducteurs de large gap ce que les privilège pour des applications dans de nombreux dispositifs tels que les piles solaires, les affichages à panneau plat, les circuits invisibles de sécurité [16-19]. Ils ont aussi des applications dans la géophysique [20-22].

A cause de leurs intéressantes propriétés, les spinelles ZnX_2O_4 ($X = Al, Ga$ et In) ont été le sujet de nombreuses recherches expérimentales et théoriques [20,23-52]. Expérimentalement, nombreuses techniques d'élaboration, telles que: La méthode hydrothermale [24], la réaction à l'état solide [25], la méthode du sol-gel [26],...etc., ont été utilisées pour synthétiser les oxydes spinelle ZnX_2O_4 . La détermination de leurs propriétés structurales a fait l'objet de plusieurs travaux [20,23-29]. Errandonea et al. [28] en utilisant la diffraction des rayons X sous pression ont montré la bonne stabilité structurale de ces composés dans la phase cubique jusqu'à des pressions de l'ordre de 36 GPa et 31.2 GPa pour $ZnAl_2O_4$ et $ZnGa_2O_4$, respectivement. L'analyse des spectres de réflectivité effectués par Sampath [29] a mis en évidence un gap optique de 3.8-3.90 eV pour $ZnAl_2O_4$ et de 4.1–4.3 eV pour $ZnGa_2O_4$. Les travaux théoriques consacrées à ces composés se sont concentrés sur l'étude de la distribution des cations et ions [30-32], les paramètres de la structure cristalline [28,33,34], les propriétés mécaniques et magnétiques [35-40], les propriétés électroniques [34,41-45], les spectres optiques et les propriétés dynamiques [34,46-52]. L'étude des propriétés électroniques de ces matériaux a attiré la part du lion des travaux théoriques [34,41-45]. En utilisant la méthode de calcul TB-LMTO (Tight-Binding Muffin-Tin Orbitals), Sampath et ces collaborateurs [42] ont montré que $ZnAl_2O_4$ a un gap direct Γ - Γ égale à 4.11 eV et que $ZnGa_2O_4$ à un gap indirect K - Γ de 2.79 eV. En utilisant la méthode PAW (Projector Augmented Wave), López et ces collaborateurs [34] ont obtenu un gap direct Γ - Γ de 4.443 eV pour $ZnAl_2O_4$ et un gap indirect K - Γ de 2.79 eV pour $ZnGa_2O_4$. Les études de Pisani et al [43] pour $ZnGa_2O_4$ rapportent un gap d'énergie au point Γ de 2.7 eV sans aucune indication sur la nature du gap. En utilisant la méthode du pseudopotentiel onde plan (PP-PW: Pseudopotential Plane-Wave) et la GGA pour terme d'échange et de corrélation, Brik [44] a obtenu un gap indirect L - Γ de 2.571 eV pour $ZnGa_2O_4$. Karazhanov et Ravindran [45], en utilisant la méthode PP-PW et la fonctionnelle LDA+U (LDA plus multi-orbital mean-field Hubbard potential) pour le terme d'échange et de corrélation, ont obtenu un gap direct Γ - Γ de 4.53 eV pour $ZnAl_2O_4$, un gap indirect K - Γ de 3.09 eV pour $ZnGa_2O_4$ et un gap direct Γ - Γ de 1.42 eV pour $ZnIn_2O_4$.

En dépit des nombreuses travaux consacrés à l'exploration des composés ZnX_2O_4 ($X=Al, Ga$ et In), un certain nombre de leurs propriétés physiques fondamentales restent encore inexplorées ou non suffisamment étudiées. Par exemple, les propriétés optiques et thermodynamiques ainsi que l'influence de la pression et la température sur les différentes propriétés physiques restent inexplorées. D'autre part, les précédents calculs des propriétés électroniques ont été effectués dans le cadre de la DFT en utilisant la LDA et GGA qui sont bien connues par leurs sous-estimations des gaps d'énergie des matériaux semi-conducteurs et isolants.

1.4 Objectif de la thèse

En raison de l'évolution de la puissance de calcul des nouveaux ordinateurs et l'existence de méthodes *ab-initio* très sophistiquées pour le calcul des structures électroniques, il est devenu possible de calculer la structure électronique d'un cristal avec une haute précision sans aucun besoin de données empiriques. Aujourd'hui, il est possible non seulement d'expliquer les propriétés déjà connues d'un matériau donné, mais aussi de les prédire avant même de les mesurer expérimentalement. La recherche de nouveaux matériaux ayant de nouvelles propriétés pour des applications technologiques est devenue ces dernières années un enjeu crucial et un accent de l'industrie. Le présent travail est une contribution dans ce domaine de recherche fructueuse.

Les objectifs principaux du travail de recherche mené au cours de la préparation de cette thèse, réalisé au sein du laboratoire: Elaboration de Nouveaux Matériaux et leurs Caractérisations (**ENMC**) à l'Université Ferhat Abbas Sétif 1, sous la direction du monsieur le Professeur Bouhemadou Abdelmadjid, sont:

- (i) L'amélioration des données existantes concernant les propriétés structurales, élastiques et électroniques des oxydes spinelles $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$.
- (ii) Fournir de nouvelles données détaillées concernant les propriétés optiques, les effets de la pression hydrostatique sur les propriétés structurales, élastiques, optiques et électroniques et les effets de la température et la pression sur le paramètre du réseau cristallin (a), le module de compressibilité (B), le coefficient d'expansion thermique (α), les capacités calorifiques (C_V et C_P) et la température de Débye (θ_D).

Les paramètres structurales, incluant le paramètre du réseau (a), le module de compressibilité (B) et sa dérivée par rapport à la pression (B') et le paramètre interne (u) de l'atome d'oxygène, des composés considérés sont calculés en utilisant la LDA [53] et la

GGA-PBE [54] pour modéliser le potentiel d'échange-corrélation. Les constantes élastiques C_{ij} et les propriétés liées des matériaux ZnX_2O_4 ($X = Al, Ga$ et In) sont numériquement évalués via la méthode de Mehl [55]. Les propriétés électroniques, incluant la structure de bande, la densité d'états et les masses effectives des porteurs de charges, des matériaux étudiés sont explorées en détail en utilisant, en plus de la LDA [53] et la GGA-PBE [54], une nouvelle forme de la GGA proposé par Engel-Vosko [56]; nommée la GGA-EV, connue pour son amélioration des structures électriques. Les fonctions optiques, incluant la fonction diélectrique (ϵ), l'indice de réfraction (n), le coefficient d'extinction (K), le coefficient de réflectivité (R), le coefficient d'absorption (α) et la fonction de perte d'énergie (L) sont calculée pour un spectre d'énergie 0-30 eV. Les origines des transitions électroniques donnant les pics des spectres optiques dans l'intervalle d'énergie 0-8 eV sont déterminés. Les évolutions du paramètre du réseau cristallin (a), le module de compressibilité (B), le coefficient d'expansion thermique (α), les capacités calorifiques (C_V et C_P) et la température de Débye (θ_D) en fonction de la température dans la plage 0-1600K et la pression dans la plage 0-30 GPa sont calculées en utilisant le modèle quasi harmonique de Debye implémenté dans le programme GIBBS [57]. Les résultats de la présente étude sont comparés avec les données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature scientifique pour tester la fiabilité de nos résultats.

1.5 La Structure de la thèse

Le travail que nous présentons dans cette thèse comprend deux parties:

- La première partie est consacrée aux fondements du cadre théorique de nos calculs; elle est composée de deux chapitres. Le premier est destiné aux fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et ses approximations; l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le deuxième présente la méthode FP-(L)APW+lo (Full-Potential (Linearized) Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals), dans le cadre de la DFT, implémentée dans le code Wien2K [58].
- La deuxième partie expose nos résultats (en utilisant les méthodes décrites dans la première partie), leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature scientifique. Cette partie regroupent les chapitres 3, 4, 5, 6 et 7. Le troisième chapitre est destiné à l'étude des propriétés structurales des composés $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$. Le quatrième chapitre est consacré à la

présentation des résultats obtenus concernant les propriétés électroniques de nos composés. Le cinquième chapitre est dédié aux résultats des calculs des propriétés optiques. Le sixième chapitre est consacré à l'étude des propriétés mécaniques. Le dernier chapitre est dédié aux résultats des calculs des propriétés thermodynamiques des composés ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 et ZnIn_2O_4 . Finalement, nous terminerons par une conclusion générale qui résume les principaux marquants résultats de ce travail.

Bibliographies

- [1] L.H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23 (1928) 542.
- [2] E. Fermi. Zeitschrift. für. Physik. 48 (1928) 73.
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B. 136 (1964) 684.
- [4] P. Garcia Casado, I. Rasines, J. Solid. State. Chem. 52 (1984) 187.
- [5] W. H. Bragg, Nature. 95 (1915) 561.
- [6] S. Nishikawa, Proc, Tokyo Math. Phys. Soc. 8 (1915) 199.
- [7] D.W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering Properties, Processing, and Use in Design* (2^{end} Ed. The University of Utah (1992)).
- [8] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction To Ceramics* (2^{end} Ed. New York, Wiley, (1976)).
- [9] G. Aliprandi, M.A Porfirioni, D. Beruto, *Matériaux Réfractaires et Céramiques techniques* (Septima, Paris (1996)).
- [10] J. Wittlinger, S. Werner, H. Schulz, Acta. Crystallogr. Sect. B. Struct. Sci. 54 (1998) 714.
- [11] K.E. Sickafus, J.M. Wills, N.W Grimes, J. Am. Ceram. Soc. 82 (2004) 3279.
- [12] S.M. Hosseini, Phys. Stat. Sol.b. 245 (2008) 2800.
- [13] D.C. Johnston, H. Prakash, W.H. Zachariassen, R. Viswanathan, Mater. Res. Bull. 8 (1973) 777.
- [14] R.W. McCallum, D.C. Johnston, C.A. Luengo, M.B. Maples, J. Low Temp. Phys. 25 (1976) 177.
- [15] Encyclopédie Universalis, rubrique Ferrite.
- [16] D.L. Young, H. Moutinho, Y. Yan, T.J. Coutts, J. Appl. Phys. 92 (2002) 310.
- [17] R.G. Gordon, MRS Bull. 25 (2000) 52.
- [18] Z. Yan, H. Takei, J. Cryst. Growth 71 (1997) 131.
- [19] D.R. Kammler, T.O. Mason, D.L. Young, T.J. Coutts, D. Ko, K.R. Poepelmeier, D.L. Williamson, J. Appl. Phys. 90 (2001) 5979.
- [20] R.J. Hill, G.R. Craig, G.V. Gibbs, Phys. Chem. Minerals 4 (1979) 317.
- [21] D.L. Anderson, Science 223 (1984) 374.
- [22] Y.M. Chiang, W.D. Kingery, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 271.
- [23] D. Levy, A. Pavese, A. Sani, V. Pischedda, Phys. Chem. Miner. 28 (2001) 612.
- [24] Z. Zhu, X. Li, Q. Zhao, S. Liu, X. Hu, G. Chen, Mater. Lett. 65 (2011) 194.
- [25] L. Zou, F. Li, X. Xiang, D.G. Evans, X. Duan, Chem. Mater. 18 (2006) 5852.

- [26] X. Wei, D. Chen, *Mater. Lett.* 60 (2006) 823.
- [27] M. Hirano, M. Imai, M. Inagaki, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 977.
- [28] D. Errandonea, R.S. Kumar, F.J. Manjon, V.V. Ursaki, E.V. Rusu, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 024103.
- [29] S.K. Sampath, J.F. Cordaro, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 649.
- [30] S.H. Wei, S.B. Zhang, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 045112.
- [31] A.N. Cormack, G.V. Lewis, S.C. Parker, C.R.A. Catlow, *J. Phys. Chem. Solids* 49 (1988) 53.
- [32] R.W. Grimes, A.B. Anderson, A.H. Heuer, *J. Am. Chem. Soc.* 1 (1989) 111.
- [33] L.J. Alvarez, P. Bosch, M.A. Valenzuela, *Catal. Lett.* 22 (1993) 361.
- [34] S. López, A.H. Romero, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 214103.
- [35] N.J. van der Laag, M.D. Snel, P.C.M. Magusin, G. de With, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 2417.
- [36] R. Pandey, J.D. Gale, S.K. Sampath, J.M. Recio, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 3337.
- [37] C.M. Fang, C.K. Loong, G.A. de Wijs, G. de With, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 144301.
- [38] A. Martin Pandàs, Aurora Costales, M.A. Blanco, J.M. Recio, Victor Luaña, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 13970.
- [39] D.W. Mitchell, T.P. Das, W. Potzel, W. Schiessl, H. Karzel, M. Steiner, M. Köfferlein, U. Hiller, G.M. Kalvius, A. Martin, W. Schäfer, G. Will, I. Halevy, G. Gal, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 7684.
- [40] A. Bouhemadou, R. Khenata, *Phys. Lett. A* 360 (2006) 339.
- [41] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rérat, Ali H. Reshak, Y. Al-Douri, B. Bouhafs, *Phys. Lett. A* 344 (2005) 271.
- [42] S.K. Sampath, D.G. Kanhere, R. Pandey, *J. Phys. Condens. Matter* 11 (1999) 3635.
- [43] L. Pisani, T. Maitra, R. Valentí, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 205204.
- [44] M.G. Brik, *J Phys Chem Solids* 71 (2010) 1435.
- [45] S.Zh. Karazhanov, P. Ravindran, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 3335.
- [46] J.S. Kim, S.G. Lee, H.L. Park, J.Y. Park, S.D. Han, *Mater. Lett.* 58 (2004) 1354.
- [47] J.W. Moon, H.S. Moon, E.S. Oh, H.I. Kang, J.S. Kim, H.L. Park, T.W. Kim, *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 575.
- [48] K.H. Hsu, K.S. Chen, *Ceram. Int.* 26 (2000) 469.
- [49] G. Voladina, S. Mentean, V. Zhitar, E. Arama, A. Machuga, T. Shemyakova, *Moldavian J. Phys. Sci.* 1 (2002) 73.

- [50] R. Khenata, H. Baltache, M. Sahnoun, A. Bouhemadou, B. Bouhafs, M. Rerat, *Algerian J. Adv. Mater.* 3 (2006) 171.
- [51] A.K. Kushwaha, *Computational Materials Science* 85 (2014) 259
- [52] A.K. Kushwaha, *Computational Materials Science* 69 (2013) 505.
- [53] J.P. Perdew, Y. Wang, *phys Rev. B.* 45 (1992) 13244.
- [54] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev.Let.*77 (1996) 3865.
- [55] M. Mehl, *J. Phys. Rev. B.* 47 (1993) 2493.
- [56] E. Engel, S.H. Vosko, *phys Rev. B.* 47 (1993) 13164.
- [57] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [58] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties.* Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001.

PREMIÈRE PARTIE

CADRE THÉORIQUE

CHAPITRE 1

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

1.1 Introduction

La théorie quantique des solides a pour objet l'étude des propriétés physiques des solides à partir de leurs constituants microscopiques. Il s'agit de décrire et ou de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure microscopique et des interactions entre particules qui le composent. Pour comprendre le lien entre ces interactions au sein d'un solide et les propriétés observées qui en découlent, des expériences sont nécessaires. Il est aussi important de passer par une modélisation, c'est-à-dire à l'élaboration des théories qui permettent non seulement de mieux comprendre les propriétés de ces composés mais aussi de les prédire. Ainsi, on peut proposer et évaluer des structures de solides ayant une dureté et une inertie chimique proche du diamant ou supérieure. On peut aussi chercher les conditions dans lesquelles on peut avoir un semi-conducteur à gap direct qui correspondrait à une fréquence ou couleur bien choisie pour l'utiliser dans les lasers, les photo-détecteurs, ...etc., en simulant par exemple différentes compositions chimiques d'alliages. On peut également rechercher des semi-conducteurs ayant des mobilités électroniques très élevées. Donc pour comprendre les différentes propriétés physiques, il est nécessaire d'étudier le milieu dans lequel se déplacent les électrons. Cette étude est reliée aux méthodes de calculs qui peuvent être subdivisées en trois groupes:

1. Les méthodes empiriques, utilisant des données expérimentales pour trouver les valeurs des paramètres physiques d'un modèle.
2. Les méthodes semi-empiriques qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées.
3. Les méthodes *ab-initio* (premier principe), qui utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètre d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Contrairement aux méthodes dites empiriques et semi-empiriques, les calculs *ab-initio* ne nécessitent aucun type d'ajustement pour décrire l'énergie d'interaction entre les atomes considérés. Cela ne veut pas dire pour autant que ces méthodes soient rigoureusement exactes, elles reposent en effet sur un certain nombre d'approximations qui sont plus ou moins bien contrôlées selon les différents cas. L'objectif commun à toute technique *ab-initio* est de résoudre l'équation de Schrödinger du système. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile.

1.2 Equation de Schrödinger d'un cristal

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires: les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger indépendante du temps [1,2]:

$$H \Psi = E \Psi \quad (1.1)$$

Tel que E est l'énergie de l'état fondamental du cristal décrit par la fonction d'onde Ψ du cristal.

H est l'hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction: répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{tot} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (1.2)$$

Dans laquelle les termes T_e , T_N , V_{e-e} , V_{N-N} et V_{e-N} correspondent respectivement:

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \quad (\text{l'énergie cinétique des électrons}) \quad (1.3)$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k \quad (\text{l'énergie cinétique des noyaux}) \quad (1.4)$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{interaction répulsive (électron-électron)}) \quad (1.5)$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (\text{interaction répulsive (noyaux-noyaux)}) \quad (1.6)$$

$$V_{e-N} = \sum_{i,k} U_{ik} = -\sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{interaction attractive (noyaux-électron)}) \quad (1.7)$$

e = la charge de l'électron.

m = la masse de l'électron.

M = masse du noyau.

r_i, r_j définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

R_k, R_l définissent les positions des noyaux (k) et (l), respectivement.

Z_k, Z_l sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (l), respectivement.

L'équation de Schrödinger (1.1) contient $3(Z+1)N$ variables; N étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans 1cm^3 d'un solide cristallin près de 5.10^{22} atomes, en posant $Z = 14$, le nombre des variables sera égal à 2.10^{24} [3]. Il est plus évident qu'on va

pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela tient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité de le faire, car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendantes. Dans ce cas l'équation de Schrödinger peut être décomposée en un système d'équations, chaque équation ne décrivant que le mouvement d'une seule particule. Pour cela il faut faire des séries d'approximations.

1.3 L'approximation de Born-Oppenheimer

Du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons, d'après Born et Oppenheimer [4], on peut négliger leurs mouvements par rapport à ceux des électrons et on ne prend en compte que ceux des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_N des noyaux et l'énergie potentielle de l'interaction noyau-noyau V_{N-N} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_{tot} = H_e + V_{N-N} \quad (1.8)$$

$$H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (1.9)$$

H_e est l'hamiltonien électronique, donc on obtient une équation très simple par rapport à l'originale. Et le problème est réduit à la recherche des valeurs et des fonctions propres pour les électrons, autrement dit résoudre l'équation:

$$H_e \varphi = E_e \varphi \quad (1.10)$$

Les fonctions propres ainsi obtenues conduisent directement à celles du système

$$\Psi_{sys}(r, R) = \chi(R) \varphi(r, R) \quad (1.11)$$

Où $\chi(R)$ est la fonction d'onde des noyaux et $\varphi(r, R)$ est la fonction d'onde des électrons avec les noyaux fixes dans la position R . La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixes des noyaux.

L'énergie du système sera:

$$E_{sys} = E_{el} + V_{N-N} \quad (1.12)$$

On peut conclure que grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer, le problème de résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais

qui reste encore très complexe en particulier dans le cas des systèmes ayant un grand nombre d'électrons. De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger multiélectronique en décrivant par exemple la fonction d'onde comme un déterminant de Slater; c'est le cas de la méthode de Hartree-Fock. La DFT fournit une méthode alternative en considérant comme quantité de base pour la description du système la densité électronique.

1.4 L'approximation de Hartree et Hartree-Fock

L'approximation de Hartree consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen créée par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créée par les autres électrons et noyaux [5]. Cela permet de remplacer le potentiel de type $\frac{1}{r_{ij}}$ qui dépend des coordonnées de deux électrons par une expression

définissant l'interaction électronique qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé.

Alors on peut écrire:

$$H = \sum_i H_i \quad (1.13)$$

$$\text{Avec: } H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (1.14)$$

Tel que: $U_i(r_i) = -\sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_k^0|}$ est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k).

R_k^0 est la position fixe des noyaux (k).

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \text{ est le champ effectif de Hartree.}$$

L'équation (1-14) s'écrit:

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \quad (1.15)$$

Où $V(r)$ est le potentiel moyen du cristal possédant la périodicité du réseau, il contient le potentiel périodique dus aux ions et les effets dus aux interactions de l'électron avec tous les autres électrons.

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système électronique est égale à la somme des

énergies de tous les électrons.

$$\Phi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \Phi_1(r_1)\Phi_2(r_2)\Phi_3(r_3)\dots\Phi_n(r_n) \tag{1.16}$$

$$E = E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n \tag{1.17}$$

avec: $H_i\Phi_i = E_i\Phi_i$ (1.18)

$$H_e\Phi_e = E_e\Phi_e \tag{1.19}$$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron.

$$\left[\frac{-1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \tag{1.20}$$

Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut, Fock [6], a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [6]

$$\Psi_e = \Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) & \dots & \Psi_1(r_n) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_2(r_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_n(r_1) & \Psi_n(r_2) & \dots & \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \tag{1.21}$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

Le système d'équations (1.20) se résout de manière autocohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde. Cette approximation conduit à de bons résultats notamment en physique moléculaire, mais dans le cas des systèmes étendus comme les solides reste difficile.

1.5 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

En 1920, Thomas et Fermi ont montré que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons est une fonction de sa densité électronique [7,8]. L'idée de Hohenberg et Kohn en 1964 fut de généraliser cette approche à tout système électronique [9].

Le Formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional theory (DFT)) est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [9]. Ces derniers montrent que l'énergie totale E d'un système interagissant de spin non polarisé dans un potentiel externe

est une fonctionnelle unique de la densité d'électrons $\rho(r)$

$$E = E(\rho) \quad (1.22)$$

$$\begin{aligned} E_{V_{ext}}[\rho] &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \end{aligned}$$

$$E_{V_{ext}}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.23)$$

Et comme la valeur minimale de la fonctionnelle de l'énergie totale est l'énergie de l'état fondamental du système. Ils ont montré que la densité qui donne cette valeur minimale est la densité exacte de l'état fondamental d'une particule, et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E[\rho_0] = \text{Min } E[\rho] \quad (1.24)$$

Il reste à déterminer $F_{HK}[\rho]$ Formellement:

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (1.25)$$

Où: $T[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $V_{ee}[\rho(r)]$ est le terme d'interactions électrons-électrons. Comme les expressions de T et de V_{ee} n'étaient pas connues, Kohn et Sham [8] ont proposé les séparations suivantes:

$$\begin{aligned} T[\rho(r)] &= T_s[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) \\ &= T_s[\rho(r)] + V_c[\rho(r)] \end{aligned} \quad (1.26)$$

$T_s[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction

$V_c[\rho(r)]$ est l'énergie de corrélation qui est négligée dans l'approximation de Hartree-Fock

$$\begin{aligned} V_{ee}[\rho(r)] &= V_H[\rho(r)] + (V_{ee}[\rho(r)] - V_H[\rho(r)]) \\ &= V_H[\rho(r)] + V_x[\rho(r)] \end{aligned} \quad (1.27)$$

$V_H[\rho(r)]$ est la composante de Hartree de l'énergie

$V_x[\rho(r)]$ est l'énergie de l'échange qui est négligée par Hartree

$$\begin{aligned} \text{Donc: } F_{HK}[\rho(r)] &= T_s[\rho(r)] + V_c[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_x[\rho(r)] \\ &= T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \end{aligned} \quad (1.28)$$

$$\text{tel que: } E_{xc}[\rho(r)] = V_x[\rho(r)] + V_c[\rho(r)] \quad (1.29)$$

Où on définit le terme d'échange et de corrélation

$$E_{xc}[\rho(r)] = \{V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]\} + \{T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]\} \quad (1.30)$$

C'est un terme contenant les contributions d'échange et de corrélation à l'énergie, ainsi que la contribution provenant des interactions électroniques non prises en compte dans T_s et E_H

On en déduit les équations de Kohn et Sham [10] qui permettent de résoudre le problème:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(r)\right)\Phi_i(r) = \varepsilon_i\Phi_i(r) \quad (1.31)$$

$$\text{Tel que: } V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (1.32)$$

Où la densité électronique est donnée par la somme des orbitales occupées:

$$\rho(r) = \sum_{occup} \Phi_i^*(r)\Phi_i(r) \quad (1.33)$$

Où:

- Les Φ_i sont les états d'une seule particule.

$$\bullet \quad V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(r')}{4\pi\epsilon_0 |r-r'|} dr' \quad (\text{est le potentiel de Hartree des électrons}) \quad (1.34)$$

$$\bullet \quad V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{est le potentiel d'échange et de corrélation}) \quad (1.35)$$

L'équation (1.31) peut être vue comme une équation de Schrödinger d'une seule particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini en (1.32). Les fonctions d'ondes alors obtenues n'ont pas de signification physique. Le problème de départ revient donc à la résolution de N équations de ce type.

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn et Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de $E_{xc}[\rho(r)]$ et pour cela, on est obligé de passer par une approximation.

1.6 L'Approximation de la Densité locale

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc}[\rho(r)]$, Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [11], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)] dr^3 \quad (1.36)$$

Où $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité ρ que l'on connaît sa forme.

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (1.37)$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA: Local Spin Density Approximation) où l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr^3 \quad (1.38)$$

1.7 L'Approximation du Gradient Généralisé

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais ils y avaient des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA: *generalized Gradient Approximations*) ou l'énergie E_{xc} est en fonction de la densité d'électron et de son gradient:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr^3 \quad (1.39)$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations, parmi elles celles de Becke (B88) [12], Perdew et Wang (PW91) [13], Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE) [14], Hammer et *al.* (RPBE) [15], Wu et Cohen (WC-2006) [16] et Perdew et *al.* (GGA-PBESol) [17]. De façon générale, la GGA améliore par rapport à la LDA un certain nombre de propriétés comme l'énergie totale ou l'énergie de cohésion. Dans le présent travail nous avons utilisé une des plus simples d'entre elles, proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE) [14], qui donne des résultats tout à fait satisfaisants.

1.8 Solution de l'équation de Kohn et Sham

Après la détermination du terme d'échange et de corrélation, il nous reste maintenant de résoudre l'équation de Kohn et Sham:

$$H_{sp} \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (1.40)$$

Tel que: $H_{sp} = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{ext} \right)$ est l'hamiltonien de Kohn et Sham

pour une seul particule.

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{ext} \right) \Phi_i(r) = \epsilon_i \Phi_i(r) \quad (1.41)$$

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn et Sham. Plusieurs choix de la représentation sont faites pour minimiser le coût de calcul en terme du temps en maintenant suffisamment la précision.

Dans cette thèse nous avons choisi un type de représentation appelé (*Full Potential – (Linearized) Augmented Plane Wave plus local Orbitals* (FP-(L)APW+lo)) que nous allons voir en détail dans le chapitre qui suit. Dans la méthode FP-(L)APW+lo les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrites sous la forme:

$$\Phi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \Phi_\alpha(r) \quad (1.42)$$

Où $\Phi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de l'expansion (ou de développement). La solution de l'équation de Kohn et Sham est obtenue pour les coefficients $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution de l'équation de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Donc la résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par le schéma de la Figure 1.1 [18]. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_0 pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$(H - \epsilon_i S) = 0 \quad (1.43)$$

(tel que H représente la matrice hamiltonien et S la matrice de recouvrement). Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (1.42). Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (1.44)$$

où l'indice i représente le nombre de l'itération (i) et α le paramètre de mélange (mixage). La procédure des itérations est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

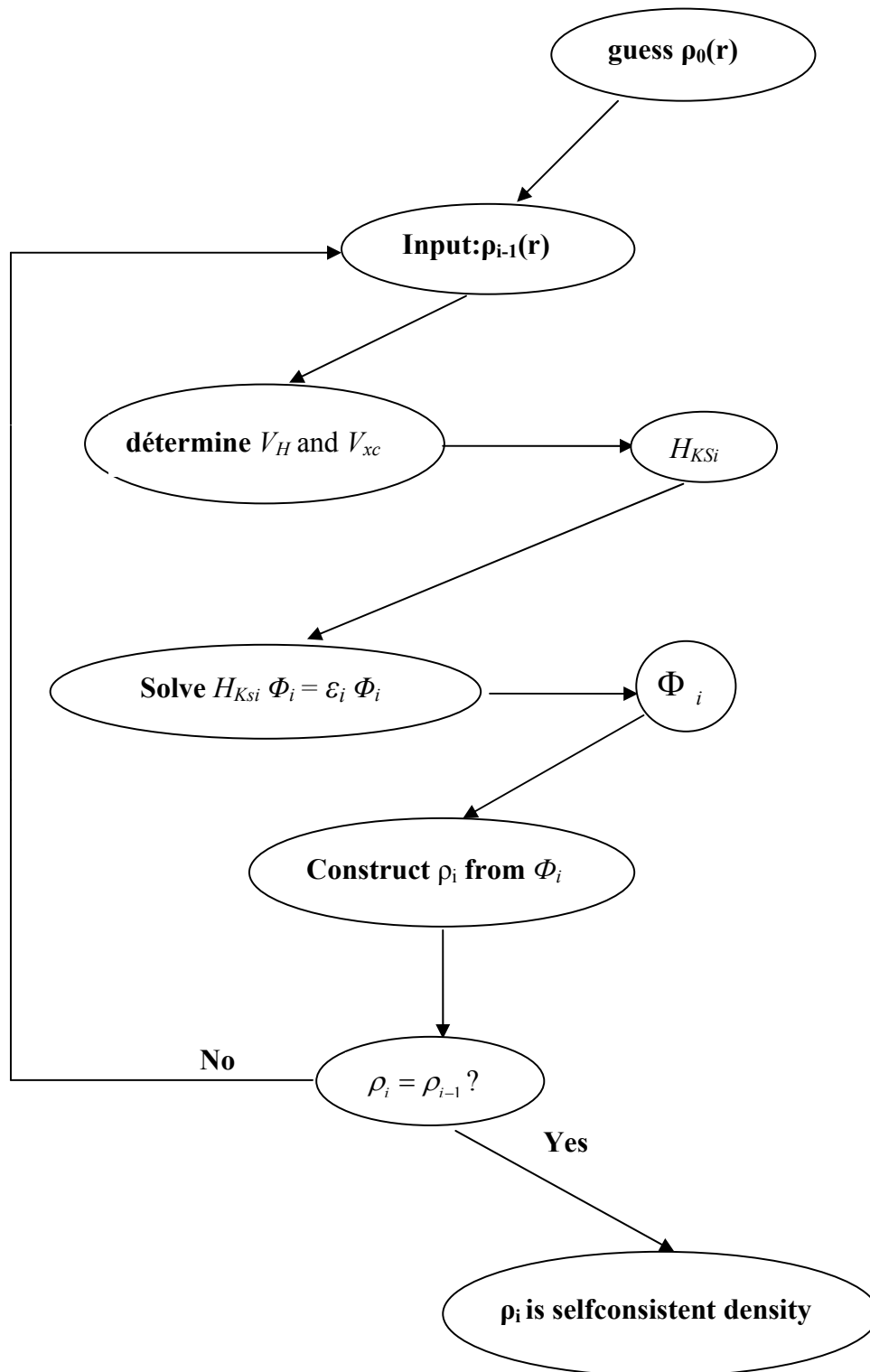


Figure 1.1: Organigramme du cycle auto-cohérent de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.

Bibliographies

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79 (1926) 361.
- [2] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79 (1926) 489.
- [3] P. Kiréev, *la physique des semi-conducteur* (Edition Mir, Moscou (1979))
- [4] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys, 87 (1927) 457.
- [5] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24 (1928) 89.
- [6] V. Fock, Z. Phys. 61 (1930) 126.
- [7] L.H. Thomas, Proc. Cambridge. Philos. Soc. 23 (1928) 542.
- [8] E. Fermi, Z. Phys 48 (1928) 73.
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [10] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [11] L.J. Sham, W. Kohn, Phys. Rev 145 (1966) 561.
- [12] A.D. Becke, Phys. Rev. A, 38 (1989) 3098.
- [13] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [14] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [15] B. Hammer, L.B. Hansen, J.K. Norskov, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 7413.
- [16] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [17] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 136406.
- [18] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*, 2002-2013 (2nd edition), ISBN 978-90-807215-1-7 (freely available at <http://www.wien2k.at/reg user/textbooks>).

CHAPITRE 2

Ondes planes augmentées linéarisées

2.1 Ondes planes augmentées (APW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (**LAPW**: *Linearised Augmented Plane Wave*), développée par Andersen [1], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW: *Augmented Plane Wave*) développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

En 1937, Slater [2] proposa comme base les fonctions d'ondes planes augmentées pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron; cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT. La méthode APW est basée sur l'approximation «Muffin-tin» pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux régions (Figure 2.1):

- (i) Des sphères appelées «Muffin-tin» qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α (région I)
- (ii) Une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (région II).

Deux catégories appropriées de bases sont utilisées dans ces deux régions:

1. Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques «Muffin-tin» (région I).
2. Des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

Soit:

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} a_{lm}^\alpha u_{lm}^\alpha(r', E) y_{lm}(\hat{r}') \dots r < R_\alpha \\ \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \dots r \in II \end{cases} \quad (2.1)$$

Où $\varphi(\vec{r})$, Ω , $u_{lm}^\alpha(r, E)$, $y_{lm}(\vec{r})$, C_G , a_{lm}^α , \vec{r}' , r' , \hat{r}' , R_α , R_β , \vec{k} et \vec{G} représentent respectivement la fonction d'ondes, le volume de cellule unitaire de simulation, la fonction radiale, l'harmonique sphérique, les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique, la position à l'intérieur des sphères qu'est donnée par rapport au centre de chaque sphère par $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_\alpha$ (\vec{r}_α est la position atomique dans la maille primitive), le module de \vec{r}' , indique la direction de \vec{r}' dans la base des coordonnées sphériques (r' , θ' et ϕ'), le rayon de la sphère α , le rayon de la sphère β , le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (ZIB) et le vecteur du réseau réciproque

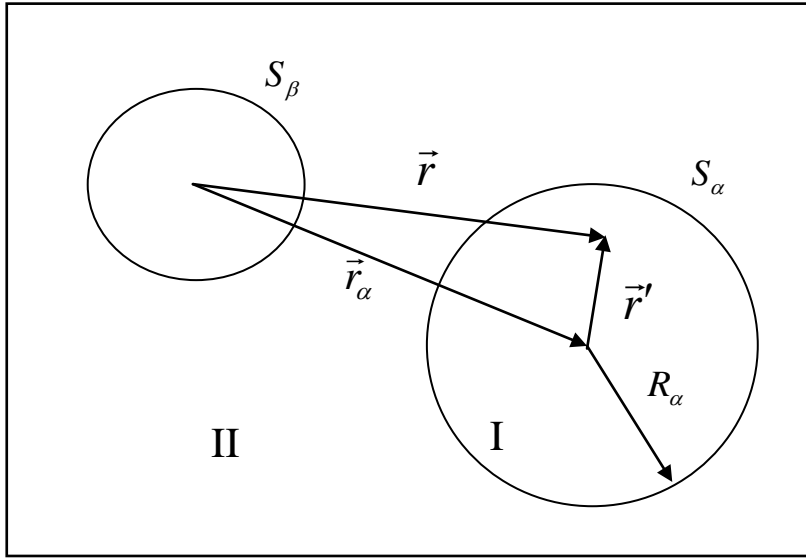


Figure 2.1: Partition de l'espace selon la méthode APW

(I): Zone «Muffin-tin»; (II): Zone interstitielle.

La fonction $u_l^\alpha(r, E)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale dans le cas d'un atome libre α qui s'écrit sous la forme suivante:

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (2.2)$$

Dans laquelle $V^\alpha(r)$ représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère «Muffin-tin» et E_l représente l'énergie de linéarisation. Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quand aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est égal à une valeur propre. Les coefficients a_{lm}^α sont déterminés d'une manière à assurer la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère «Muffin-tin». Pour y faire, on va développer l'onde plane en fonction des fonctions sphériques de Bessel, ensuite on l'égalisera avec les fonctions à l'intérieur de la sphère «Muffin-tin». On obtiendra:

$$a_{lm}^\alpha = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 u_l^\alpha(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|\vec{k} + \vec{G}| R_\alpha) y_{lm}(\vec{k} + \vec{G}) \quad (2.3)$$

A partir de l'équation (2.3), les a_{lm}^α sont déterminés par les coefficients C_G des ondes planes et les paramètres de l'énergie E_l . Ces deux termes sont des coefficients variationnels dans la méthode APW. Les fonctions d'ondes qui sont représentées par l'indice G et qui possèdent les deux formes, une onde plane dans la région interstitielle et une fonction radiale dans la région sphérique, sont appelées les ondes planes augmentées (APWs).

La méthode APW ainsi construite représente quelques difficultés de calcul, dont celles liées au problème de l'asymptote, car les coefficients a_{lm}^α donnés par l'équation (2.3) contiennent le terme $u_l^\alpha(R_\alpha)$ au dénominateur. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l pour lesquelles $u_l^\alpha(R_\alpha)$ s'annule à la limite de la sphère, causant ainsi une séparation des ondes planes par rapport aux fonctions radiales. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Andersen [1]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\varphi(\vec{r})$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales u_{lm}^α et de leurs dérivées par rapport à l'énergie \dot{u}_{lm}^α , donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

2.2 Ondes planes augmentées linéarisées

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère «Muffin-tin» sont une combinaison linéaire des fonctions radiales $u_{lm}^\alpha(r)y_{lm}(\hat{r})$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{u}_{lm}^\alpha(r)y_{lm}(\hat{r})$. Les fonctions $u_{lm}^\alpha(r)y_{lm}(\hat{r})$ sont définies comme dans la méthode APW (Eq. 2.2), mais l'énergie E_l est fixe et les fonctions $u_{lm}^\alpha(r)y_{lm}(\hat{r})$ doivent satisfaire la condition suivante:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v^\alpha(r)^2 - E_l \right\} r\dot{u}_{lm}^\alpha(r) = ru_{lm}^\alpha(r) \quad (2.4)$$

Les fonctions de bases sont données par:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G c_G \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] & \left\{ \begin{array}{l} r > R_\alpha (r \in II) \\ r < R_\alpha (r \in I) \end{array} \right. \\ \sum_{lm} [a_{lm}^\alpha u_{lm}^\alpha(r) + b_{lm}^\alpha \dot{u}_{lm}^\alpha(r)] y_{lm}(\hat{r}) & \end{cases} \quad (2.5)$$

Où b_{lm}^α sont les coefficients correspondant à la fonction u_l et sont de même nature que les coefficients a_{lm}^α . Dans la méthode LAPW on utilise les ondes planes dans la région interstitielle. Alors que dans la région des sphères «Muffin-tin» on utilise les ondes planes augmentées linéarisées.

En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note:

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le temps de calcul est réduit car les énergies des bandes à un point donné (k) sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas de la méthode APW.
- La convergence est devenue plus rapide dans LAPW en comparaison avec la méthode APW.
- Le problème de l'asymptote dans LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le non discontinuité à la surface de la sphère «Muffin-tin» des ondes planes avec les fonctions radiales, en comparaison avec la méthode APW.

2.3 La méthode LAPW+LO

Les états électroniques sont classés en trois catégories: les états de cœur, les états de semi-cœur et les états de valence. Les états de cœur sont complètement enfermés à l'intérieur de la sphère «Muffin-tin», ils sont caractérisés par le fait qu'ils ne participent pas directement dans la liaison chimique avec les autres atomes et ils sont traités comme étant dans un atome libre mais soumis à un potentiel extérieur due aux états de valence. Les états de valence sont situés à l'extérieur de la sphère «Muffin-tin» et participent à la liaison chimique, ces états sont traités par la méthode LAPW. Les états semi-cœur sont des états intermédiaires entre les états de cœur et de valence, ils ont une énergie plus haute que celle des états de cœur avec un nombre quantique principal plus faible que celui des états de valence. On peut citer à titre d'exemple les états p du cuivre: une option est de traiter les états de faible énergie $3p$ comme des états de cœur en construisant une base incluant les états $4p$ de valence. Cependant, il existe, dans ce cas, une fraction de charge en dehors de la sphère atomique «Muffin-tin» dans la mesure où les états $3p$ sont d'énergie trop élevée pour être confinés dans cette sphère. Ce problème est rencontré notamment lorsque les faibles distances de liaison ne permettent pas d'agrandir suffisamment la sphère «Muffin-tin», en particulier lorsque le composé est étudié

en fonction de la pression ou lorsque les atomes sont déplacés de leurs positions d'équilibre afin d'étudier les vibrations du réseau. Une autre possibilité serait d'envisager le traitement des états $3p$ et $4p$ dans la région de valence mais la base manquerait alors de flexibilité pour traiter une telle situation. Pour résoudre ce problème, Singh [3] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions c'est ce qu'on appelle le concept des orbitales locales (LOs).

2.4 La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW concernait la dépendance de la base vis à vis de l'énergie. Cette dépendance a été éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes les deux caractérisées par une limitation importante. Sjöstedt, Nordström et Singh [4] ont récemment apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée «APW+lo» et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant maintenant $u_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Etant donné qu'il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

2.5 Le code WIEN2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN2K, un ensemble de programmes élaborés par Blaha et ses collaborateurs [5]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [6], les minéraux [7], les surfaces des métaux de transition [8], les oxydes non ferromagnétiques [9], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [10].

Le package WIEN2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation LINUX. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qu'ils sont liés

par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La Figure 2.2 représente la structure du code Wien2k. La procédure de calcul passe par les étapes suivantes:

2.5.1 Générateur de structure

Dans cette étape, on crée le fichier principale appeler “case.struct” qui contient toutes les informations sur le matériau à étudier (le groupe d'espace, les paramètres structurales (les paramètres du réseau, les positions atomiques) et les rayons de Muffin-tin (R_{MT}) de chaque atome

2.5.2 Initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin, l'énergie de coupure pour la base des ondes planes et rayon de coupure L_{max} pour les fonctions angulaires.

Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires:

NN: un sous-programme permettant de calculer les distance entre les plus proches voisins et par conséquent aide pour la détermination des rayons des sphères «Muffin-tin».

SGROUP: il détermine le groupe d'espace de la structure donnée.

SYMMETRY: il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

LSTART: il permet de générer les densités atomiques; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

KGEN: il détermine l'échantillonnage des points spéciaux k dans la zone de Brillouin.

DSART: il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

2.5.3 Calcul auto-cohérent (ou self-consistant)

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont:

LAPW0: il génère le potentiel de Poisson à partir de la densité électronique.

LAPW1: il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2: il calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

LCORE: il calcule les états et les densités de cœur.

MIXER: il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (les propriétés structurales, densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques,...etc.) peuvent être alors déterminées.

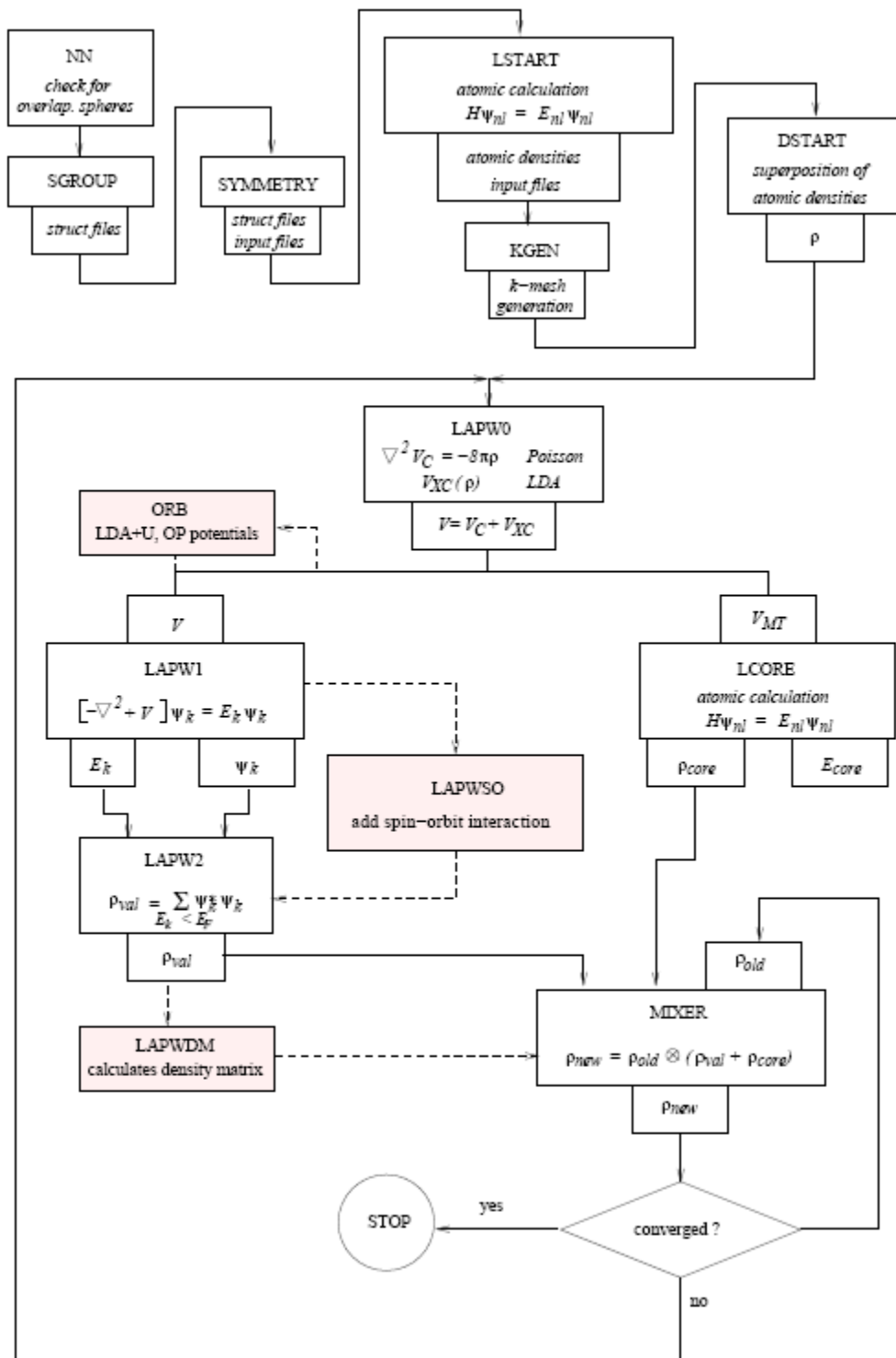


Figure 2.2: Structure du code Wien2k.

Bibliographies

- [1] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [2] J.C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 151.
- [3] D. Singh, Phys. Rev. B 43 (1991) 6388.
- [4] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, *Solid State Commun*, 114 (2000) 15.
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, *an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3 9501031.1.2 (2001).
- [6] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, Phys. Rev. B. 42 (1990) 2051.
- [7] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz. *Am. Mineralogist*, 81 (1996) 545.
- [8] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler. *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 1387.
- [9] X.G. Wang, W. Weiss, Sh.K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, M. Scheffler. *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 1038.
- [10] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz. *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 3545.

DEUXIÈME PARTIE

Résultats et Discussion

CHAPITRE 3

Propriétés structurales

3.1 Les détails des calculs

Dans ce travail, les calculs ont été réalisés en utilisant le code WIEN2K [1], qui est une implémentation de la méthode FP-(L)APW+lo [2-4] dans le cadre de la DFT [5]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre des approximations suivantes:

- L'approximation de la densité locale (LDA: *Local Density Approximation*) paramétrisée par Perdew et Wang [6].
- L'approximation du gradient généralisé (GGA: *Generalized Gradient Approximation*) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhop, appelé GGA-PBE [7].
- Il est bien connu que la LDA et la GGA sous-estiment les gaps d'énergie. Ceci est principalement dû au fait qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange et de corrélation. Engel et Vosko, en considérant ce déficit ont construit une nouvelle forme de la fonctionnelle de la GGA qui a été désignée pour donner un meilleur potentiel d'échange et de corrélation aux dépens de moins d'accord en ce qui concerne l'énergie d'échange. Cette approche, qui s'appelle GGA-EV [8], fournit un meilleur gap et quelques autres propriétés qui dépendent principalement de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. Par contre, dans cette méthode, les quantités qui dépendent d'une description exacte de l'énergie d'échange E_x telle que le volume d'équilibre et le module de compressibilité sont en désaccord avec l'expérience.

Dans la méthode FP-(L)APW+lo, la cellule unitaire est divisée en deux régions

- (i) Les sphères «*Muffin-tin*» qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de rayon R_{MT} .
- (ii) La région interstitielle (l'espace qui reste).

Du point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et de valence) sont considérés dans le calcul et qu'il n'est pas fait d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite «tous électrons» et à « potentiel complet», c'est pour cette raison que cette approche est l'une des plus précises disponibles actuellement.

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères «*Muffin-tin*» avec un rayon de coupure (un *cutoff*) $l_{max} = 10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle avec une énergie de coupure $R_{MT}^{min} \times K_{max}$ (où R_{MT}^{min} est le plus petit rayon de la sphère «*Muffin-tin*», K_{max} est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes).

La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul à savoir:

A. Les rayons «Muffin-tin». Le choix des rayons «Muffin-tin» (R_{MT}) est basé sur deux critères:

(i). Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère «Muffin-tin».

(ii). Eviter le chevauchement des sphères «Muffin-tin».

B. Le paramètre de coupure $R_{MT}^{\min} * K_{\max}$; R_{MT}^{\min} est le plus petit rayon de la sphère «Muffin-tin» et K_{\max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

C. G_{\max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.

D. Le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

Nous avons effectué des tests de convergence de l'énergie totale E_{tot} des composés ZnX_2O_4 ($X = Al, Ga \text{ et } In$) en fonction du paramètre de coupure $R_{MT}^{\min} * K_{\max}$ et en fonction du nombre de point k dans la zone réduite de Brillouin.

3.2 Test de convergence

A. La meilleur grille des points k

Pour obtenir les bonnes valeurs du paramètre $R_{MT}^{\min} * K_{\max}$ et le nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision, nous avons commencé par fixer la valeur de $R_{MT}^{\min} * K_{\max}$ à une valeur égale à 6 et ensuite nous avons fait varier le nombre de points k de 10 à 500 et pour chacune de ces valeurs nous avons calculé l'énergie totale correspondante. La Figure 3.1 représente la variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k du composé $ZnAl_2O_4$ comme représentant des composés étudiés. Cette courbe nous montre que l'énergie totale converge pour un nombre de points k dans la limite de 250 points dans la première zone de Brillouin correspondant à 16 points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin (correspondant à une grille de $6 \times 6 \times 6$ selon l'échantillonnage de Monkhorst-Pack [9]) pour les trois matériaux $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$. Notons que le paramètre de convergence de l'énergie totale est pris égale à 10^{-5} Ry. Le calcul de la densité d'états en utilisant la méthode du tétraèdre [9,10] nécessite aussi un grand nombre de points k dans la première zone de Brillouin. Un nombre de point k dans la

première zone de Brillouin égale à 2500 points, correspondant à 84 points spéciaux, a été utilisé dans le présent travail pour le calcul des densités d'états.

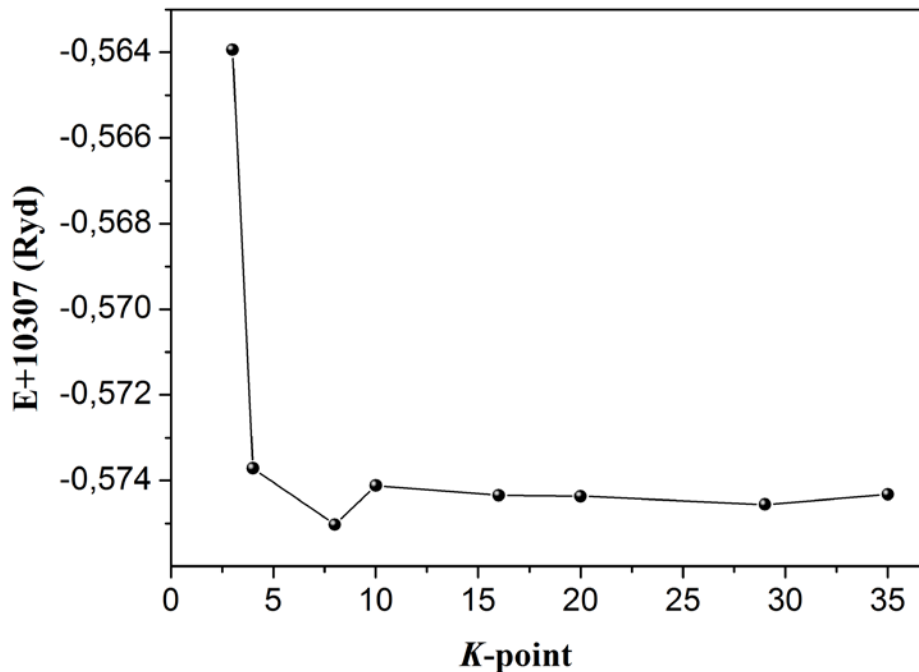


Figure 3.1: Convergence de l'énergie totale de $ZnAl_2O_4$ en fonction du nombre de points k dans la zone réduite de Brillouin en utilisant la LDA.

B. Le meilleur paramètre $R_{MT}^{\min} * K_{\max}$

Après la détermination du meilleur nombre de points k , nous avons fixé cette dernière à la valeur de 250 et nous avons fait varier $R_{MT}^{\min} * K_{\max}$ de 2 à 7 avec un pas de 0,5 et pour chacune de ces valeurs nous avons calculé l'énergie totale correspondante. La Figure 3.2 montre la variation de l'énergie totale en fonction de la valeur du paramètre $R_{MT}^{\min} * K_{\max}$ pour le composé $ZnAl_2O_4$. Cette courbe nous montre que l'énergie totale converge pour une valeur de $R_{MT}^{\min} * K_{\max}$ dans la limite de 6 pour les trois matériaux $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$. Il est important de signaler que pour le calcul des propriétés optiques, qui nécessitent un nombre élevé de points k , nous avons pris un nombre de point k égale à 3500 dans la première zone de Brillouin, qui correspond à 120 points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin.

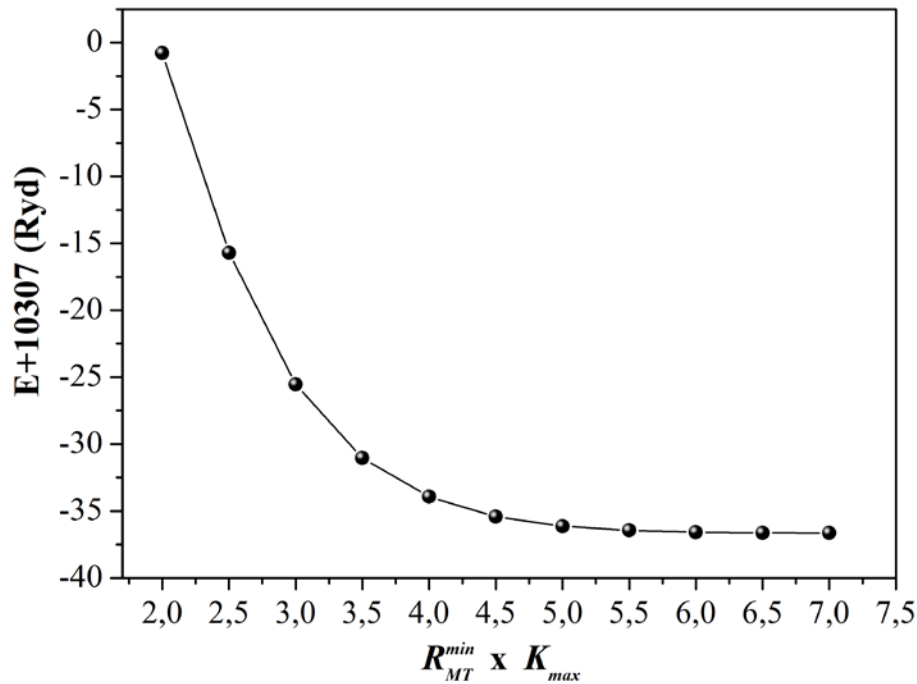


Figure 3.2: Convergence de l'énergie totale de $ZnAl_2O_4$ en fonction du paramètre de coupure $R_{MT}^{min} * K_{max}$ en utilisant la LDA.

Le Tableau 3.1 regroupe l'ensemble des paramètres des calculs effectués sur les composés $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$. Les états Zn ($3d^{10} 4s^2$), Al ($3s^2 3p^1$), Ga ($3d^{10} 4s^2 4p^1$), In ($4p^2 4d^{10} 5s^2 5p^1$) et O ($2s^2 2p^4$) sont considérés comme des états de valence.

Tableau 3.1: Les paramètres de calcul pour les composés ZnX_2O_4 ($X = Al, Ga, In$).

Composés	R_{MT} (u.a.)	$R_{MT}^{min} * K_{max}$	Nombre de points spéciaux k	G_{max}	l_{max}
ZnX_2O_4 ($X = Al, Ga, In$)	Zn (2.4)	6	16 (6x6x6)	14	10
	Al (2.2)				
	Ga (2.2)				
	In (2.4)				
	O (1.2)				

3.3 Les propriétés structurales des spinelles

La première étape importante dans un calcul *ab-initio* est la détermination des propriétés structurales du matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques, optiques,...). Dans les conditions ambiantes, les spinelles ZnX_2O_4 ($X = Al, Ga$ et In) cristallisent dans la structure cubique à face centrée (cfc), groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (classé 227 dans les tableaux internationaux de la cristallographie) [11]. La maille conventionnelle du composé spinelle AB_2O_4 contient 8 molécules (donc 56 atomes). Par rapport à l'origine 2 ($\bar{3}m$), les atomes d'oxygène (O) sont situés aux positions Wyckoff $32e (u, u, u)$, les atomes A (Zn) aux positions de Wyckoff $8a (1/8, 1/8, 1/8)$ et les atomes B (Al, Ga et In) aux sites $16d (1/2, 1/2, 1/2)$. La structure des spinelles consiste en un empilement compact cubique à faces centrées d'oxygène. Les cations divalents A^{+2} (Zn^{+2}) occupent les sites à coordination tétraédrique (entouré de 4 oxygènes) et les cations trivalents B^{+3} (Al^{+3} , Ga^{+3} et In^{+3}) occupent les sites à coordination octaédrique (entouré de 6 oxygènes). La Figure 3.3 représente la maille conventionnelle du composé spinelle $ZnAl_2O_4$.

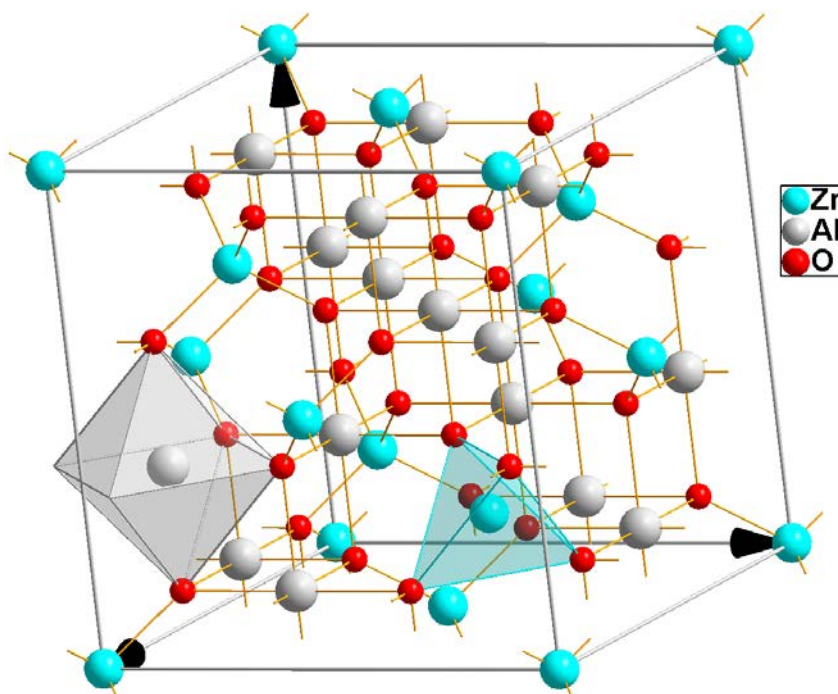


Figure 3.3: La maille conventionnelle du spinelle $ZnAl_2O_4$. L'atome de Zn est entouré par quatre d'atomes O. L'atome d'Al est entouré par six d'atomes O.

La maille des composés spinelles cubique directs AB_2O_4 est caractérisée par deux paramètres structuraux, le paramètre du réseau a et le paramètre interne u , qui ne sont pas fixé par la symétrie. Dans la plupart des spinelles, u est compris entre 0.24 et 0.275 si l'origine de la cellule unitaire est choisi au centre d'inversion $\bar{3}m$. Par contre si l'origine de la cellule unitaire est choisi au position de l'atome A (Zn), le u sera compris entre 0.365 et 0.4 [12]. Dans le présent travail, nous avons pris l'origine de la cellule unitaire au centre d'inversion $\bar{3}m$

Pour déterminer les paramètres structuraux de l'état d'équilibre fondamentale, le paramètre du réseau a_0 , le paramètre interne u , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B' , nous avons suivi les étapes suivantes. Premièrement, nous avons calculé les énergies totales (E_{tot}) correspondantes aux volumes $0,90V_{Expt}$, $0,91V_{Expt}$, $0,92V_{Expt}$, $0,93V_{Expt}$, $0,94V_{Expt}$, $0,95V_{Expt}$, $0,96V_{Expt}$, $0,97V_{Expt}$, $0,98V_{Expt}$, $0,99V_{Expt}$, $0,1V_{Expt}$, V_{Expt} , $1,01V_{Expt}$, $1,02V_{Expt}$, $1,03V_{Expt}$, $1,04V_{Expt}$, $1,05V_{Expt}$, $1,06V_{Expt}$, $1,07V_{Expt}$, $1,08V_{Expt}$, $1,09V_{Expt}$, $1,10V_{Expt}$, où V_{Expt} est la valeur expérimentale du volume de la maille primitive. Notons que la position de l'atome d'oxygène a été relaxé pour chaque volume. Second, les résultats obtenus $E_{tot}-V$ sont ajustés par l'équation d'état de Murnaghan [13]:

$$E_{tot}(V) = E_0(V) + \frac{B_0 V}{B'(B'-1)} \left[B \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (3.1)$$

Où V_0 est le volume d'équilibre statique de la maille primitive, E_0 l'énergie totale par maille primitive de l'état d'équilibre. Le volume V_0 et l'énergie E_0 sont donnés par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$. Les Figures 3.4, 3.5 et 3.6 représentent les ajustements des points $E_{tot}(V)$ par l'équation d'état de Murnaghan pour les composés $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$, respectivement. La ligne continue représente le meilleur ajustement des points $E_{tot}(V)$ par l'équation d'état de Murnaghan.

Le module de compressibilité B est donné par:

$$B = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (3.2)$$

Les résultats obtenus pour le paramètre du réseau a_0 , le paramètre interne u , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' des états d'équilibres des composés $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ sont regroupés dans le Tableau 3.2. Les données expérimentales et les résultats des précédents calculs disponibles dans la littérature scientifique sont rapportés dans le Tableau 3.2 pour le but de comparaison.

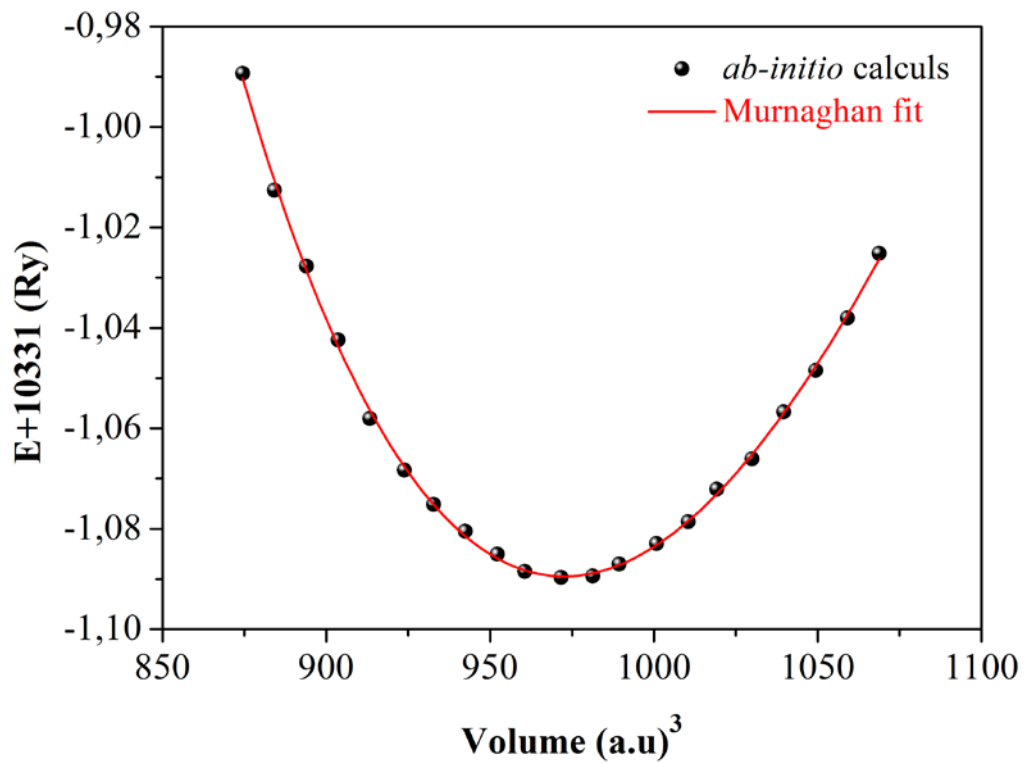


Figure 3.4: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive obtenue en utilisant la GGA pour ZnAl₂O₄

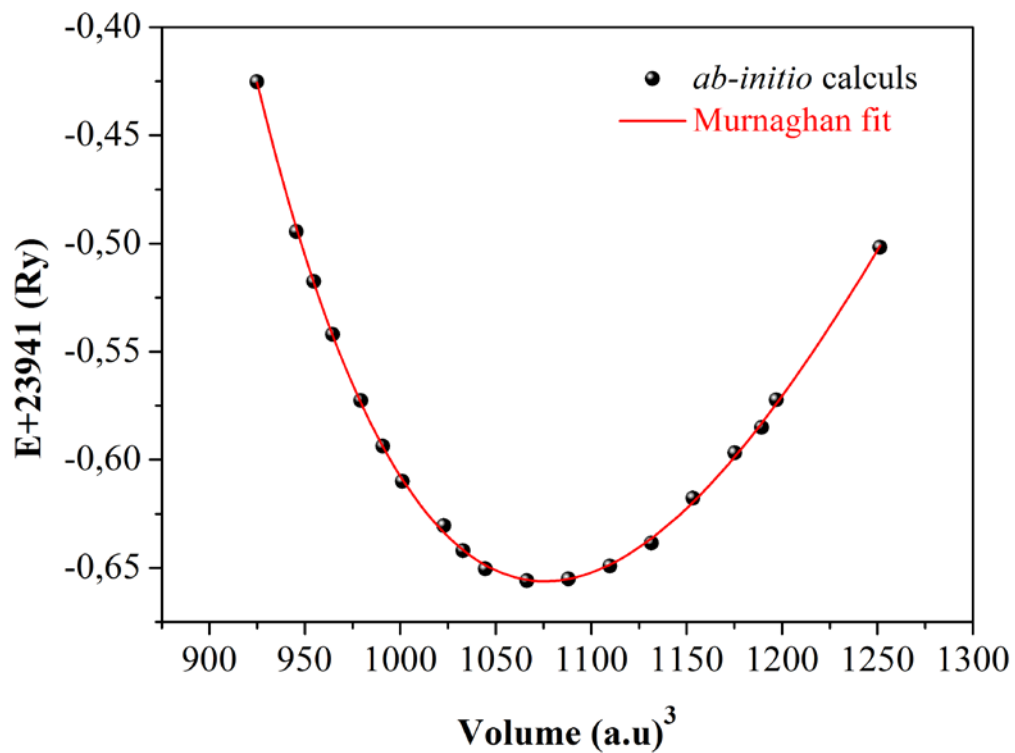


Figure 3.5: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive obtenue en utilisant la GGA pour ZnGa₂O₄

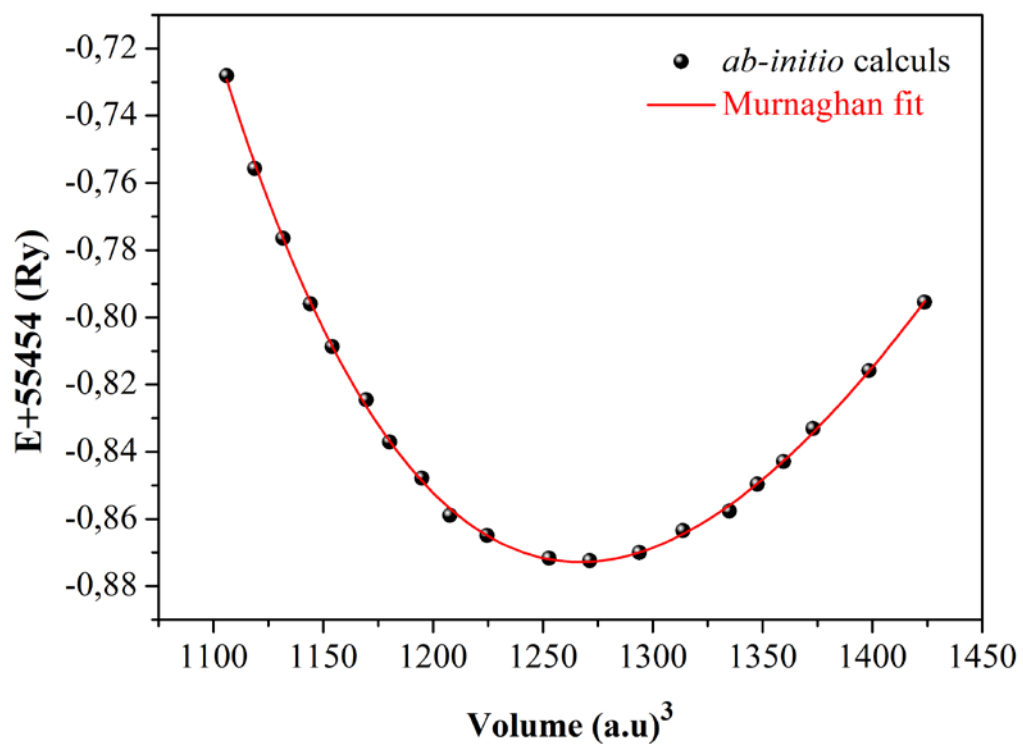


Figure 3.6: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive obtenue en utilisant la GGA pour $ZnIn_2O_4$.

Tableau 3.2: Les paramètres du réseau (a_0 , en unité Å) paramètre interne (u), le module de compressibilité (B_0 , en unité GPa) et sa dérivé B' pour les composés $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$.

Composés	a_0	u	B	B'
ZnAl₂O₄				
Nos calculs	8.321 ¹ , 8.087 ²	0.2651 ¹ , 0.2642 ²	236.77 ¹ , 241.25 ²	5.129 ¹ , 4.721 ²
Expt.	8.086 ^a , 8.0911 ^r	0.2636 ^a , 0.2654 ^r	201.7 ^r	7.62 ^r
Autres	8.073 ^b , 7.835 ^c	0.2645 ^b , 0.2675 ^c	214.8 ^c , 273 ^d	3.84 ^c , 3.4 ^d ,
	8.21 ^d , 8.020 ^e	0.261 ^d , 0.2638 ^e	219.65 ^e , 262 ^f	4.02 ^e , 4.43 ^f
	7.91 ^f , 7.998 ^g	0.264 ^f , 0.264 ^g ,	218 ^g , 260 ^h , 219 ^l	5.52 ^h , 4.3 ^l
	7.995 ^h , 8.0215 ^l	0.2638 ^l , 0.2651 ⁿ ,	188 ^m , 183 ⁿ	4.26 ^m , 4.4556 ^q
	8.179 ^m , 8.0505 ⁿ ,	0.26 ^o , 0.263 ^q	202.20 ^o , 229.17 ^q	
	7.98 ^o , 8.018 ^p ,			
8.07 ^q				
ZnGa₂O₄				
Nos calculs	8.603 ¹ , 8.319 ²	0.2614 ¹ , 0.2610 ²	277.23 ¹ , 225.25 ²	6.837 ¹ , 5.014 ²
Expt.	8.33 ^a , 8.341 ^k ,	0.2617 ^a , 0.2599 ^k	233 ^k	8.3 ^k
Autres	8.335 ^t			
	8.311 ^b , 7.977 ^c	0.2613 ^b , 0.2673 ^c	213.3 ^c , 237 ^d	4.28 ^c , 3.5 ^d
	8.38 ^d , 8.289 ^e	0.260 ^d , 0.2608 ^e	218.93 ^e , 243 ^f ,	4.35 ^e , 2.71 ^f
	8.174 ^f , 8.2657 ^l	0.262 ^f , 0.2612 ^l	205 ^l , 156 ⁿ ,	4.5 ^l
	8.4063 ⁿ , 8.28 ^o ,	0.2614 ⁿ , 0.26 ^o ,	192.87 ^o , 217 ^s	
8.261 ^p , 8.334 ^s	0.2611 ^s			
ZnIn₂O₄				
Nos calculs	9.092 ¹ , 8.869 ²	0.2555 ¹ , 0.2547 ²	148.70 ¹ , 182.43 ²	5.388 ¹ , 5.009 ²
Autres	8.868 ^b , 8.8424 ^l	0.2553 ^b , 0.2557 ^l	163 ^l , 123 ⁿ	5.0 ^l
	9.076 ⁿ , 8.837 ^p	0.2555 ⁿ		

¹ Nos calculs (GGA), ² Nos calculs (LDA), ^a Ref. [14], ^b Ref. [15] (FP-LAPW-LDA), ^c Ref. [16] (aiPI), ^d Ref. [17] (IPM), ^e Ref. [18] (PAW-LDA), ^f Ref. [19] (TB-LMTO), ^g Ref. [20] (PAW-LDA), ^h Ref. [21] (FP-LAPW-LDA), ^k Ref. [22], ^l Ref. [23] (PAW-LDA), ^m Ref. [24] (PP-PW-LDA), ⁿ Ref. [25] (PP-PW-LDA), ^o Ref. [26] (PP-PW-LDA), ^p Ref. [27] (PAW-LDA), ^q Ref. [28] (FP-LAPW-LDA), ^r Ref. [29], ^s Ref. [35] (FP-LAPW-LDA), ^t Ref. [36]

A partir du Tableau 3.2, nous pouvons constater que la GGA légèrement surestime le paramètre du réseau comparativement à la valeur 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 relatives entre les paramètres du réseau calculés en utilisant la GGA (LDA) et ceux obtenues expérimentalement [14,22,29,36] sont de l'ordre de 2.90% (-0.012%) et 3.28% (-0.13%) pour $ZnAl_2O_4$ et $ZnGa_2O_4$, respectivement. Notons ici, qu'il n'existe aucune mesure expérimentale pour le paramètre du réseau a du composé $ZnIn_2O_4$. Nos résultats obtenus en utilisant la LDA et la GGA sont en accord avec les résultats des autres calculs utilisant les mêmes approximations. On peut noter que le paramètre du réseau a_0 augmente en allant de $ZnAl_2O_4$ à $ZnGa_2O_4$ à $ZnIn_2O_4$:

$a_0(ZnAl_2O_4) < a_0(ZnGa_2O_4) < a_0(ZnIn_2O_4)$. Les paramètres internes u calculés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux correspondant. Le paramètre interne u diminue en allant de $ZnAl_2O_4$ à $ZnGa_2O_4$ à $ZnIn_2O_4$. Le même comportement a été également observé dans d'autres spinelles [16,30-34]. Ceci est essentiellement dû à la différence de taille entre les cations trivalents $R(Al^{+3}) = 1.18 \text{ \AA}$, $R(Ga^{+3}) = 1.26 \text{ \AA}$ et $R(In^{+3}) = 1.44 \text{ \AA}$. Ceci était attendu car, étant donné que le cation divalent A^{+2} (Zn^{+2}) est le même pour les trois spinelles, u doit diminuer quant la taille du cation trivalent (Al^{+3} , Ga^{+3} et In^{+3}) augmente. D'après nos résultats, nous remarquons que la valeur du module de compressibilité B_0 diminue en allant de $ZnAl_2O_4$ à $ZnGa_2O_4$ à $ZnIn_2O_4$; $ZnIn_2O_4$ est plus compressible que $ZnGa_2O_4$ et ce dernier est plus compressible que $ZnAl_2O_4$. Contrairement au valeur du paramètre du réseau a_0 , la valeur de B_0 diminue en allant de $ZnAl_2O_4$ à $ZnGa_2O_4$ à $ZnIn_2O_4$:

$B_0(ZnAl_2O_4) > B_0(ZnGa_2O_4) > B_0(ZnIn_2O_4)$, c'est-à-dire dans le sens inverse du variation de la valeur du paramètre du réseau a_0 , ce qui est en bon accord avec la relation connue entre le module de compressibilité et le volume; $B \propto V^{-1}$. Les valeurs du module de compressibilité calculées en utilisant la LDA sont supérieur à celles obtenues en utilisant la GGA. Cela s'explique par le fait que le volume calculé en utilisant la LDA est légèrement inférieur de celui calculé en utilisant la GGA.

3.3 La dépendance du paramètre de réseau de la pression

L'effet de la pression sur les paramètres structuraux est d'une grande importance dans des applications technologiques variantes. Les études de López et al. [18], utilisant la méthode de calcul PAW (*Projector Augmented Wave*) et Errandonea et al [22], utilisant la diffraction des rayons X à haute pression, montrent la bonne stabilité structurale de ces deux composés jusqu'à des pressions de l'ordre de 36 GPa et 31.2 GPa pour $ZnAl_2O_4$ et $ZnGa_2O_4$, respectivement. Afin de montrer comment se comporte le paramètre du réseau a_0 et le paramètre interne u des composés considérés sous l'effet de la pression hydrostatique, nous avons calculé ces deux paramètres à des valeurs fixes de pression hydrostatique variant de 0 à 30 GPa à pas de 10 GPa. Les dépendances du paramètre de réseau a et du paramètre interne u de la pression en utilisant la LDA sont montrées sur les Figures 3.7 et 3.8, respectivement. On observe clairement une dépendance quadratique de ces paramètres de la pression. Les lignes continues représentent l'ajustement des données pression – paramètre de réseau (paramètre interne u) par un polynôme d'ordre 2: $a(P) = a_0 + \alpha P + \beta P^2$ ($u(P) = u_0 + qP + rP^2$). Les valeurs des coefficients de pression linéaires (α et q) et quadratiques (β et r) du paramètre de réseau et du paramètre interne u pour les composés $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ sont listées dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3: Les coefficients de pression linéaires et quadratiques des paramètres du réseau a_0 ($a(P) = a_0 + \alpha P + \beta P^2$) et paramètres interne u ($u(P) = u_0 + qP + rP^2$) pour les composés $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ en utilisant la LDA.

	$\alpha(10^{-5} \text{ \AA/GPa})$	$\beta(10^{-5} \text{ \AA/GPa})$	$q(10^{-5} \text{ GPa}^{-1})$	$r(10^{-7} \text{ GPa}^{-2})$
ZnAl₂O₄	-1050	6.286	-4.0255	4.16007
ZnGa₂O₄	-1144	7.310	-4.7294	4.3309
ZnIn₂O₄	-1471	10.456	-8.0929	7.5581

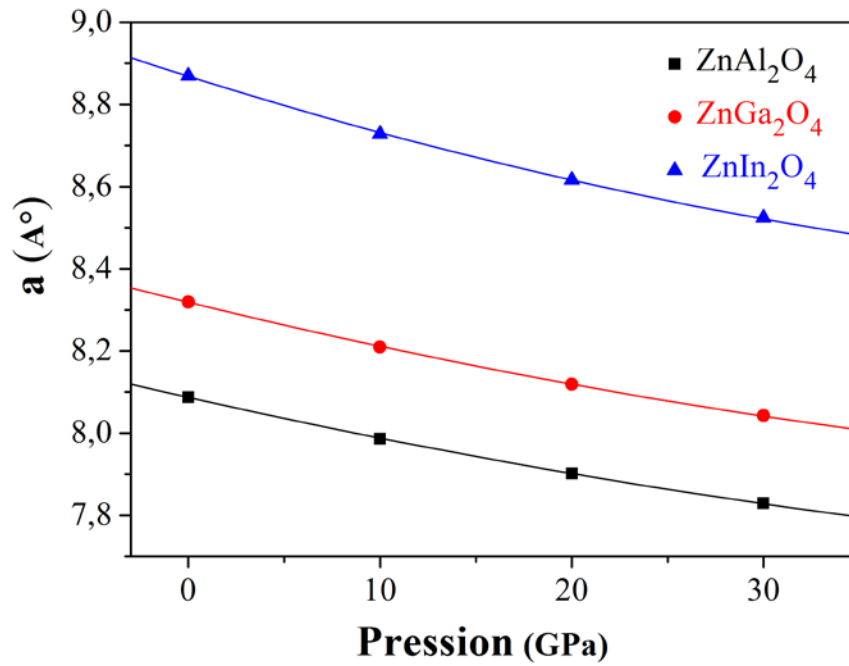


Figure 3.7: La dépendance du paramètre de réseau des composés $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ de la pression en utilisant la LDA

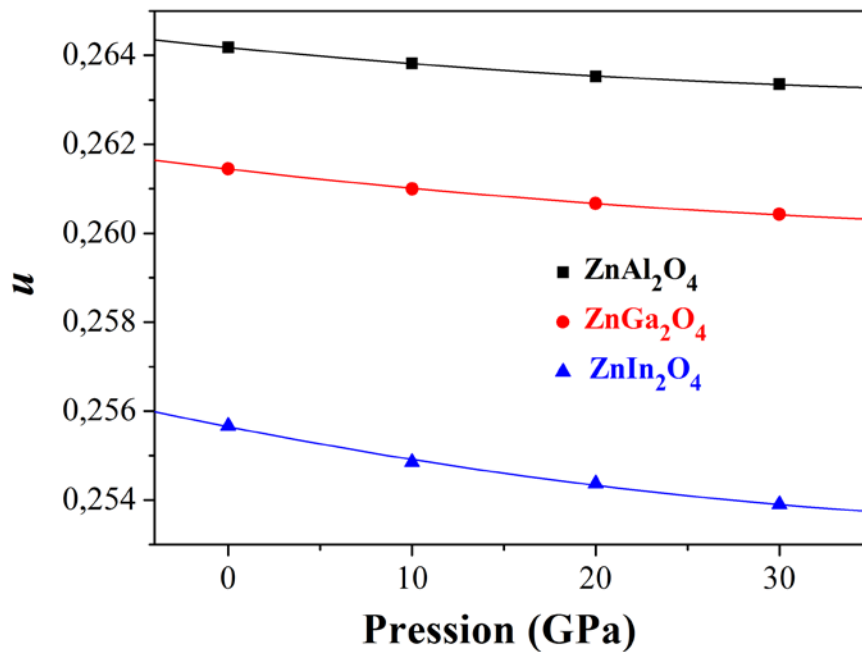


Figure 3.8: La dépendance du paramètre interne u des composés $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ de la pression en utilisant la LDA

Bibliographies

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria), (2001). ISBN 3-9501031-1-2.
- [2] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Phys. Rev. B 64 (2001) 195134.
- [3] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, Solid State Commun. 114 (2000) 15.
- [4] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Comput. Phys. Commun. 147 (2002) 71.
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [6] J.P. Perdew, Y. Wang, phys Rev. B 45 (1992) 13244.
- [7] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [8] E. Engel, S.H. Vosko, phys. Rev. B 47 (1993) 13164.
- [9] H.J. Monkhorst, L.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [10] G. Lehmann, M. Tani, Phys. Status. Solidi. B 54 (1972) 469.
- [11] H. Sawada, Materials Research Bulletin 30 (1995) 341.
- [12] S.M. Hosseini, Phys. Stat. Sol. B 245 (2008) 2800.
- [13] F.D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 30 (1944) 244.
- [14] R J Hill, J R Graig, G.V. Gibbs, Phys. Chem. Miner. 4 (1979) 317.
- [15] S.H. Wei, S.B. Zhang, Phys. Rev. B 63 (2001) 045112.
- [16] A. Martin Pendas, Aurora Costales, M.A. Blanco, J.M. Recio, Victor Luana, Phys. Rev. B 62 (2000) 21.
- [17] R. Pandey, J.D. Gale, S.K. Sampath, J.M. Recio, J. Am. Ceram. Soc, 82 (1999) 3337.
- [18] S. Lopez, A.H. Romero, Phys. Rev. B 79 (2009) 214103.
- [19] S.K. Sampath, D.G. Kanhere, R. Pandey, J. Phys. Condens. Matter 11 (1999) 3635.
- [20] C.M. Fang, C.K. Loong, G.A. de Wijs, G. de With, Phys. Rev. B 66 (2002) 144301.
- [21] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rerat, A.H. Reshak, Y. Al-Douri, B. Bouhafs, Phys. Lett. A 344 (2005) 271.
- [22] D. Errandonea, R.S. Kumar, F.J. Manjon, V.V. Ursaki, E.V. Rusu, Phys. Rev. B 79 (2009) 024103.
- [23] S.Zh. Karazhanov, P. Ravindran, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 3335.
- [24] Chun-Yan Yang, Fu-Ping Dai, Rong Zhang, Liu-Hui Li, Qian Zhou, Solid State Sciences 40 (2015) 7.
- [25] A. Bouhemadou, R. Khenata, Phys. Lett. A. 360 (2006) 339.

- [26] Zhang. Liang, Ji. Guang-Fu, Zhao. Feng, Gong. Zi-Zheng, Chin. Phys. B 20 (2011) 047102.
- [27] A. Seko, K. Yuge, F. Oba, A. Kuwabara, I. Tanaka, Phys. Rev. B 73 (2006) 184117.
- [28] M. Arbi , N. Benramdane, Z. Kebbab, R. Miloua, F. Chiker, R. Khenata, Materials Science in Semiconductor Processing 15 (2012) 301.
- [29] D. Levy, A. Pavese, A. Sani, V. Pischedda. Phys. Chem. Miner. 28 (2001) 612.
- [30] A. Mokhtari, H. Akbarzadeh, Physica. B 324 (2002) 305.
- [31] W. Finger, R.M. Hazen, A.M. Hofmeister, Phys. Chem. Miner. 13 (1986) 215.
- [32] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zerarga, Comput. Mat. Sci. 39 (2007) 709.
- [33] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zerarga, Eur. Phys. J. B 56 (2007) 1.
- [34] A. Bouhemadou, R. Khenata, D. Rached, F. Zerarga, M. Maamache, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 38 (2007) 203.
- [35] L. Pisani, T. Maitra, R. Valentí, Phys. Rev. B 73 (2006)205204.
- [36] M. Hirano, M. Imai, M. Inagaki, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 977.

CHAPITRE 4

Propriétés électroniques

4.1 Bandes d'énergies

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. A partir de l'équation de dispersion $E(k)$, qui représente une propriété très importante dans le cas des semi-conducteurs, on peut déduire des grandeurs importantes telles que l'énergie du gap (E_g), la masse effective, les transitions électroniques et la largeur de la bande de valence....

Nous avons calculé les bandes d'énergies des composés ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 et ZnIn_2O_4 le long des lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin. La première zone de Brillouin de la structure spinelle cubique a la forme d'un octaèdre tronqué. Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie: W ($1/2, 1/4, 3/4$), L ($1/2, 1/2, 1/2$), Γ (0, 0, 0), X ($1/2, 0, 1/2$) et K ($3/8, 3/8, 3/4$) ainsi que des lignes de haute symétrie reliant ces points (Figure 4.1).

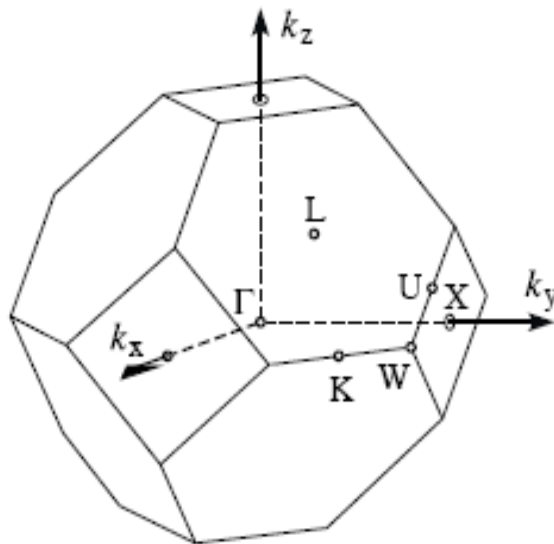


Figure 4.1: La première zone de Brillouin d'un réseau cfc. Les points de haute symétrie sont indiqués.

Les structures de bandes obtenues pour chaque composé par l'utilisation de la LDA, la GGA et la GGA-EV, ont des allures très similaires avec seulement un léger déplacement de quelques bandes, c'est pour ceci que seulement les courbes obtenues en utilisant la GGA-EV sont montrées dans les figures 4.2, 4.3 et 4.4 pour les composés $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$, respectivement. Les spectres de la structure de bandes sont complétés par les densités d'états totales correspondantes (à droite).

Selon la valeur de l'énergie du gap, il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi-conducteur, semi-métal, métal et conducteur. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Pour les composés $ZnAl_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$, le maximum de la bande de valence (VBM: Valence Band Maximum) et le minimum de la bande de conduction (CBM: Conduction Band Minimum) se trouvent au point de symétrie Γ , par conséquent, $ZnAl_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ possèdent des gaps fondamentaux directs Γ - Γ . Pour le composé $ZnGa_2O_4$, le maximum de la bande de valence (VBM) est situé au point de symétrie K. Le minimum de la bande de conduction (CBM) est situé au point de symétrie Γ , par conséquent, $ZnGa_2O_4$ possède un gap fondamental indirect Γ -K. Le Tableau 4.1 regroupent les valeurs calculées des gaps Γ - Γ , W-W, L-L, X-X, K-K, Γ -K, Γ -L et la largeur de la plus haute bande de valence (UVBW: *Upper Valence Band Width*) à pression nulle en utilisant la LDA, la GGA et la GGA-EV pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ comparées aux valeurs expérimentales [1] et théoriques [2-8] disponibles dans la littérature scientifique.

D'après le Tableau 4.1, la valeur de la largeur de la plus haute bande de valence (UVBW) diminue en allant de $ZnAl_2O_4$ (5.622 eV) à $ZnGa_2O_4$ (5.244 eV) à $ZnIn_2O_4$ (5.076 eV), indiquant que les fonctions d'ondes sont plus localisées dans $ZnIn_2O_4$ que dans $ZnAl_2O_4$. Tout ça signifie que $ZnIn_2O_4$ est plus ionique que $ZnGa_2O_4$ et $ZnAl_2O_4$. Un autre caractère évident est que le gap d'énergie de $ZnAl_2O_4$ est plus grand que celui de $ZnGa_2O_4$ et celui de $ZnIn_2O_4$, ce qui signifie que l'interaction entre Al et O est plus covalente que celle entre Ga et O et cette dernière est plus covalente que celle entre In et O.

Tableau 4.1: Valeurs des importants gaps (en eV) et de la largeur de plus haute bande de valence (UVBW) (en eV) pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ en utilisant la valeur optimisée du paramètre de réseau.

Composé	W-W	L-L	Γ - Γ	X-X	K-K	Γ -K	Γ -L	UVBW
ZnAl₂O₄								
Nos résultats	7.543 ¹	6.455 ¹	4.018 ¹	7.359 ¹	7.103 ¹	6.797 ¹	6.159 ¹	6.752 ¹
	7.008 ²	5.928 ²	3.494 ²	6.785 ²	6.576 ²	6.389 ²	5.759 ²	6.039 ²
	7.798 ³	6.736 ³	4.443 ³	7.579 ³	7.386 ³	7.197 ³	6.584 ³	5.622 ³
Expt.			3.8-3.90 ^a					
Autres		6.77 ^b	4.11 ^b	7.94 ^b	7.64 ^b	7.12 ^b	6.38 ^b	7.59 ^b
			6.70 ^c	4.28 ^c	7.62 ^c	7.52 ^c	7.02 ^c	6.38 ^c
			6.62 ^d	4.19 ^d	7.53 ^d	7.23 ^d	6.93 ^d	6.30 ^d
				4.24 ^e				
				3.99 ^f				
			4.53 ^g					
ZnGa₂O₄								
Nos résultats	6.887 ¹	5.389 ¹	2.759 ¹	6.294 ¹	6.389 ¹	2.604 ¹	2.616 ¹	6.261 ¹
	6.137 ²	4.755 ²	2.128 ²	5.637 ²	5.723 ²	1.962 ²	1.989 ²	5.682 ²
	6.490 ³	5.273 ³	2.740 ³	6.148 ³	6.121 ³	2.686 ³	2.711 ³	5.2424 ³
Expt.						4.1-4.3 ^a		
Autres		5.80 ^b	2.79 ^b	6.71 ^b	6.62 ^b	6.60 ^b	5.73 ^b	6.81 ^b
						2.78 ^c	2.571 ^h	
						2.73 ^f		
						3.09 ^g		
ZnIn₂O₄								
Nos résultats	5.264 ¹	3.989 ¹	1.313 ¹	4.948 ¹	4.906 ¹	4.873 ¹	1.316 ¹	5.725 ¹
	4.915 ²	3.687 ²	1.009 ²	4.565 ²	4.575 ²	1.081 ²	1.052 ²	5.315 ²
	5.400 ³	4.282 ³	1.817 ³	5.091 ³	5.087 ³	1.878 ³	1.850 ³	5.076 ³
Autres			1.93 ^f					
			1.42 ^g					

¹ Nos calculs (LDA), ² Nos calculs (GGA-PBE), ³ Nos calculs (GGA-EV) ^a Ref. [1], ^b Ref. [2] (TB-LMTO), ^c Ref. [3] (FP-LAPW_LDA), ^d Ref. [4] (FP-LAPW_LDA), ^e Ref. [5] (PAW_LDA), ^f [6] (PAW_LDA), ^g [6] (PAW_LDA+U), ^h [8] (PP-PW_GGA)

Nos résultats sont comparés avec des données expérimentales [1] et théoriques [2-8] disponibles dans la littérature. Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs théoriques précédentes. Sampath et ces collaborateurs [2] ont mis en évidence par un calcul en utilisant la méthode TB-LMTO un gap direct Γ - Γ de valeur 4.11 eV pour $ZnAl_2O_4$ et 2.79 eV pour $ZnGa_2O_4$. López et ces collaborateurs [5], en utilisant la méthode PAW, ont obtenu un gap direct Γ - Γ de 4.443 eV et un gap indirect Γ -K de 2.79 eV pour $ZnAl_2O_4$ et $ZnGa_2O_4$, respectivement. Pisani et *al.*[7] rapportent un gap d'énergie de 2.7 eV sans aucune indication de sa nature. Brik [8], en utilisant la méthode PP-PW et la GGA, a obtenu un gap indirect Γ -L de 2.571 eV pour $ZnGa_2O_4$. Karazhanov et Ravindran [6], en utilisant la méthode PP-PW et la LDA+U, ont obtenu un gap direct Γ - Γ de 4.53 eV pour $ZnAl_2O_4$, un gap indirect Γ -K de 3.09 eV pour $ZnGa_2O_4$ et un gap direct Γ - Γ de 1.42 eV pour $ZnIn_2O_4$. Il est intéressant de noter ici que nos résultats ainsi que les résultats théoriques précédents [2-6] montrent que la largeur du gap fondamental diminue dans l'ordre suivant:

$E_g(ZnAl_2O_4) > E_g(ZnGa_2O_4) > E_g(ZnIn_2O_4)$, ce qu'est en désaccord avec les résultats expérimentaux de Sampath et Cordaro [1] qui ont rapportés que:

$E_g(ZnAl_2O_4) < E_g(ZnGa_2O_4)$. Sampath et ses collègues [2], Lopez et Romeo [5] et Karazhanov et Ravindran [6] ont suggéré que la valeur du gap expérimentale rapporté dans [1] pour $ZnAl_2O_4$ est probablement incorrect. D'après le Tableau 4.1, nous pouvons constater que la valeur du gap fondamental de $ZnGa_2O_4$ (2.604 eV en utilisant la LDA et 1.962 eV en utilisant la GGA) est sous-estimée par rapport à sa correspondante valeur expérimentale (4.1-4.3 eV) [1]. Ce désaccord peut être expliqué par la déficience de la LDA et la GGA, qui sont connue par leur sous-estimation du gap pour les semi-conducteurs et les isolants [9,10]. Par contre, la valeur du gap obtenue en utilisant la LDA (4.018 eV) et la GGA (3.494 eV) pour $ZnAl_2O_4$ est surestimée par rapport à sa correspondante valeur expérimentale (3.8-3.90 eV) [1]. La valeur expérimentale du gap fondamental de $ZnAl_2O_4$ présente une anomalie et nécessite donc une correction. On peut noter que les calculs théoriques ont été effectués pour un système idéal avec l'oxygène est complètement stœchiométrique. Cependant, les études expérimentales montrent souvent la non-stœchiométrie de l'oxygène, ce qui pourrait réduire la largeur de la bande interdite [6]. Il faut noter qu'il n'existe pas de données expérimentales en littérature pour $ZnIn_2O_4$ pour pouvoir les comparer avec nos résultats.

D'après le Tableau 4.1, il est évident que la valeur du gap fondamental calculée en utilisant la GGA-EV est plus proche de la valeur expérimentale par comparaison avec celle obtenue en utilisant la LDA et la GGA. La GGA-EV apporte une amélioration considérable à

la valeur du gap comparativement à celle obtenue en utilisant la LDA/GGA, mais elle ne trouve pas exactement le résultat de l'expérience.

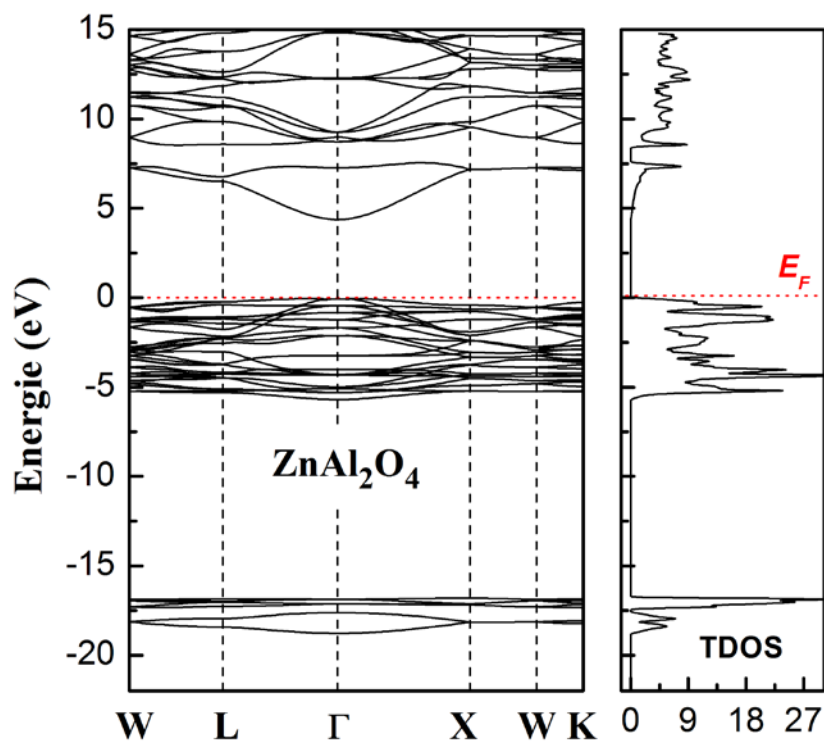


Figure 4.2: La structure de bandes d'énergie (à gauche) et la densité d'états électronique totale correspondante (à droite) de ZnAl_2O_4 calculée en utilisant la GGA-EV.

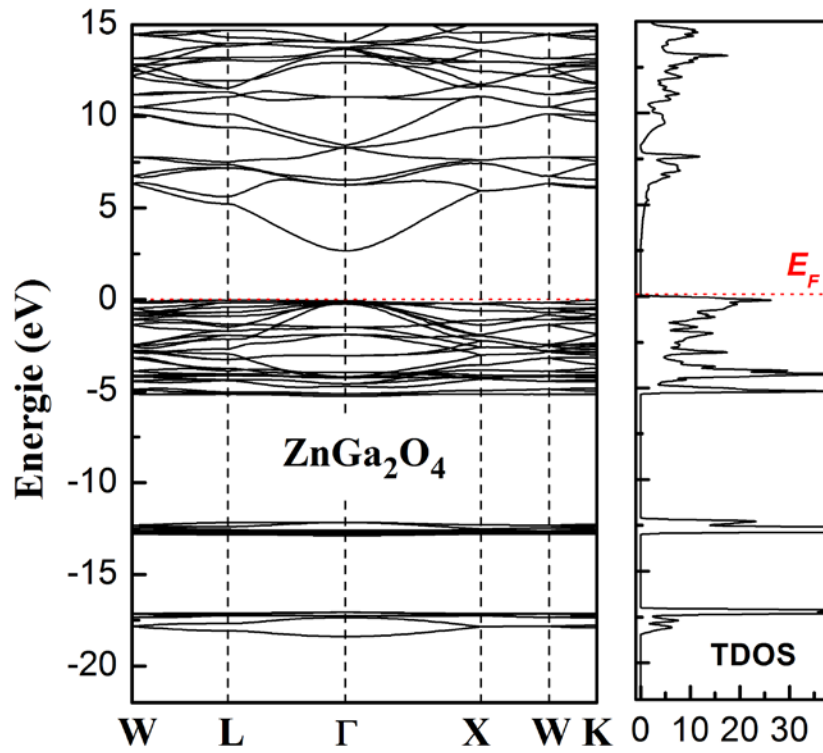


Figure 4.3: La structure de bandes d'énergie (à gauche) et la densité d'états électronique totale correspondante (à droite) de ZnGa_2O_4 calculée en utilisant la GGA-EV.

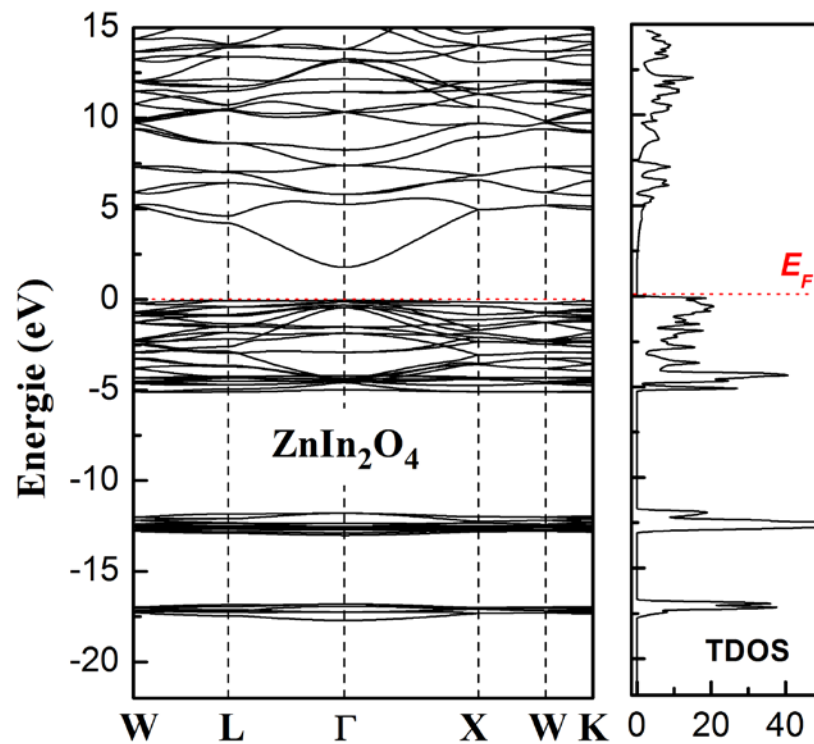


Figure 4.4: La structure de bandes d'énergie (à gauche) et la densité d'états électronique totale correspondante (à droite) de ZnIn_2O_4 calculée en utilisant la GGA-EV.

4.2 Densité d'états électroniques de ZnX_2O_4 ($X=Al, Ga$ et In)

Pour déterminer la nature d'états électroniques des bandes d'énergie, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles (PDOS) de $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$. Pour les mêmes raisons que celles des structures de bandes, les figures 4.5, 4.6 et 4.7, illustrent seulement les densités des états totales et partielles obtenues par la GGA-EV pour les trois composés. A partir des densités partielles, nous pouvons identifier le caractère angulaire des différentes structures. La bande de valence de $ZnAl_2O_4$ est constituée de trois régions séparées par des gaps que nous appelons: VB1, VB2 et VB3. La région VB3, la plus basse en énergie (-63.02 eV), n'est pas montrée pour la clarté de la figure, très étroite, est formée des états O-*s* avec une faible contribution des états Al-*d*. Le groupe de bandes de valence VB2 d'une largeur de 2.23 eV (entre -18.91 eV et -16.68 eV) est dominée par les états O-2*s* avec une faible contribution des états Al-*p* et Al-*d*. La dernière structure VB1 de largeur de 5.78 eV (entre -5.78 eV et le niveau de Fermi). VB1 est séparée de VB2 par un gap de 10.87 eV. Les densités partielles d'états de $ZnAl_2O_4$ montrent que la contribution des états O-2*p* et Zn-3*d* est dominante au voisinage du niveau de Fermi avec une faible contribution des états Al-*s*, Al-*d* et Al-*p*. Pour les composés $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$, la structure VB3 se trouvant à une plage d'énergie (centrée à -17.1 eV et -17.13 eV pour $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$, respectivement) plus élevée que celle de $ZnAl_2O_4$ (centré à -63.02 eV) est dominée par les états O-*s* pour les deux composés avec une faible contribution des états Ga-*d* ($ZnGa_2O_4$) et In-*d* ($ZnIn_2O_4$). La région suivante VB2 est séparée de VB3 par un gap de 3.93 eV et 3.55 eV pour $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$, respectivement. Cette structure est centrée à -12.72eV pour $ZnGa_2O_4$ et à -12.55 eV pour $ZnIn_2O_4$. Elle est dominée par les états Ga-3*d* pour $ZnGa_2O_4$ et In-4*d* pour $ZnIn_2O_4$. La dernière structure VB1, la plus large, est située entre -5.41eV (-5.24eV) et le niveau de Fermi pour $ZnGa_2O_4$ ($ZnIn_2O_4$). Les densités partielles d'états de $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ montrent que les contributions des états O-2*p* et Zn-3*d* sont dominantes au voisinage du niveau de Fermi. La plus basse région de conduction (CB1) est formée principalement des états Zn-*s*. Nous constatons que les états O-2*p* et Zn-3*d* de la région VB1 sont hybridées. Cette hybridation suggère la présence d'une liaison covalente entre les atomes O et Zn. En outre, en raison de la différence d'électronégativité entre les éléments constituants du composé, le caractère ionique peut être attendue. Donc, les liaisons atomiques de $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ sont caractérisées par une mixture des caractère ionique et covalent.

Le rôle des états d dans la définition des propriétés électroniques des semi-conducteurs II-VI [11], l'aluminate de zinc [12] et AB_2O_4 (où $A = Si$ et Ge , et $B = Mg, Zn$ et Cd) [13,14] a été discuté. Il a été rapporté que l'hybridation des états $p-d$ au point Γ repousse le maximum de bande de valence vers le haut sans modifier le minimum de la bande de conduction. D'après le Tableau 4.1, nous constatons que le gap d'énergie diminue en allant de $ZnAl_2O_4$ à $ZnGa_2O_4$ à $ZnIn_2O_4$. La diminution du gap de 4.44 eV dans $ZnAl_2O_4$ (résultat GGA-EV) à 2.74 eV dans $ZnGa_2O_4$ et à 1.82 eV dans $ZnIn_2O_4$ peut être attribuée à la présence des états $3d$ et $4d$ dans les deux matériaux $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$, respectivement. La décroissance du gap d'énergie dans l'ordre suivant: $E_g(ZnAl_2O_4) > E_g(ZnGa_2O_4) > E_g(ZnIn_2O_4)$ signifie que le caractère ionique baisse et que le caractère métallique augmente en allant de $ZnAl_2O_4$ à $ZnGa_2O_4$ à $ZnIn_2O_4$. Cela implique une diminution de la robustesse des liaisons chimique en allant de $ZnAl_2O_4$ à $ZnGa_2O_4$ à $ZnIn_2O_4$. En effet, les longueurs des liaisons $Zn-O$ et $B-O$, d_{Zn-O} et d_{B-O} , (avec $B = Al, Ga$ et In) augmentent lorsque l'atome Al est substitué par l'atome Ga et ensuite par l'atome In (voir le Tableau 4.2), indiquant par conséquent que la robustesse de la liaison diminue en allant de $ZnAl_2O_4$ à $ZnGa_2O_4$ à $ZnIn_2O_4$. La diminution de la valeur du module de compressibilité (B_0), qui fournit une mesure de la résistance à la compression isotopique (pression hydrostatique), selon l'ordre suivant: $B_0(ZnAl_2O_4) > B_0(ZnGa_2O_4) > B_0(ZnIn_2O_4)$ peut être expliquée par la diminution de la robustesse des liaisons chimiques de ces matériaux dans le même séquence.

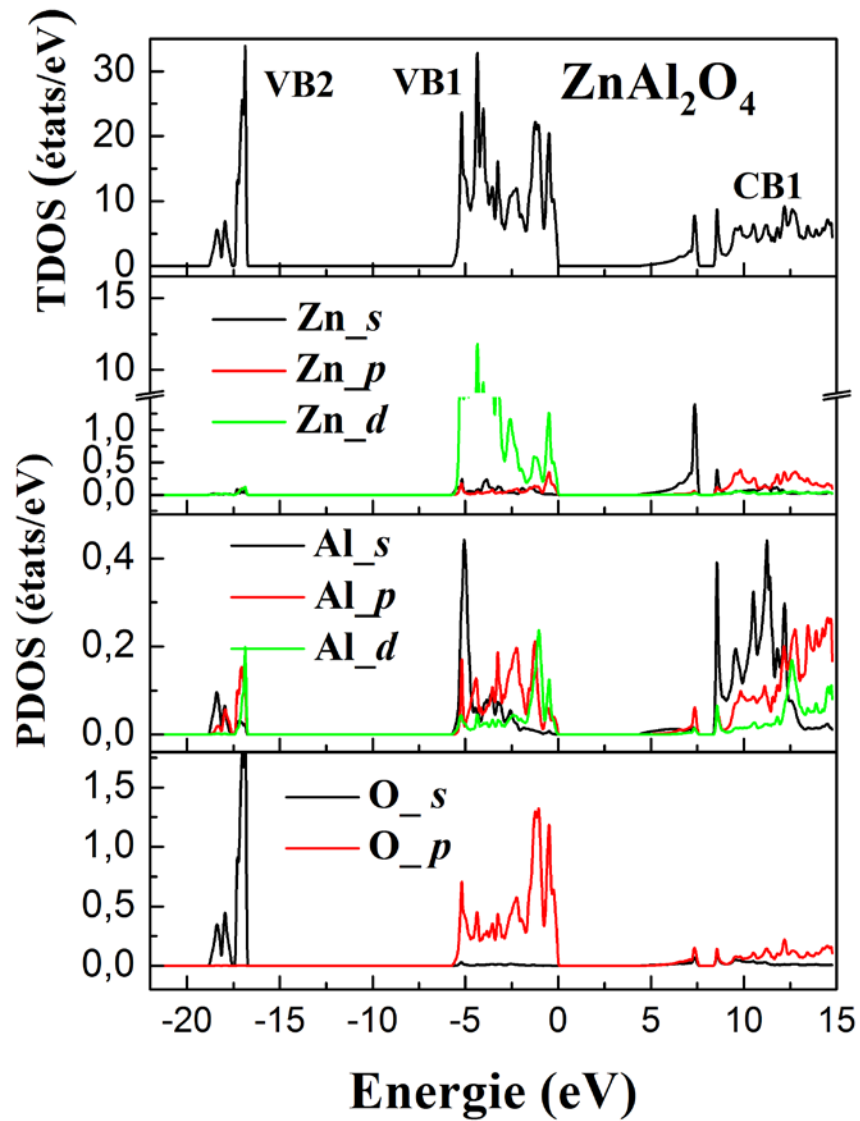


Figure 4.5: Densités d'états électroniques totale (TDOS) et partielles (PDOS) du composé ZnAl_2O_4 , calculées en utilisant la fonctionnelle GGA-EV.

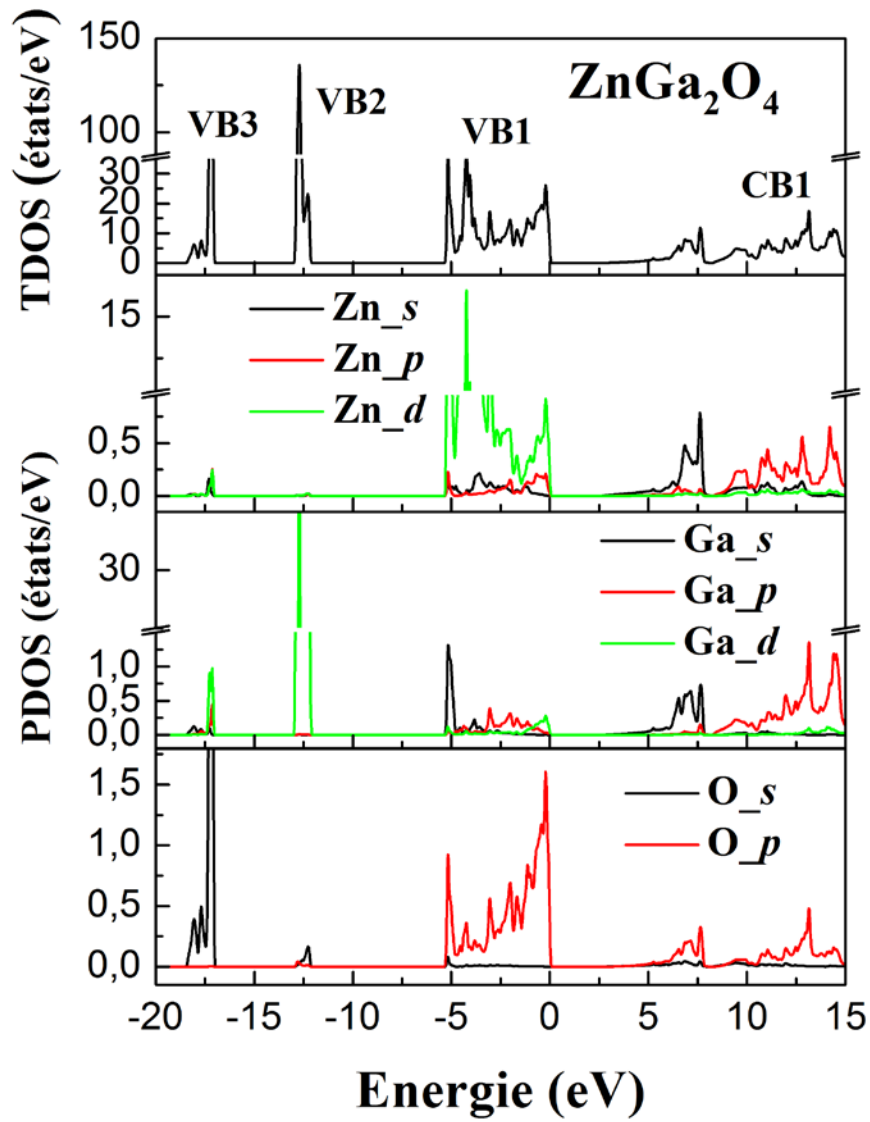


Figure 4.6: Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) du composé ZnGa_2O_4 , calculées en utilisant la fonctionnelle la GGA-EV.

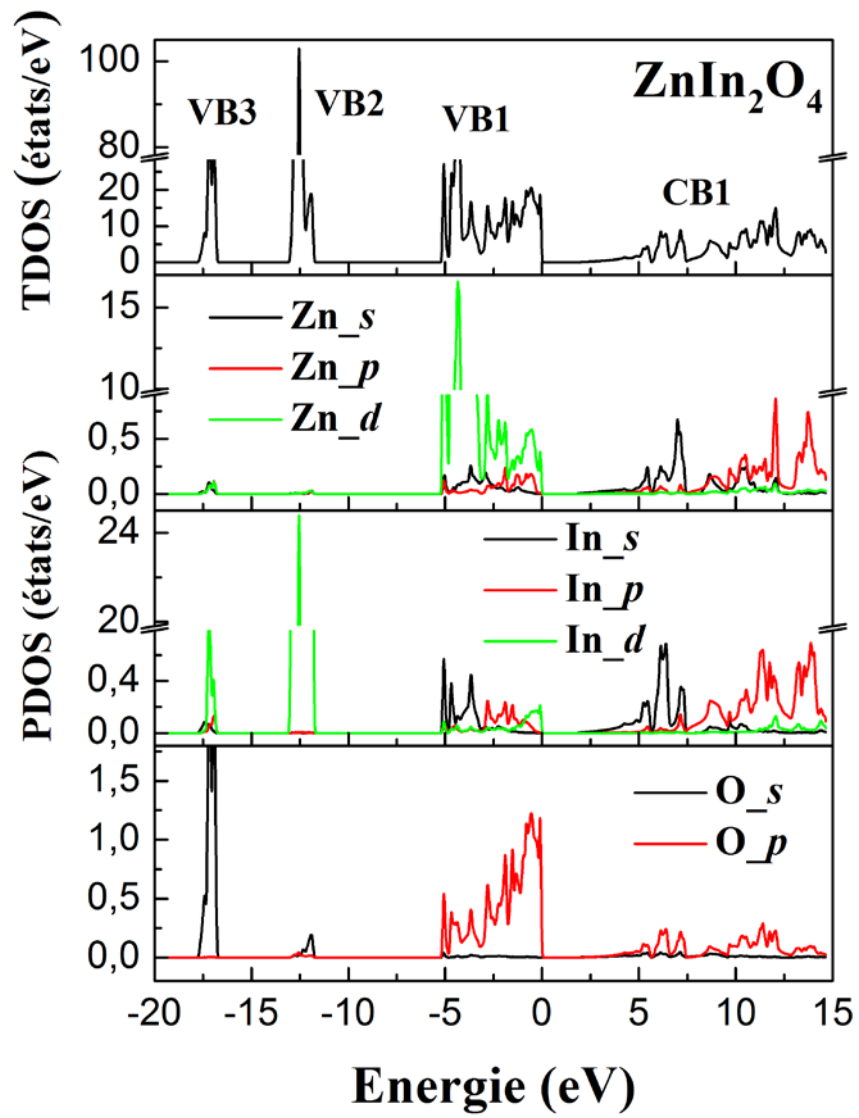


Figure 4.7: Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) du composé ZnIn_2O_4 , calculées en utilisant la fonctionnelle GGA-EV.

4.3. Masse effective des électrons et trous

La masse effective est une notion utilisée en physique du solide pour l'étude des phénomènes de transport des électrons. Plutôt que de décrire des électrons de masse fixée évoluant dans un potentiel donné, on les décrit comme des électrons libres dont la masse effective varie. Cette masse effective peut-être positive ou négative, supérieure ou inférieure à la masse réelle de l'électron. La notion de masse effective est notamment utile dans l'étude des semi-conducteurs ou des liquides de Fermi. La masse effective est définie par le tenseur d'ordre 2 des dérivées secondes de l'énergie E par rapport au vecteur d'onde k :

$$\left(\frac{1}{m}\right)_{i,j} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}$$

où \hbar est la constante de Planck réduite. Pour un électron libre, la masse effective est bien entendu constante et égale à la masse réelle de l'électron. La masse effective des porteurs de charge (électrons ou trous) a été évalué en ajustant la courbe de dispersion $E(k)$ près du maximum de la bande de valence au point Γ pour les trous et près du minimum de la bande de conduction au point Γ pour les électrons. Plus la bande est plate, plus la masse effective est grande. Les masses effectives des électrons et des trous obtenues en utilisant la GGA-EV pour les composés $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ sont rassemblées dans le Tableau 4.2. Nous constatons que les masses effectives des trous sont très élevées comparativement à celles des électrons ce qui reflète bien la platitude du maximum de la bande de valence. Par conséquent, ces matériaux sont caractérisés par une mobilité électronique supérieur à celle des trous. Les calculs montrent aussi que la masse effective de l'électron de $ZnIn_2O_4$ est inférieure à celle de $ZnGa_2O_4$ et est beaucoup plus petite que celle de $ZnAl_2O_4$ (voir Tableau 4.2). Ainsi, nos calculs prédisent que la mobilité des électrons de $ZnIn_2O_4$ est plus grande que celles des électrons de $ZnAl_2O_4$ et $ZnGa_2O_4$.

D'après ces résultats, on note:

- Que la masse effective des électrons est la même selon les directions $\Gamma-L$ et $\Gamma-X$, donc cette propriété est isotropique.
- Que la masse effective des électrons décroît avec la décroissance de la largeur de la bande interdite; la masse effective décroît en allant de $ZnAl_2O_4$ ($E_g=4.443\text{eV}$) à $ZnGa_2O_4$ ($E_g=2.686\text{eV}$) à $ZnIn_2O_4$ ($E_g=1.817\text{eV}$), i.e., m_e^* est directement proportionnelle à la largeur de la bande interdite.
- Que nos valeurs calculées de la masse effective des électrons sont en accord avec celles calculées par Sampath et *al.* en utilisant la TB-LMTO-LDA [2], celles calculées

par Karazhanov et *al.* [6] en utilisant la méthode PAW_LDA+U et celles calculées par Pisani et *al.* en utilisant la FP-LAPW-LDA [7].

Tableau 4.2: Masses effectives des électrons et des trous, calculées en utilisant la GGA-EV et les distances interatomiques d_{X-O} pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$.

Composé	$(m_e^*/m_0)_{\Gamma-X}$	$(m_e^*/m_0)_{\Gamma-L}$	$(m_{hh}^*/m_0)_{\Gamma-X}$	$(m_{hh}^*/m_0)_{\Gamma-L}$	$(m_{th}^*/m_0)_{\Gamma-X}$	$(m_{th}^*/m_0)_{\Gamma-L}$	d_{Zn-O}	d_{B-O}
ZnAl₂O₄								
Nos résultats	0.35	0.37	2.59	2.56	0.59	1.11	2.019	1.963
Autres	0.36 ^a	0.32 ^a						
	0.33 ^b	0.31 ^b						
ZnGa₂O₄								
Nos résultats	0.25	0.27	8.14	7.57	0.29	0.74	2.032	2.057
Autres	0.22 ^a	0.21 ^a						
	0.22 ^b	0.22 ^b						
		0.28 ^c						
ZnIn₂O₄								
Nos résultats	0.23	0.24	6.40	6.39	0.36	1.21	2.055	2.224
Autres	0.17 ^b	0.18 ^b						

^a Ref. [2] (TB-LMTO), ^b Ref. [6] (PAW_LDA+U), ^c Ref. [7] (FP-LAPW_LDA).

4.4 L'effet de la pression hydrostatique sur les gaps d'énergies

L'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques est relié aux changements des distances interatomiques. Ces changements conduisent à un changement dans les distributions des charges des liaisons, et par conséquent agissent sur tous les paramètres importants tel que les gaps d'énergie direct et indirect et UVBW. Afin de montrer comment se comportent les gaps d'énergie directs et indirects et UVBW sous pression dans ces composés, nous avons les calculés à des valeurs fixes de pression hydrostatique variant de 0 GPa à 30 GPa à pas de 10 GPa. La dépendance de pression des importants gaps d'énergie est montrée dans les figures 4.8, 4.9, 4.10 pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$, respectivement. La dépendance de pression de UVBW est montrée dans la figure 4.11 pour

les trois composées. Nous avons trouvé une variation quadratique des gaps d'énergie et de UVBW en fonction de la pression sous la forme suivante:

$E_g(P) = E_g(0) + \alpha P + \beta P^2$, où $E_g(P)$ et $E_g(0)$ représente les gaps d'énergie à une pression P et à $P = 0$ GPa, respectivement, α est le coefficient de pression linéaire et β est le coefficient de pression quadratique. Les valeurs des coefficients linéaires α et quadratiques β sont données dans le Tableau 4.3. On observe clairement une dépendance quadratique dans toutes les courbes de ces composés pour la gamme des pressions considérées. D'après les Figures 4.8, 4.9, 4.10 et 4.11, tous les gaps directs et indirects et UVBW augmentent avec l'augmentation de la pression dans les trois composés. L'augmentation de UVBW augmentent avec l'augmentation de la pression suggère de ce fait une diminution de l'ionicté de ces spinelles sous la pression hydrostatique.

Tableau 4.3: Les coefficients de pression linéaires α (en unité 10^{-2} eV GPa $^{-1}$) et quadratiques β (en unité 10^{-4} eV GPa $^{-2}$) des importants gaps direct, gaps indirect et UVBW en utilisant la GGA-EV pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$.

Composés		W-W	L-L	Γ - Γ	X-X	K-K	Γ -K	Γ -L	UVBW
ZnAl₂O₄	α	3.19	3.15	1.97	3.29	3.36	1.63	1.55	3.52
	β	-2.30	-2.81	1.01	-2.09	-3.25	1.31	1.51	-3.91
ZnGa₂O₄	α	4.17	3.90	3.52	3.38	4.16	3.14	3.15	1.89
	β	-2.11	-3.30	-2.36	-1.31	-3.11	-2.39	-2.37	-0.74
ZnIn₂O₄	α	4.93	4.05	-0.45	4.93	0.34	5.18	4.53	1.30
	β	-3.88	-2.89	20.30	-3.80	20.40	-4.79	-4.79	0.41

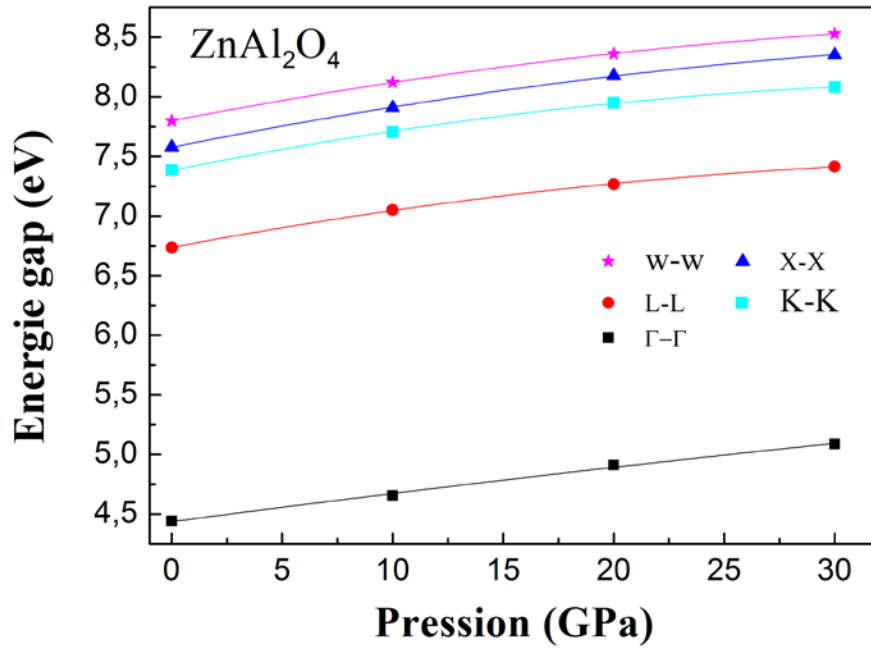


Figure 4.8: Variations des gaps Γ - Γ , W-W, L-L, X-X, K-K, Γ -K, Γ -L en fonction de la pression hydrostatique de $ZnAl_2O_4$ en utilisant la GGA-EV.

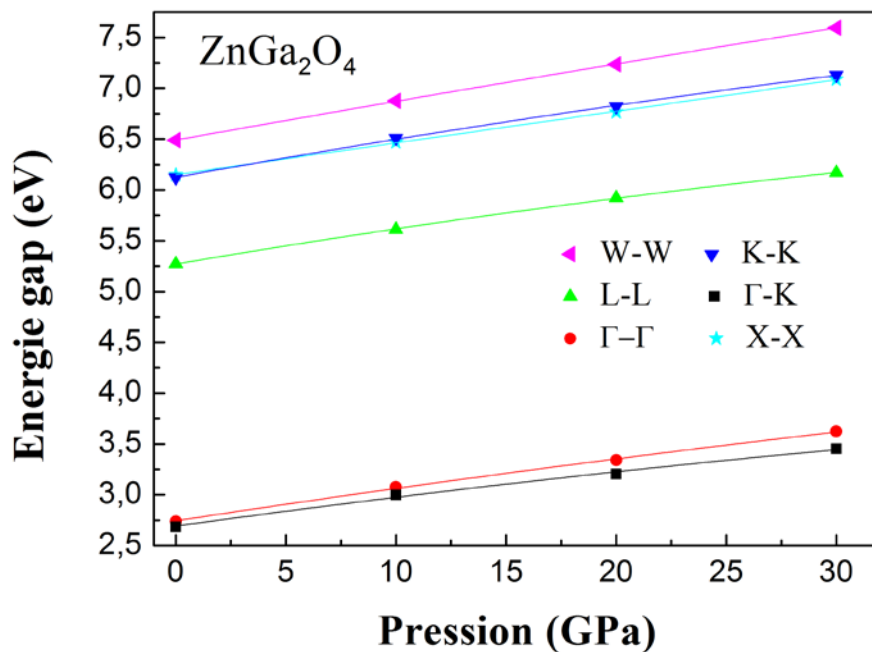


Figure 4.9: Variations des gaps Γ - Γ , W-W, L-L, X-X, K-K, Γ -K, Γ -L en fonction de la pression hydrostatique de $ZnGa_2O_4$ en utilisant la GGA-EV.

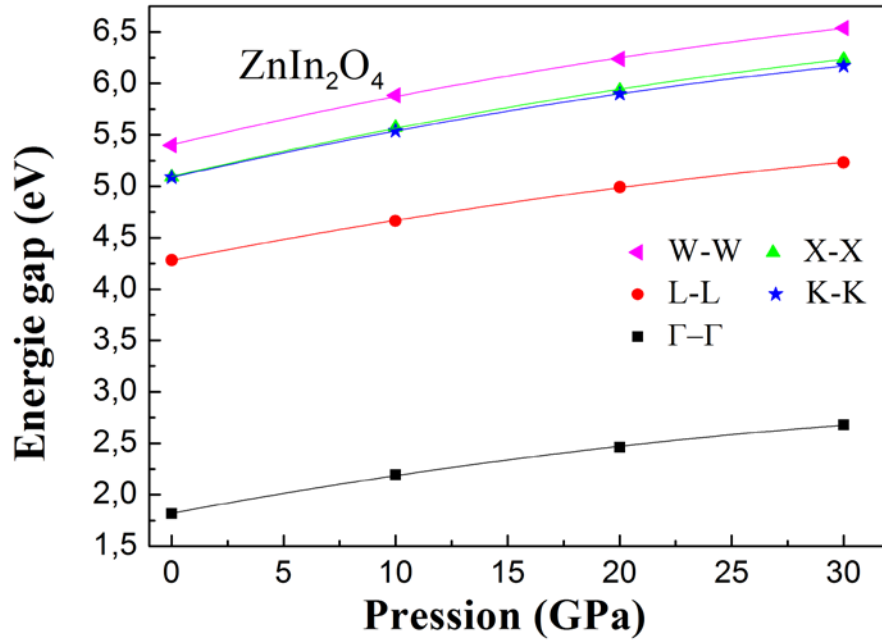


Figure 4.10: Variations des gaps Γ - Γ , W-W, L-L, X-X, K-K, Γ -K, Γ -L en fonction de la pression hydrostatique de ZnIn_2O_4 en utilisant la GGA-EV.

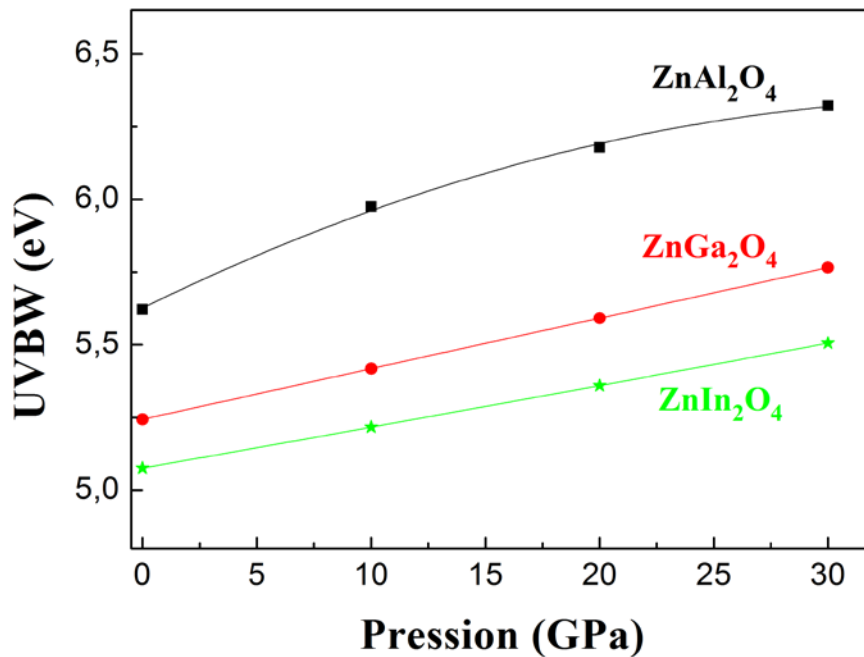


Figure 4.11: Variation de UVBW en fonction de la pression hydrostatique pour les trois composés en utilisant la GGA-EV.

Bibliographies

- [1] S.K. Sampath, J.F. Cordaro, J. Am. Ceram. Soc. 81 (1998) 649.
- [2] S.K. Sampath, D.G. Kanhere, R. Pandey, J. Phys, Condens. Matter 11 (1999) 3635.
- [3] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rérat, Ali H. Reshak, Y. Al-Douri, B. Bouhafs, Phys. Lett. A 344 (2005) 271.
- [4] M. Arbi, N. Benramdane, Z. Kebbab, R. Miloua, F. Chiker, R. Khenata, Materials Science in Semiconductor Processing 15 (2012) 301.
- [5] S. López, A.H. Romero, Phys. Rev. B 79 (2009) 214103.
- [6] S.Zh. Karazhanov, P. Ravindran, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 3335.
- [7] L. Pisani, T. Maitra, R. Valentí, Phys. Rev. B 73 (2006) 205204.
- [8] M.G. Brik, J. Phys. Chem. Solids. 71(2010) 1435.
- [9] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. B 50 (1994) 7279.
- [10] G.B. Bachelet, N.E. Christensen, Phys. Rev. B 31 (1985) 789.
- [11] S.H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B 37 (1988) 8958.
- [12] S.H. Wei, S.B. Zhang, Phys. Rev. B 63 (2001) 045112.
- [13] A. Bouhemadou, R. Khenata, Modell. Simul. Mater. Sci. Eng. 15 (2007) 787.
- [14] A. Bouhemadou, Modell. Simul. Mater. Sci. Eng. 16 (2008) 055007.

CHAPITRE 5

Propriétés Optiques

5.1 L'interaction rayonnement-matière

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique atteint un objet certaines longueurs d'onde sont absorbées tandis que d'autres sont réfléchies par l'objet (voir Figure 5.1). Une partie du rayonnement peut éventuellement être transmise à travers l'objet si celui-ci est plus ou moins transparent, avec un changement de direction de la propagation du à la réfraction. La partie du rayonnement absorbée modifie l'énergie interne de l'objet et produit de la chaleur qui sera réémise sous forme d'un rayonnement à une plus grande longueur d'onde.

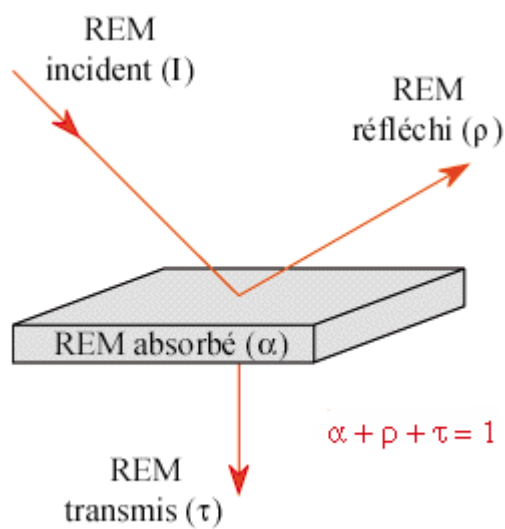


Figure 5.1: Interactions du rayonnement électromagnétique avec la matière-absorption, réflexion, transmission.

5.2 La fonction diélectrique

Les propriétés optiques de la matière sont généralement décrites par la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ caractérise la réponse linéaire de la matière aux radiations électromagnétiques et elle gouverne la propagation de ces radiation dans le milieu. La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique caractérise l'absorption des radiations électromagnétiques par le milieu et elle peut être calculée à partir des éléments matricielles du moment dipolaire entre les fonctions d'ondes occupées et non occupées [1]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \sum_{mm'} |\langle kn | P | kn' \rangle|^2 f(kn) \times [1 - f(kn')] \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega) \quad (5.1)$$

Où $\hbar\omega$ est l'énergie du phonon incident, les $\langle kn | P | kn' \rangle$ représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire, kn et kn' sont les états initial et final, respectivement, $|kn\rangle$ est la fonction propre de valeur propre E_{nk} , $f(kn)$ est la fonction de distribution de Fermi. Le produit $|\langle kn | P | kn' \rangle|^2 f(kn)(1 - f(kn'))$ est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états kn de la bande de valence et les états kn' de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac: $\delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega)$. Il est à noter qu'il existe deux genres de contributions pour $\varepsilon(\omega)$, les transitions inter-bande (transitions "bande à bande" directes et indirectes) et les transitions intra-bande (transitions électroniques au sein de la même bande et elle sont importantes dans le cas des métaux).

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique, liée à la polarisation du milieu, peut être obtenue à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant la relation de Kramers-Kronig [2, 3].

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (5.2)$$

Où ω est la fréquence du phonon incident et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy. La détermination des deux parties réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique nous permet d'évaluer d'autres propriétés optiques telles que la réflectivité $R(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, la perte d'énergie $L(\omega)$ et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$:

$$R(\omega) = \left| \frac{\varepsilon(\omega)^{0.5} - 1}{\varepsilon(\omega)^{0.5} + 1} \right|^2 \quad (5.3)$$

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (5.4)$$

$$k(\omega) = \left[-\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (5.5)$$

$$L(\omega) = \left| \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \right| \quad (5.6)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega) * \omega}{c * n} \quad (5.7)$$

A basse fréquence ($\omega = 0$), nous obtenons la relation suivante:

$$n(0) = \varepsilon^{\frac{1}{2}}(0) \quad (5.8)$$

Le calcul des propriétés optiques nécessite un nombre élevé de point k . Nous avons pris un nombre de point k égale à 3500 dans la première zone de Brillouin, qui correspond à 120 points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin. avec un facteur d'élargissement égal à 0.02.

5.3 Résultats et discussions

5.3.1 La fonction diélectrique

Les spectres des parties imaginaire ($\varepsilon_2(\omega)$) et réel ($\varepsilon_1(\omega)$) de la fonction diélectrique des composés $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$, calculés pour une plage d'énergie entre 0 et 30 eV en utilisant la GGA-EV, sont présentés dans les figures 5.2 et 5.3. A première vue, la topologie de nos courbes pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ est semblable à celle des courbes tracées par Karazhanov *et al* [4]. L'analyse des spectres de $\varepsilon_2(\omega)$ (partie imaginaire) montre que le premier point critique se produise à environ 4,31, 2,52 et 0,99 eV pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$, respectivement. Ce point représente le seuil des transitions directes entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction $\Gamma^V - \Gamma^C$; ceci est connu comme le seuil d'absorption fondamentale. La contribution la plus importante à ce seuil peut probablement être attribuée à des transitions inter-bandes formées par le transfert des électrons entre les états occupés, dominés par les états O- p , et les états inoccupés formés par l'hybridation des états Zn- s et les états Al- p pour $ZnAl_2O_4$, les états Zn-

s, Ga-s et O-p pour $ZnGa_2O_4$ et les états Zn-s et O-p pour $ZnIn_2O_4$. Ce point critique est suivi par trois pics localisés à 7,82, 10,98 et 14,08 eV pour $ZnAl_2O_4$, à 8,01, 10,05 et 14,60 eV pour $ZnGa_2O_4$ et à 5,13, 8,75 et 21,94 eV pour $ZnIn_2O_4$. Le pic principal, qui reflète le maximum d'absorption, est situé à 14,08, 10,05 et 7,69 eV pour les composés $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$, respectivement.

Lorsque ces matériaux sont comprimés, les positions de tous les points critiques cités ci-dessus sont décalées à des énergies plus élevées par rapport à celles qui sont à pression nulle (voir Figure 5.2). La raison réside dans l'augmentation des largeurs des gaps sous l'effet de la pression. Bien que leurs positions sont décalées sous pression, ces points ont encore la même forme que celle à pression nulle. Il est à noter, par ailleurs, que les principaux sommets sont décalés et leurs maximum ont diminué sous pression. La figure (5.3) montre les résultats calculés de la partie réelle (dispersive) $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique des composés $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$. Le passage à zéro des trois spectres signifie l'inexistence de la diffusion. Nous avons remarqué que pour tous ces composés la fonction $\varepsilon_1(\omega)$ s'annule aux valeurs d'énergie suivantes: 14.19 eV ($ZnAl_2O_4$), 14.08 eV ($ZnGa_2O_4$) et 13.48 eV ($ZnIn_2O_4$), où la dispersion à ces valeurs énergétiques est nulle et par conséquent l'absorption est maximale.

Les valeurs de la constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$, une quantité importante, donnée par la limite inférieure ($\varepsilon_1(\omega \rightarrow 0)$) des composés $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ sont illustrées dans le Tableau 5.1. A partir de ces résultats, nous remarquons qu'il y a une augmentation de $\varepsilon_1(0)$ avec la croissance du numéro atomique de l'atome X, i.e., en allant de $ZnAl_2O_4$ à $ZnGa_2O_4$ à $ZnIn_2O_4$. A notre meilleur connaissance, il n'y a pas de données expérimentales concernant ces grandeurs dans la littérature scientifique pour être comparées avec nos résultats. Nos valeurs calculées pour $\varepsilon_1(0)$ sont en accord avec celles obtenues par Karazhanov *et al* [4]. Nous constatons que les valeurs de $\varepsilon_1(0)$ augmentent avec la diminution du gap d'énergie E_g . Ce résultat peut être expliqué par le modèle de Penn [5,6] donné par l'expression:

$$\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2, \text{ où } \hbar\omega_p \text{ est l'énergie du plasma; un faible gap d'énergie donne une grande valeur de } \varepsilon_1(0).$$

Tableau 5.1: La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ des composés $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$.

.	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$	$\frac{1}{n_0} \frac{dn}{dp} (10^{-5} (GPa)^{-1})$	$\frac{V_0}{n_0} \frac{dn}{dV} (10^{-4})$
ZnAl₂O₄				
Nos calculs	2.6691	1.63	7.308	-5.00
Autres	3.021 ^a	1.738 ^a		
ZnGa₂O₄				
Nos calculs	3.4299	1.85	4.830	-3.85
Autres	3.640 ^a	1.908 ^a		
ZnIn₂O₄				
Nos calculs	3.6525	1.91	3.373	-5.31
Autres	4.198 ^a	2.049 ^a		

^a Ref. [4] (PAW-LDA+U)

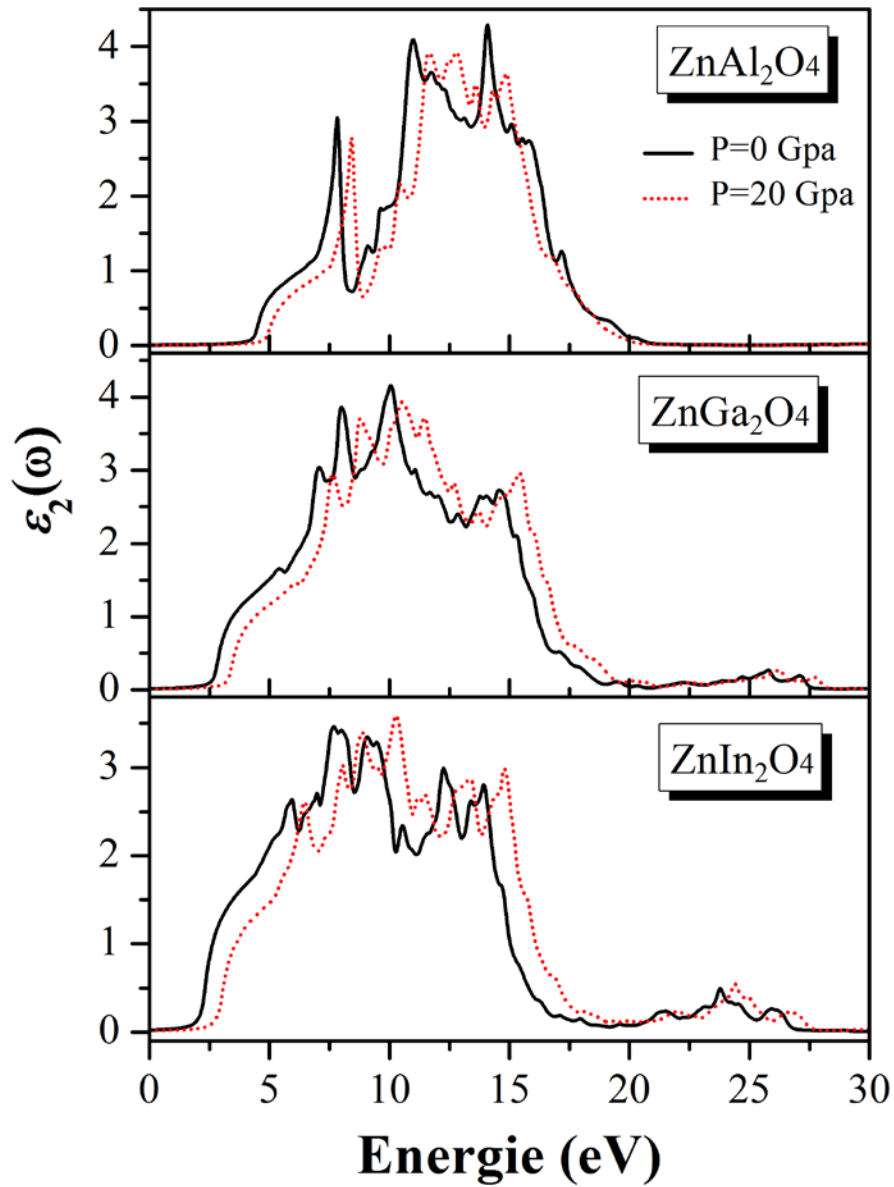


Figure 5.2: La partie imaginaire de la fonction diélectrique de $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ à pression nulle ($P=0$ GPa) et à $P=20$ GPa.

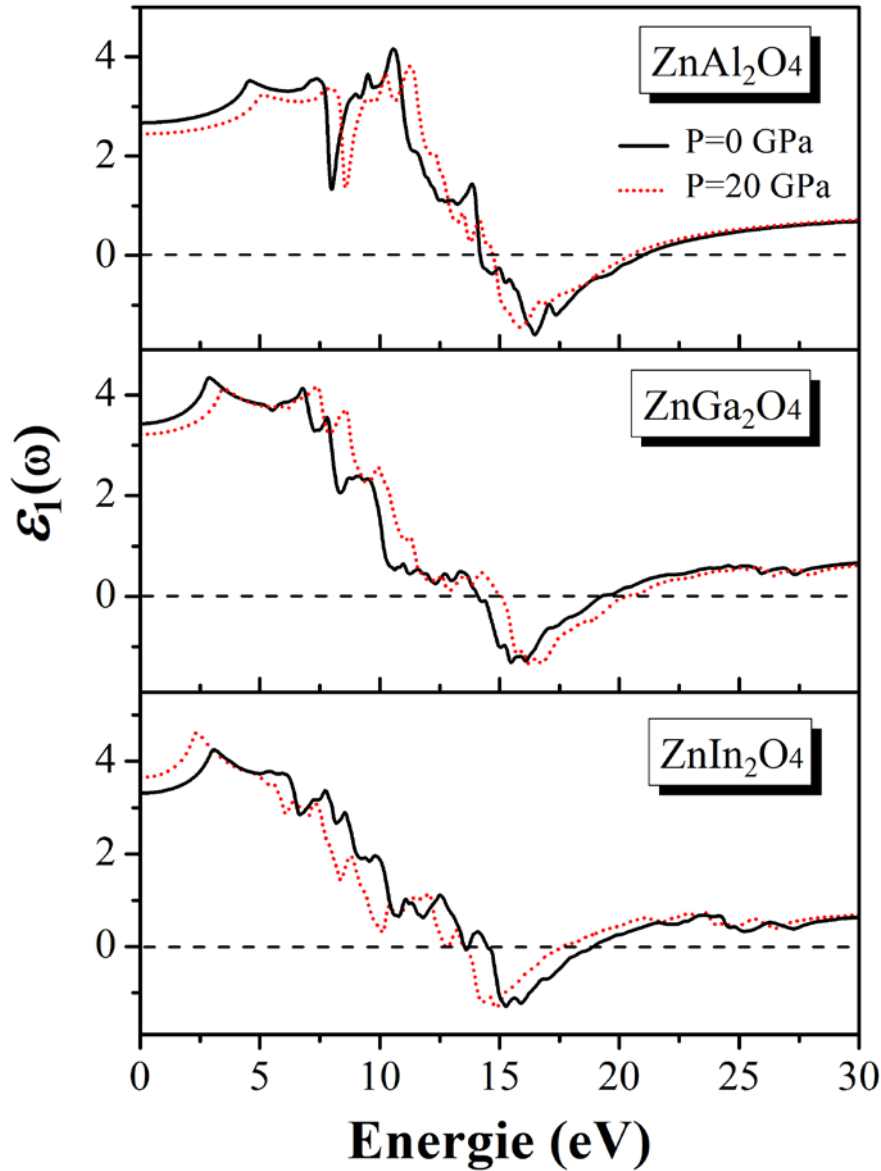


Figure 5.3: La partie réelle de la fonction diélectrique de ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 et ZnIn_2O_4 à pression nulle ($P=0$ GPa) et $P=20$ GPa.

L'analyse de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ à une pression égale à zéro a été faite afin de déterminer l'origine des différents pics et caractéristiques en basant sur la décomposition de chaque spectre à des contributions individuelle de chaque paire, c'est à dire la contribution de chaque paire constituée d'une bande de valence v_i et une bande de conduction c_j (v_i-c_j) et en traçant la structure des bandes de transition (de la bande de valence à la bande de conduction) c'est à dire l'énergie de transition $E(k)=E_{c_j}(k)-E_{v_i}(k)$

(voir figures 5.4, 5.5 et 5.6). Ces techniques permettent d'identifier les bandes qui contribuent principalement à la formation des pics et leurs positions dans la zone de Brillouin [7]. Les positions des pics avec les contributions dominantes des transitions inter-bande de chaque pic et leurs positions dans la zone de Brillouin pour les trois composés sont rapportés dans le Tableau 5.2. Les différentes structures dans le spectre optique des composés étudiés sont dues à des différences dans leurs structures de bande. La contribution principale aux spectres optiques provient des transitions entre les trois premiers de la plus haute bande de valence aux trois premiers de la plus basse bande de conduction. Les détails des spectres optiques sont donnés ci-dessous:

ZnAl₂O₄: Le seuil dans $\varepsilon_2(\omega)$ à 4.31 eV est causé par les transitions directes v_1-c_1 , v_2-c_1 et v_3-c_1 au point $W-L-\Gamma-X$, qui correspond au gap direct. Les structures comprises entre (4.31-7.0 eV) ont trois contributions principales (i) la transition v_1-c_1 dans la région $W-L-\Gamma-X$ et (ii) la transition v_2-c_1 dans la région $W-L-\Gamma-X$ et (iii) la transition v_3-c_1 dans la région $W-L-\Gamma-X$. Le pic à 7.82 eV provient principalement de la transition v_2-c_2 dans la région $\Gamma-X$ et au point K , la transition v_1-c_2 dans les régions $W-L$, $\Gamma-X$, $W-K$ et au point K et la transition v_3-c_2 dans les régions $W-L$, $\Gamma-X-W-K$. Les structures au dessus de 8,40 eV proviennent principalement des transitions v_1-c_3 , v_2-c_3 et v_3-c_3 .

ZnGa₂O₄: Le seuil dans $\varepsilon_2(\omega)$ à 2.52 eV est causé par les transitions v_2-v_3 et v_1-c_1 au point Γ , qui correspond au gap direct. Le premier pic situé à 5.59 eV provient principalement des transitions v_1-c_1 et v_2-c_1 et v_3-c_1 dans les régions $W-L$, $\Gamma-X$. Le second pic situé à 7.20 eV est du principalement aux transitions des trois premiers bandes de la plus haute bande de valence à la troisième bande de conduction, c-à-d. v_1-c_3 , v_2-c_3 et v_3-c_3 dans la région $W-L-\Gamma-X-W$.

ZnIn₂O₄: le seuil dans $\varepsilon_2(\omega)$ à 0.99 eV est causé par les transitions v_2-c_1 et v_3-c_1 au point Γ , qui correspond au gap direct. Les pics dans l'intervalle d'énergie de 0.99 à 4.69 eV proviennent principalement de la transition des trois premiers bandes de la plus haute bande de valence à la première bande de conduction, c-à-d. v_1-c_1 , v_2-c_1 et v_3-c_1 dans la région $W-L-\Gamma-X$. Le premier pic localisé à 5.92 eV est dû aux transitions v_1-c_2 et v_3-c_3 dans la région $W-L-\Gamma-X-W-K$.

Tableau 5.2: Les positions des différents pics (en eV) dans le spectre $\varepsilon_2(\omega)$ et les énergies des transitions correspondantes pour les composés $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$.

	Positions des pics	Transitions	Energies (eV)
$ZnAl_2O_4$	7.82	(v_1-c_1) W-L, Γ -X	7.61, 7.70
		(v_1-c_2) W-L, Γ -X, W-K, K	7.86, 7.91, 7.94
		(v_2-c_1) W-L, X-W	7.67
		(v_2-c_2) Γ -X, K	7.88
		(v_3-c_2) W-L, Γ -X-W-K	7.64, 7.78
	9.10	(v_1-c_3) W-L- Γ -X	9.06
		(v_2-c_3) W-L, Γ -X	8.98
		(v_3-c_3) W-L- Γ -X-W-K	8.79, 9.29
	9.65	(v_1-c_3) W-L, Γ -X, W-K	9.38
		(v_2-c_3) W-L, Γ -X, W-K	9.37
		(v_3-c_3) W-L, Γ -X-W-K	9.45, 9.70
	$ZnGa_2O_4$	5.59	(v_1-c_1) W-L, Γ -X
(v_2-c_1) W-L, Γ -X			5.47, 5.81
(v_2-c_2) W-L- Γ			5.86
(v_3-c_1) W-L, Γ -X			5.37, 5.61
(v_3-c_2) W-L- Γ			5.99
7.20		(v_1-c_2) W, W-L, X-W-K, W	6.82, 6.93
		(v_1-c_3) W-L- Γ -X-W	7.27
		(v_2-c_2) Γ -X	6.63, 6.67, 6.86
		(v_2-c_3) W-L- Γ -X-W	7.06
		(v_3-c_3) W-L- Γ -X-W	6.93, 7.20
$ZnIn_2O_4$	5.92	(v_1-c_2) W-L, Γ -X-W-K	5.70, 5.92
		(v_2-c_2) W-L- Γ -X	5.49, 5.62, 5.47
		(v_3-c_3) W-L- Γ -X, X-W, W-K	6.01, 6.10, 6.20

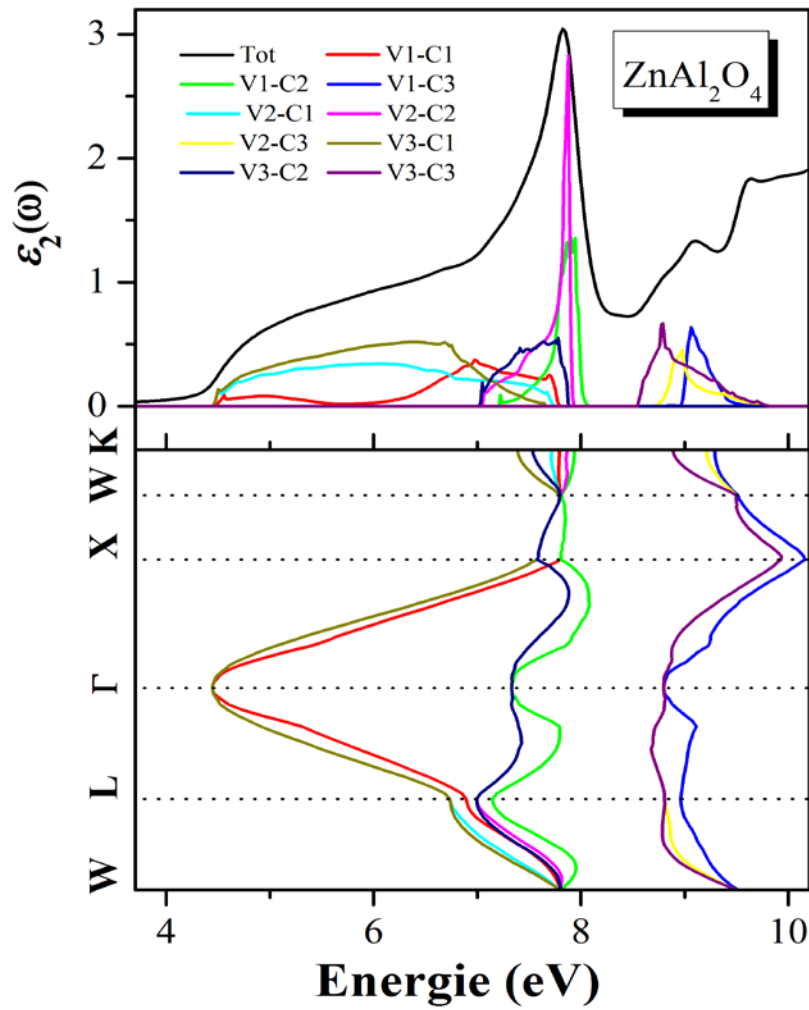


Figure 5.4: La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en des contributions des transitions de bande à bande (panneau supérieur) et la structure de bande d'énergie de transition (panneau inférieur) pour ZnAl_2O_4 .

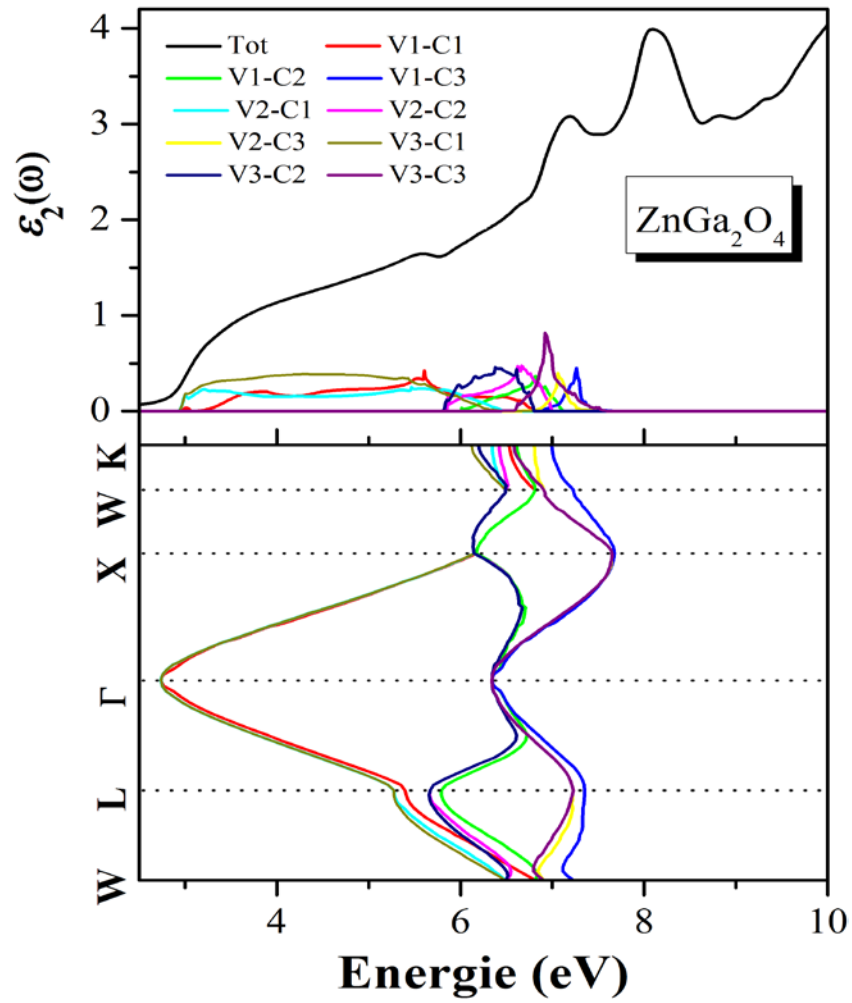


Figure 5.5: La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en des contributions des transitions de bande à bande (panneau supérieur) et la structure de bande d'énergie de transition (panneau inférieur) pour ZnGa_2O_4 .

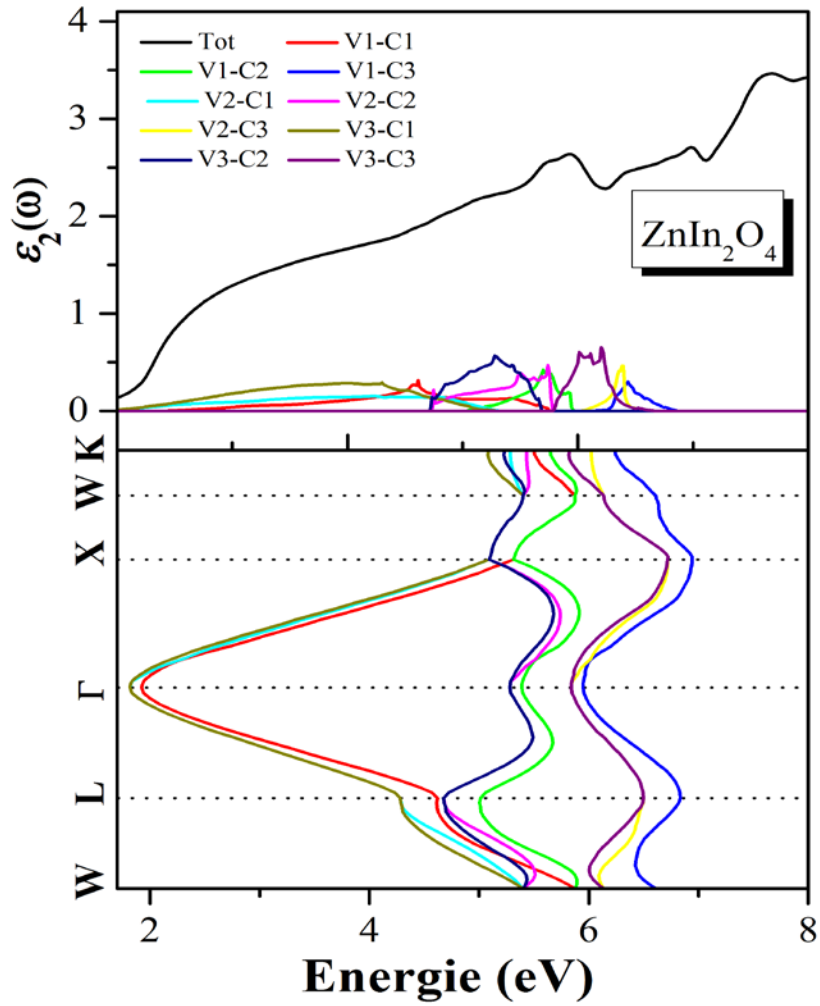


Figure 5.6: La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en des contributions des transitions de bande à bande (panneau supérieur) et la structure de bande d'énergie de transition (panneau inférieur) pour ZnIn_2O_4 .

5.3.2 Le coefficient d'absorption

Les spectres d'absorptions linéaires des composés considérés sont présentés sur la Figure 5.7. Le seuil d'absorption, correspondant au gap d'énergie $\Gamma^V-\Gamma^C$, commence à environ 4,20 eV, 2,56 eV et 1,97 eV pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$, respectivement. Le seuil d'absorption est due aux transitions électroniques des états occupés O-2p situés au sommet des bandes de valence vers les états vides Zn-s qui dominent la partie inférieure de la bande de conduction. Le premier pic dans le spectre d'absorption se produit à 7,83 eV pour $ZnAl_2O_4$, 8,19 eV pour $ZnGa_2O_4$ et 8,07 eV pour $ZnIn_2O_4$. D'autres pics se produisent à 14,17, 16,41 et 17,35 eV pour $ZnAl_2O_4$, 10,31, 15,59, 25.80 et 27.08 eV pour $ZnGa_2O_4$ et 9,82, 12,65, 14,17, 21,57, 23,81 et 26,15 eV pour $ZnIn_2O_4$.

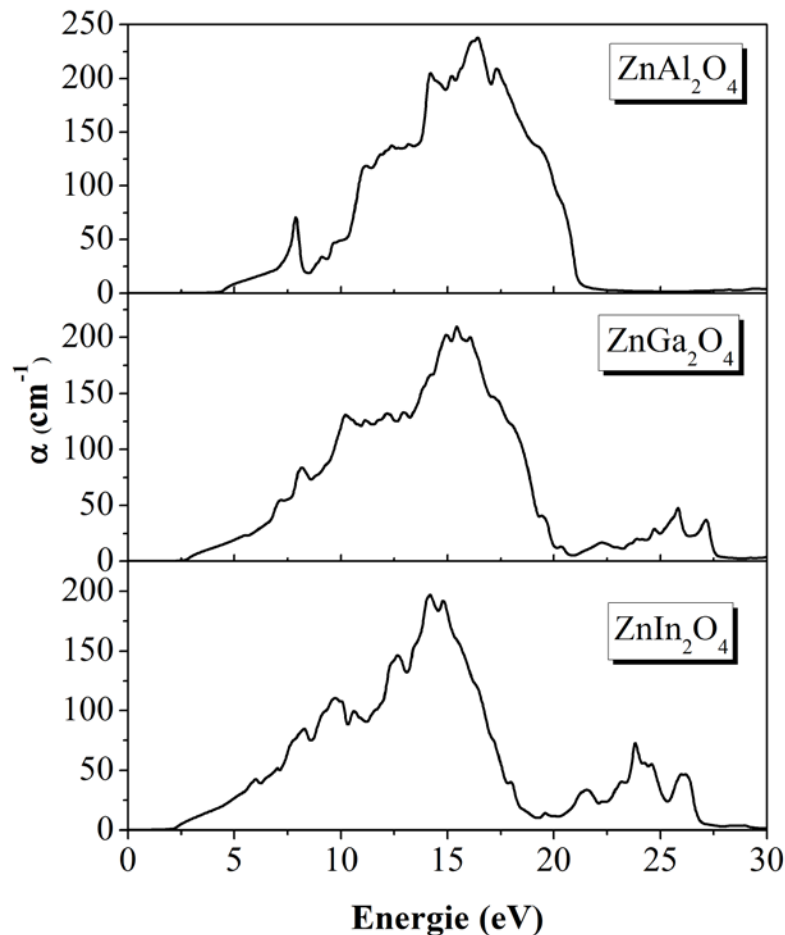


Figure 5.7: Variation de coefficient d'absorption (α) en fonction de l'énergie pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$.

5.3.3 L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction

L'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ sont présentés sur la Figure 5.8 pour les trois composés étudiés. La valeur de l'indice de réfraction statique $n(0)$ pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ est 1.63, 1.85 et 1.91, respectivement. Les spectres de l'indice de réfraction montre que les valeurs de ce dernier des composés $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ atteignent une valeur maximale de 2.16, 2.12 et 2.15 aux énergies 10.71, 6.84 et 2.38 eV, respectivement, ensuite elles diminuent à une valeur minimale aux énergies 20.77, 18.65 et 16.77 eV pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$, respectivement.

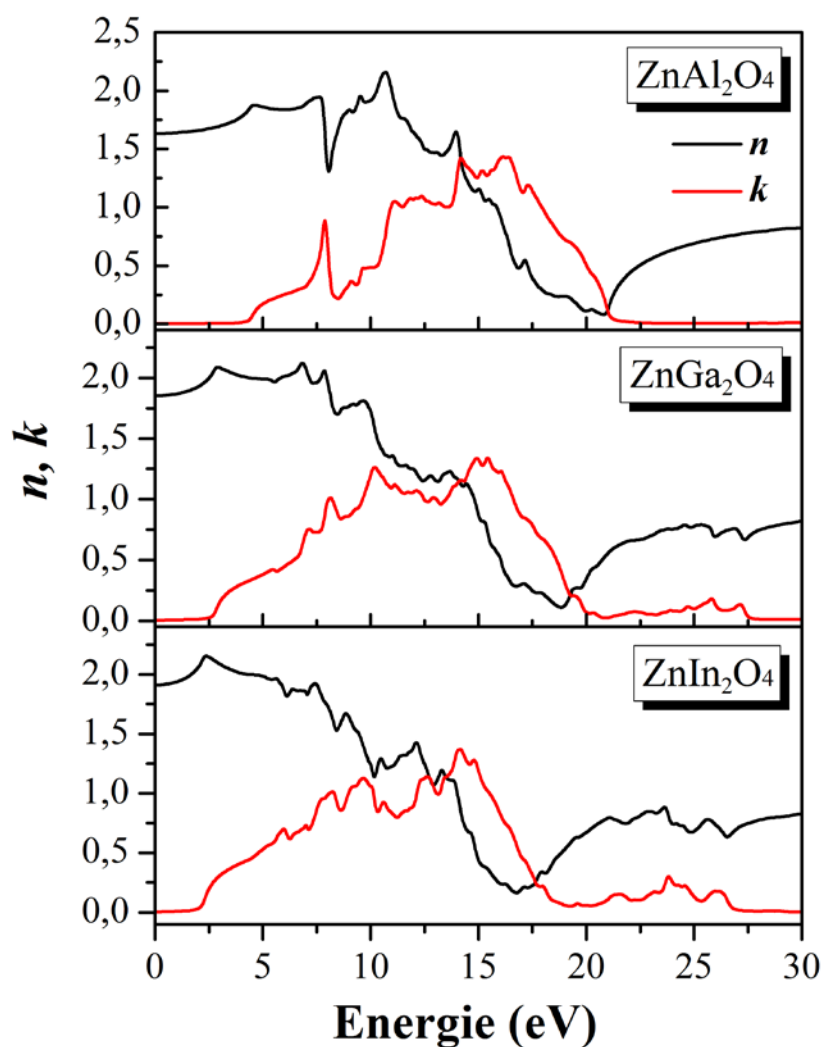


Figure 5.8: Les spectres de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$

5.3.4 La réflectivité et la fonction de perte d'énergie

Les figures 5.9, 5.10 et 5.11 montrent les spectres de la réflectivité optique $R(\omega)$ et les spectres de perte d'énergie d'électrons $L(\omega)$ pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$, respectivement. L'analyse des spectres de la réflectivité $R(\omega)$, montre que la réflectivité commence à augmenter à partir d'une valeur relativement faible 5.79 % pour $ZnAl_2O_4$, 8.92 % pour $ZnGa_2O_4$ et 9.80 % pour $ZnIn_2O_4$ pour atteindre une valeur maximale 73.78 % à 20.78 eV pour $ZnAl_2O_4$, 69.02 % à 18.79 eV pour $ZnGa_2O_4$, et 60.92 % à 16.69 eV pour $ZnIn_2O_4$, ensuite, la réflectivité décroît rapidement pour les énergies plus élevées. Ces matériaux sont moins réfléchissants aux basses énergies, par contre ils sont plus réfléchissants dans la région de l'ultra-violet. La fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ est un facteur important décrivant la perte d'énergie d'un électron rapide traversant la matière. Les pics apparaissant dans le spectre $L(\omega)$ représentent une propriété associée à la résonance du plasma (une oscillation collective des électrons de valence) et la fréquence correspondante est désignée comme la fréquence du plasma ω_p [8]. Les pics importants de la fonction $L(\omega)$ sont situés à des énergies 21.0 eV pour $ZnAl_2O_4$, 19.20 eV pour $ZnGa_2O_4$ et 17.65 eV pour $ZnIn_2O_4$ correspondants à des réductions brusques de $R(\omega)$.

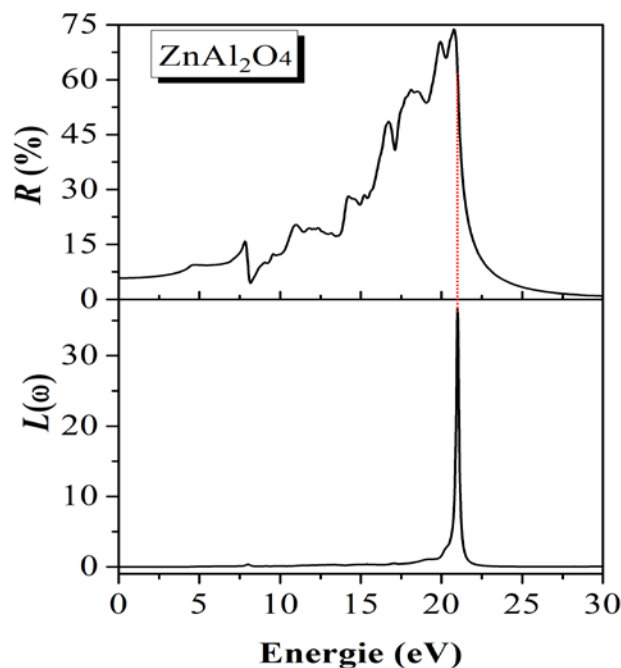


Figure 5.9: Spectres de la réflectivité optique $R(\omega)$ et de la fonction de la perte d'énergie $L(\omega)$ pour $ZnAl_2O_4$.

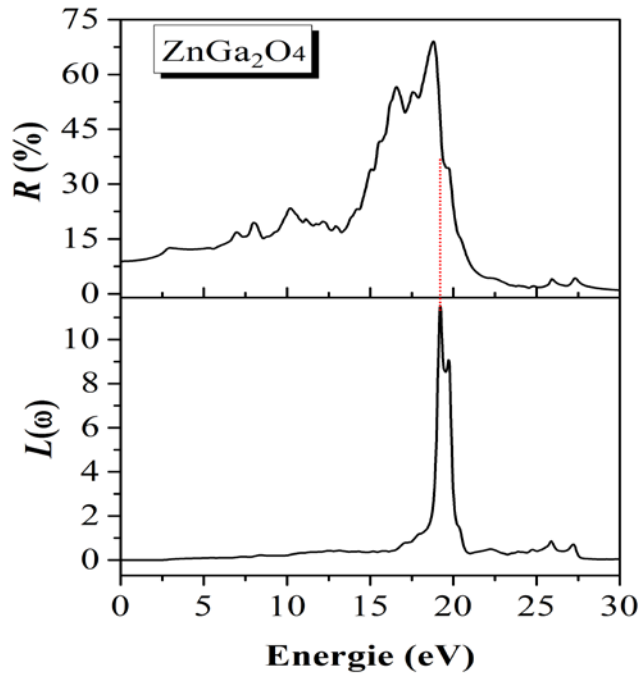


Figure 5.10: Spectres de la réflectivité optique $R(\omega)$ et de la fonction de la perte d'énergie $L(\omega)$ pour $ZnGa_2O_4$.

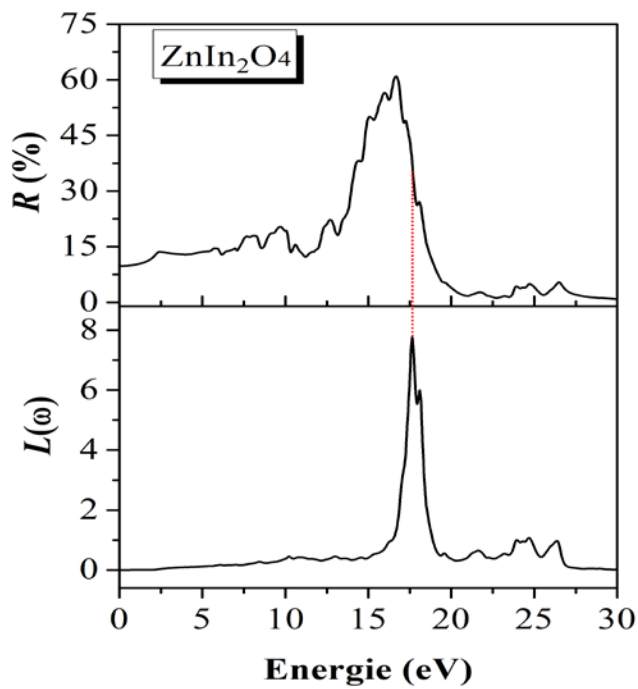


Figure 5.11: Spectres de la réflectivité optique $R(\omega)$ et de la fonction de la perte d'énergie $L(\omega)$ pour $ZnIn_2O_4$.

5.3.5 L'effet de la pression sur la constante diélectrique statique

Afin de montrer comment se comportent la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ sous pression dans les composés ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 et ZnIn_2O_4 , nous avons les calculés à des valeurs fixes de pression hydrostatique variant de 0 GPa à 30 GPa à pas de 10 GPa. La dépendance de pression de $\epsilon_1(0)$ et $n(0)$ est montrée dans la figure 5.12 pour les trois composées. On constate sur la Figure 5.12 une décroissance de $\epsilon_1(0)$ et $n(0)$ d'une manière linéaire avec l'augmentation de la pression pour les trois composés étudiés. Les coefficients de pression et de volume de l'indice de réfraction statique sont regroupées dans le Tableau 5.1. D'après ce tableau, on peut remarquer que l'augmentation de la pression ou la diminution de la taille de l'atome X des composés ZnX_2O_4 ($X=\text{Al, Ga et In}$), conduit à une diminution de l'indice de réfraction.

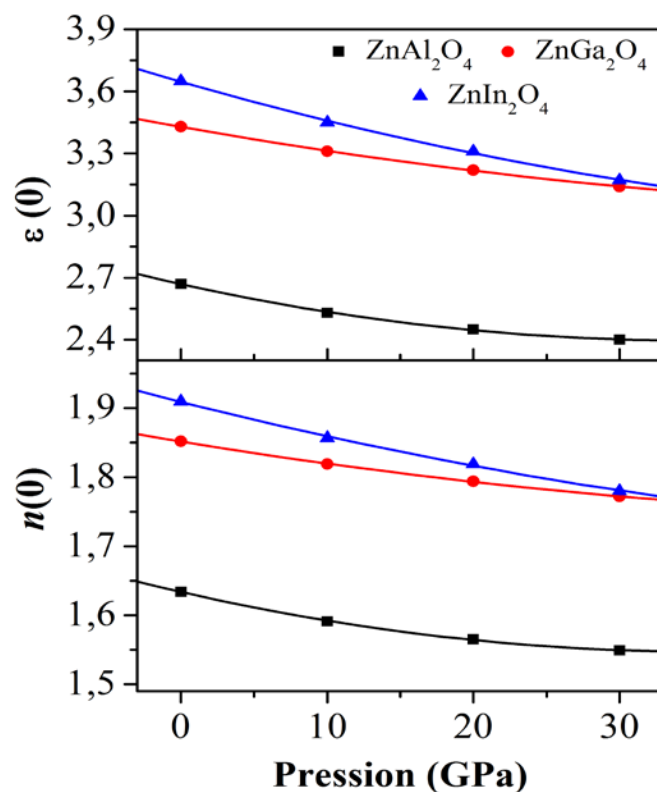


Figure 5.12: La variation de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et de l'indice de réfraction statique $n(0)$ en fonction de la pression pour ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 et ZnIn_2O_4

Bibliographies

- [1] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 1.
- [2] H.A. Kramers, *Collected Science Papers*, North. Holland, Amsterdam, (1956) 333.
- [3] R.De.L. Kronig, *J. Opt. Soc. Am.* 12 (1926) 547.
- [4] S.Zh. Karazhanov, P. Ravindran, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 3335.
- [5] D.R. Penn, *Phys. Rev. B* 128 (1960) 2093.
- [6] A.H. Reshak, Z. Charifi, H. Baaziz, *Eur. Phys. J. B* 60 (2007) 463.
- [7] W.R.L. Lambrecht, S.N. Rashkeev, *Phys. Stat. Solid. (b)* 217 (2000) 599.
- [8] M. Fox, *Optical Properties of Solids*. Academic Press, New York, (1972).

CHAPITRE 6

Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques des solides sont liées de près à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide, telles que l'équation d'état (EOS), la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la température de Debye, le point de fusion et ainsi de suite. A partir des constantes élastiques, on peut obtenir des informations sur les caractéristiques des liaisons entre les plans atomiques adjacents, et sur le caractère anisotrope de la liaison et de la stabilité structurale.

6.1 Contraintes mécaniques

6.1.1 Définition

Si un solide se trouve sous l'action des forces extérieures, en chacun de ses points, apparaîtront des contraintes mécaniques. Ce sont des forces par unité de surface, qui s'exercent à la surface d'un élément du solide et qui sont créés par le milieu qui l'entoure (voir la Figure 6.1)

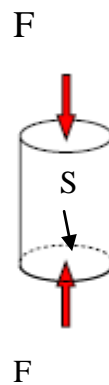


Figure 6.1: Traction axiale d'une tige isotrope à l'équilibre statique.

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (6.1)$$

σ est la contrainte, F est la force appliquée et S est la surface.

Considérons, à l'intérieur du corps, un cube unité dont les arêtes sont parallèles aux axes ox_1 , ox_2 , ox_3 . Sur chaque face du cube, la partie extérieure au cube exerce une force, celle-ci peut être décomposée en trois composantes (voir Figure 6.2). σ_{ij} ($i, j = 1, 2$ et 3) est la composante de la contrainte subie dans la direction ox_i par la face perpendiculaire à l'axe ox_j . σ_{ii} sont des contraintes normales (traction ou compression). σ_{ij} ($i \neq j$) sont les contraintes tangentielles (ou cisaillement).

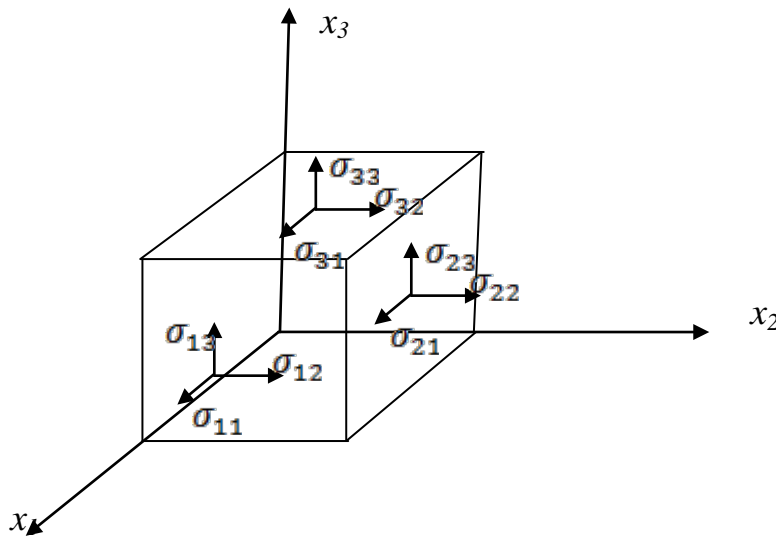


Figure 6.2: Forces exercées sur les faces d'un cube de volume unité, dans un corps soumis à des contraintes homogènes.

Au point A, l'état de contrainte est caractérisé par 9 grandeurs, σ_{ij} ($i, j = 1, 2$ et 3), qui sont les composantes du tenseur des contraintes $[\sigma]$:

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

A l'équilibre et pour une contrainte homogène, les forces appliquées aux faces opposées sont égales: $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, donc le tenseur de contrainte est symétrique. Donc, le nombre de composantes indépendantes de la contrainte est réduit de 9 à 6:

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (6.3)$$

6.1.2 État de contraintes particulières

Nous allons envisager divers cas particuliers correspondant à des états de contraintes remarquables:

a. Etat de Contrainte uniaxiale σ

C'est l'état de contrainte le plus facile à réaliser expérimentalement. Il suffit d'exercer une force longitudinale sur un barreau (essai de traction ou de compression) (voir figure 6.1). Le tenseur de contrainte aura dans ce cas la forme suivante:

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{cases} \sigma > 0 (\text{traction}) \\ \sigma < 0 (\text{compression}) \end{cases} \quad (6.4)$$

b. Etat de contrainte biaxiale

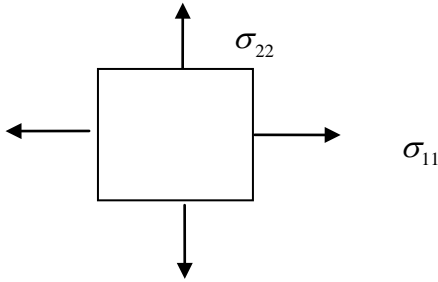


Figure 6.3: Cas d'une plaque mince dont les arêtes sont soumises à des forces.

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (6.5)$$

c. Etat de Contrainte cisaillement simple

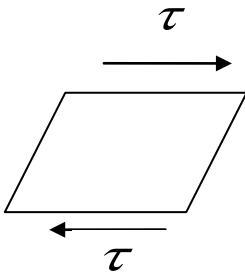


Figure 6.4: Cas de cisaillement simple dans deux directions orthogonales.

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \tau & 0 \\ \tau & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (6.6)$$

d. Etat de tension ou compression hydrostatique

C'est l'état de contrainte qui existe dans les fluides à l'équilibre d'où la terminologie <<hydrostatique>>.

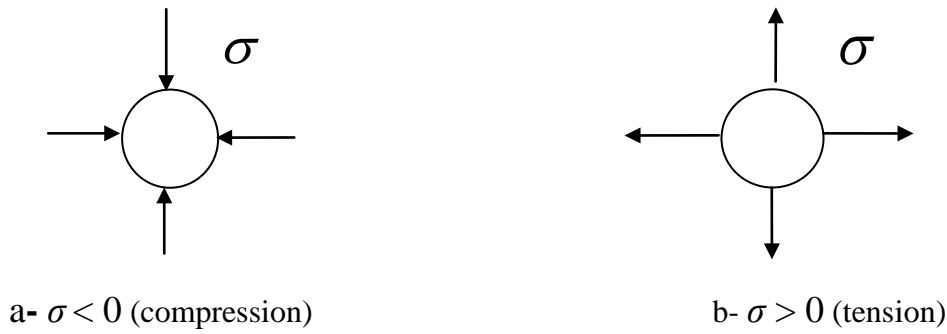


Figure 6.5: Contraintes selon toutes les directions. a – compression, b – tension.

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & \sigma \end{pmatrix} \begin{cases} \sigma > 0 \Rightarrow \text{tension (traction)} \\ \sigma < 0 \Rightarrow \text{(compression)} \end{cases} \quad (6.7)$$

6.2 Déformation

6.2.1 Définition: La déformation est une modification du volume, ou de la forme d'un solide sous l'action des forces extérieures sans que sa masse change. On distingue deux formes de déformation:

a. Déformation élastique: Déformation réversible du matériau. Quand les forces sont appliquées sur l'objet, celui-ci change de forme, mais retrouve sa forme initiale quand les forces extérieures sont retirées (Ex: caoutchouc).

b. Déformation plastique: Déformation irréversible du matériau. Quand les forces appliquées sur l'objet dépassent une certaine limite, celui-ci change de forme, mais ne retrouve pas sa forme initiale quand les forces extérieures sont retirées (Ex: pâte à modeler).

6.2.2 Déformation à une dimension

La déformation du segment PQ (Figure 6.6) est définie par:

$$\frac{\text{Augmentation de longueur}}{\text{Longueur initiale}} = \frac{P'Q' - PQ}{PQ} = \frac{\Delta x + \Delta u - \Delta x}{\Delta x} = \frac{\Delta u}{\Delta x} \quad (6.8)$$

La déformation au point P est:
$$e_x = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta u}{\Delta x} \right) = \frac{\partial u}{\partial x} \quad (6.9)$$

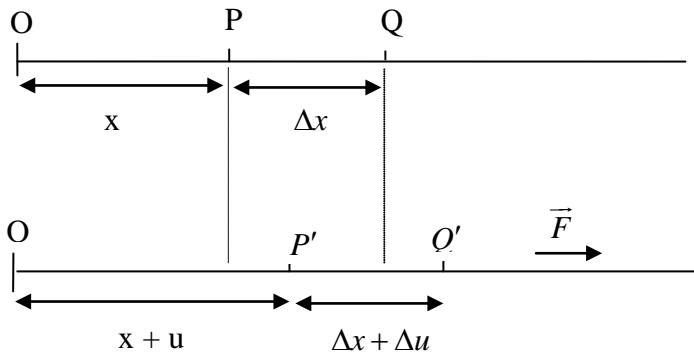


Figure 6.6: Déformation unidimensionnelle.

6.2.3 Déformation tridimensionnelle

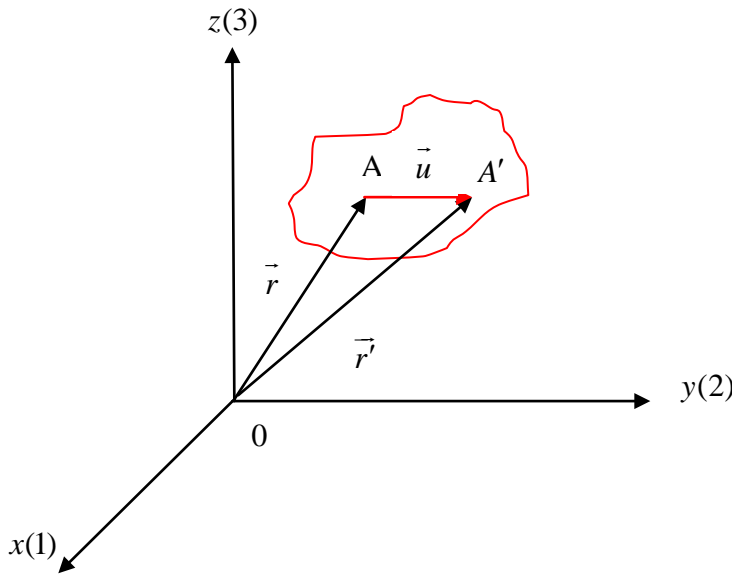


Figure 6.7: Déformation tridimensionnelle.

Après déformation, le point $A(x, y, z)$ se déplace à $A'(x', y', z')$.

$$\overline{AA'} = \overline{AO} + \overline{OA'} = \overline{OA'} - \overline{AO} = \vec{r}' - \vec{r} = \vec{u}(u, v, w) \quad (6.10)$$

Tel que:

$$\begin{cases} x' = x + u \\ y' = y + v \\ z' = z + w \end{cases} \quad (6.11)$$

$$\text{Déformation sur l'axe x est: } \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta u}{\Delta x} \right) = \frac{\partial u}{\partial x} \quad (6.12)$$

$$\text{Déformation sur l'axe y est: } \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta v}{\Delta y} \right) = \frac{\partial v}{\partial y} \quad (6.13)$$

$$\text{Déformation sur l'axe z est: } \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta w}{\Delta z} \right) = \frac{\partial w}{\partial z} \quad (6.14)$$

$$\text{On indique par: } \begin{cases} u \rightarrow 1 \\ v \rightarrow 2 \\ w \rightarrow 3 \end{cases}$$

Comme $u(x, y, z)$, $v(x, y, z)$, $w(x, y, z)$, on peut écrire:

$$\Delta u = \frac{\partial u}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial u}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial u}{\partial z} \Delta z = e_{11} \Delta x + e_{12} \Delta y + e_{13} \Delta z \quad (6.15)$$

$$\Delta v = \frac{\partial v}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial v}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial v}{\partial z} \Delta z = e_{21} \Delta x + e_{22} \Delta y + e_{23} \Delta z \quad (6.16)$$

$$\Delta w = \frac{\partial w}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial w}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial w}{\partial z} \Delta z = e_{31} \Delta x + e_{32} \Delta y + e_{33} \Delta z \quad (6.17)$$

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (i, j = 1, 2 \text{ et } 3) \quad (6.18)$$

Les 9 grandeurs e_{ij} sont les éléments du tenseur de déplacement:

$$[e] = \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} \end{pmatrix} \quad (6.19)$$

Ces composantes ont les significations suivantes:

e_{11} , e_{22} , e_{33} sont les allongements par unité de longueur, parallèlement à ox , oy et oz , respectivement.

e_{12} détermine la rotation de l'élément parallèle à l'axe y (2) dans la direction x (1) autour de l'axe z (3).

e_{21} détermine la rotation de l'élément parallèle à l'axe x (1) dans la direction y (2) autour de l'axe z (3).

Les autres (e_{ij}) ont des significations analogues.

On décompose le tenseur (e_{ij}) en un tenseur symétrique et un tenseur antisymétrique d'une seule manière:

$$(e_{ij}) = \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} \end{pmatrix} \quad (6.20)$$

$$= \begin{pmatrix} e_{11} & \frac{1}{2}(e_{12} + e_{21}) & \frac{1}{2}(e_{13} + e_{31}) \\ \frac{1}{2}(e_{21} + e_{12}) & e_{22} & \frac{1}{2}(e_{23} + e_{32}) \\ \frac{1}{2}(e_{31} + e_{13}) & \frac{1}{2}(e_{32} + e_{23}) & e_{33} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}(e_{12} - e_{21}) & \frac{1}{2}(e_{13} - e_{31}) \\ \frac{1}{2}(e_{21} - e_{12}) & 0 & \frac{1}{2}(e_{23} - e_{32}) \\ \frac{1}{2}(e_{31} - e_{13}) & \frac{1}{2}(e_{32} - e_{23}) & 0 \end{pmatrix} \quad (6.21)$$

$$(e_{ij}) = (e_{ij} + e_{ji}) + (e_{ij} - e_{ji}) \quad (6.22)$$

Avec:

$$(\varepsilon_{ij}) = (e_{ij} + e_{ji}) \quad (6.23)$$

$$(\omega_{ij}) = (e_{ij} - e_{ji}) \quad (6.24)$$

tel que:

ω_{ij} ($i \neq j$) est la partie antisymétrique du tenseur (e_{ij}) , qui représente une rotation d'ensemble sans déformation.

(ε_{ij}) est la partie symétrique du tenseur (e_{ij}) , qui représente le tenseur de déformation sans rotation. En élasticité, seul le tenseur (ε_{ij}) est utilisé.

$$|\varepsilon_{ij}| = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (6.25)$$

Les composantes diagonales de (ε_{ij}) décrivent les allongements ou les compressions. Les autres sont les cisaillements purs dans les différents plans.

6.3 Elasticité, loi de Hooke des solides isotropes

Les propriétés élastiques d'un matériau sont décrites par une relation constitutive liant les déformations et les contraintes. Une approximation très largement utilisée est celle de la réponse linéaire introduite par Hooke (1678) valable dans la limite des faibles déformations, et pour les matériaux isotropes (Un matériau est dit isotrope si ces propriétés mécaniques ne dépendent pas de la direction choisie), cette approximation suppose la proportionnalité entre

contrainte et déformation. La courbe de déformation d'un solide isotrope traduit la relation entre les contraintes mécaniques (σ) et les déformations (ε), sa forme typique pour la traction uniaxiale d'une éprouvette cylindrique est montrée dans la figure 6.8.

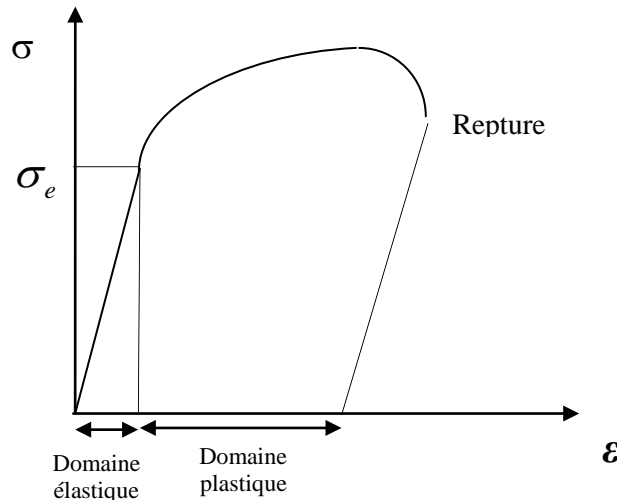


Figure 6.8: courbe d'essai de traction.

-Domaine $\sigma < \sigma_e$: domaine élastique, relation linéaire entre σ et ε .

-Domaine $\sigma > \sigma_e$: domaine plastique, relation non linéaire entre σ et ε .

Dans le domaine élastique, on a la relation suivante:

$$\varepsilon = S \sigma \tag{6.26}$$

tel que: ε est la déformation, σ est la contrainte et S étant une constante, appelée coefficient d'élasticité.

Pour la traction uniaxiale (suivant ox) d'une éprouvette cylindrique (solide isotrope), on observe l'allongement sur l'axe x et la compression dans les directions transversales.

La déformation sur l'axe ox est caractérisée par le module de Young E qui mesure la résistance du solide au changement de sa longueur.

$$E = \frac{\sigma_x}{\varepsilon_x} = \frac{\sigma_{11}}{\varepsilon_{11}} = \frac{\sigma_{11}}{\Delta l / l_0} = \frac{\sigma_{11}}{(l - l_0) / l_0} \tag{6.27}$$

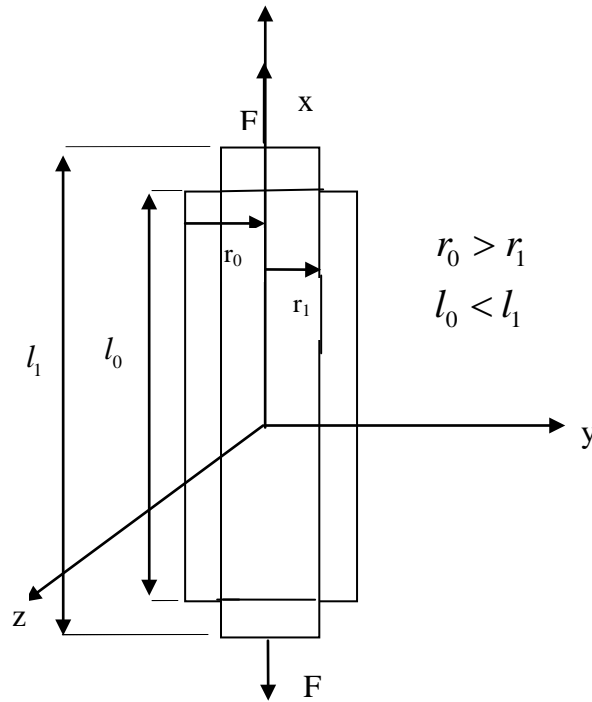


Figure 6.9: la traction uniaxiale (suivant x) d'une éprouvette cylindrique.

La déformation transversale est caractérisée par le coefficient de Poisson défini par:

$$\nu = \left(\frac{-\Delta r / r_0}{\Delta e / e_0} \right) = \frac{-(r_1 - r_0) / r_0}{(e_1 - e_0) / e_0} \tag{6.28}$$

Ce coefficient permet de caractériser la traction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

On définit le module de cisaillement qui mesure la résistance au mouvement de glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ces derniers.

Dans le cas isotrope, le ν permet de relier directement le module de cisaillement G au module de Young E par la relation suivante: $G = \frac{E}{2(1 + \nu)}$ (6.29)

Le module de compressibilité B mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrostatique.

$$B(V) = -V \frac{\partial \rho}{\partial \nu} = V \frac{\partial^2 E}{\partial \nu^2} \tag{6.30}$$

6.4 La loi de Hooke généralisée

Nous avons vu qu'une contrainte homogène et une déformation homogène peuvent être représentées, en général, par un tenseur de rang 2; si l'on applique à un cristal une contrainte σ_{ij} , la déformation homogène ε_{ij} qui en résulte est telle que chaque composante est liée aux composantes de la contrainte par une relation linéaire. On obtient des relations de type:

$$\text{type: } \sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{La loi de Hooke}) \quad (6.31)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{k,l} S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (\text{La loi de Hooke inverse}) \quad (6.32)$$

Par exemple:

$$\sigma_{11} = c_{1111} \varepsilon_{11} + c_{1112} \varepsilon_{12} + c_{1113} \varepsilon_{13} + c_{1121} \varepsilon_{13} + c_{1122} \varepsilon_{22} + c_{1123} \varepsilon_{23} + c_{1131} \varepsilon_{31} \quad (6.33)$$

C_{ijkl} (i, j, k et l variant de 1 à 3) sont les composantes du tenseur de rigidité. Il existe huit équations semblables pour les huit composantes de σ_{ij} , donc il y a 81 coefficients C_{ijkl} et S_{ijkl} . Les valeurs des composantes du champ des contraintes et celles de la déformation étant symétriques par rapport aux deux indices ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ et $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$), on trouve que les 81 coefficients C (ou S) ne prennent en réalité que 36 valeurs distinctes. En outre, l'application du premier principe de la thermodynamique à l'expression de l'énergie stockée les ramène à 21 coefficients de valeur indépendantes. Les composantes C_{ijkl} et S_{ijkl} deviennent C_{ij} et S_{ij} par la transformation des indices suivants (notation de Voigt):

Tenseur (ij, kl)	11	22	33	23	32	13	31	12	21
Matrice (I, J)	1	2	3	4	4	5	5	6	6

Ainsi le tenseur des contraintes $[\sigma]$ devient un vecteur σ_i tel que:

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \Rightarrow (\sigma) = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad (6.34)$$

Et le tenseur des déformations devient:

$$[\varepsilon] = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \Rightarrow (\varepsilon) = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (6.35)$$

Pour les coefficients C_{ijkl} : on contracte les deux premiers indices et les deux derniers indices

suivant la même correspondance que le tenseur des contraintes σ :

$$\begin{aligned} c_{1122} &\rightarrow c_{12} = c_{21} \\ c_{1323} &\rightarrow c_{54} = c_{45} \end{aligned}$$

Pour les coefficients S_{ijkl} : on contracte encore les indices deux à deux mais en plus on pose:

$$S_{ijkl} = S_{mn} \quad \text{Si } m \text{ et } n = 1, 2 \text{ ou } 3 \quad (6.36)$$

$$S_{ijkl} = \frac{1}{2} S_{mn} \quad \text{Si } m \text{ ou } n = 1, 2 \text{ ou } 3 \quad (6.37)$$

$$S_{ijkl} = \frac{1}{4} S_{mn} \quad \text{Si } m \text{ et } n = 4, 5 \text{ ou } 6 \quad (6.38)$$

Avec ces conventions, on a toujours des relations de la forme:

$$\varepsilon_i = S_{ij} \sigma_j \quad (i, j=1, 2, \dots, 6) \quad (6.39)$$

$$\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j \quad (i, j=1, 2, \dots, 6) \quad (6.40)$$

On obtient pour les C_{ij} :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (6.41)$$

Pour les S_{ij} :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{14} & S_{24} & S_{34} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{15} & S_{25} & S_{35} & S_{45} & S_{55} & S_{56} \\ S_{16} & S_{26} & S_{36} & S_{46} & S_{56} & S_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad (6.42)$$

6.5 Influence des symétries

Les éléments de symétrie du cristal réduisent encore le nombre des variables indépendantes S_{ijkl} et C_{ij} . Pour les cristaux de symétrie cubique, le tenseur des constantes élastiques se simplifie par symétrie [1]. Donc, on ne trouve que trois valeurs distinctes C_{11} , C_{12} et C_{44} où S_{11} , S_{12} et S_{44} .

$$(S_{ij}) = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{pmatrix} \quad (6.43)$$

$$(C_{ij}) = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (6.44)$$

Dans le cas d'un cristal isotrope, on a un seul constant élastique.

$$c_{44} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \quad (6.45)$$

$$s_{44} = 2(s_{11} - s_{12}) \quad (6.46)$$

6.6 Relation entre les élasticités et les rigidités

Pour le système cubique, on a les relations suivantes [1]:

$$C_{11} = \frac{S_{11} + S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})} \quad (6.47)$$

$$C_{12} = \frac{-S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})} \quad (6.48)$$

$$C_{44} = \frac{1}{S_{44}} \quad (6.49)$$

6.7 Méthode de calcul

Nos calculs des constantes élastiques à partir de l'énergie totale repose sur la méthode développée par M. Mehl détaillée dans la référence [2], qui consiste à imposer la conservation du volume de l'échantillon.

Pour calculer la différence des modules d'élasticité, $C_{11} - C_{12}$, on applique un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé de la forme suivante:

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{pmatrix} \quad (6.50)$$

Où δ est la contrainte appliquée.

L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V\delta^2 + O[\delta^4] \quad (6.51)$$

Avec $E(0)$ est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte), V est le volume de la cellule unitaire.

Par ailleurs, pour un cristal cubique isotrope, le module de compressibilité est lié aux constantes C_{ij} suivant l'équation [3]:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (6.52)$$

Pour le coefficient C_{44} , on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé donné par l'expression suivant:

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{pmatrix} \quad (6.53)$$

La forme finale de ce tenseur diagonale est donnée par:

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{pmatrix} \quad (6.54)$$

L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} V \delta^2 + O[\delta^4] \quad (6.55)$$

En combinant les équations 6.51 et 6.52, on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} , alors que la troisième constante élastique C_{44} est déduite directement de l'équation (6.55).

6.8 Résultats et discussions

Dans les figures 6.7 (1, 2 et 3), nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique et monoclinique appliquée pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$, respectivement.

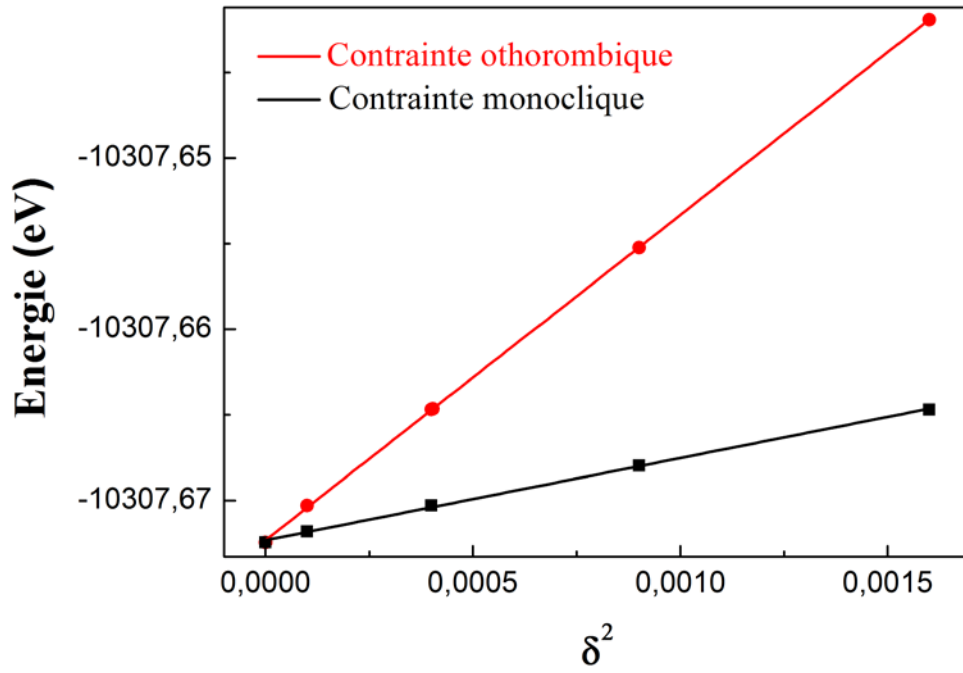


Figure 6.10: La variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique et monoclinique, appliquée pour $ZnAl_2O_4$. en utilisant la LDA.

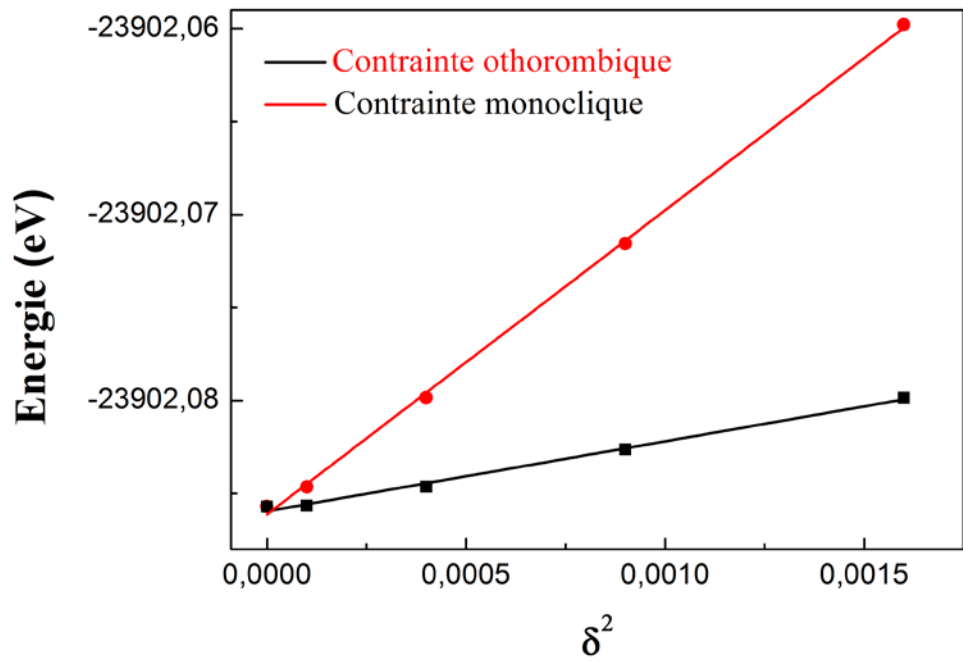


Figure 6.11: La variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique et monoclinique, appliquée pour $ZnGa_2O_4$. en utilisant la LDA.

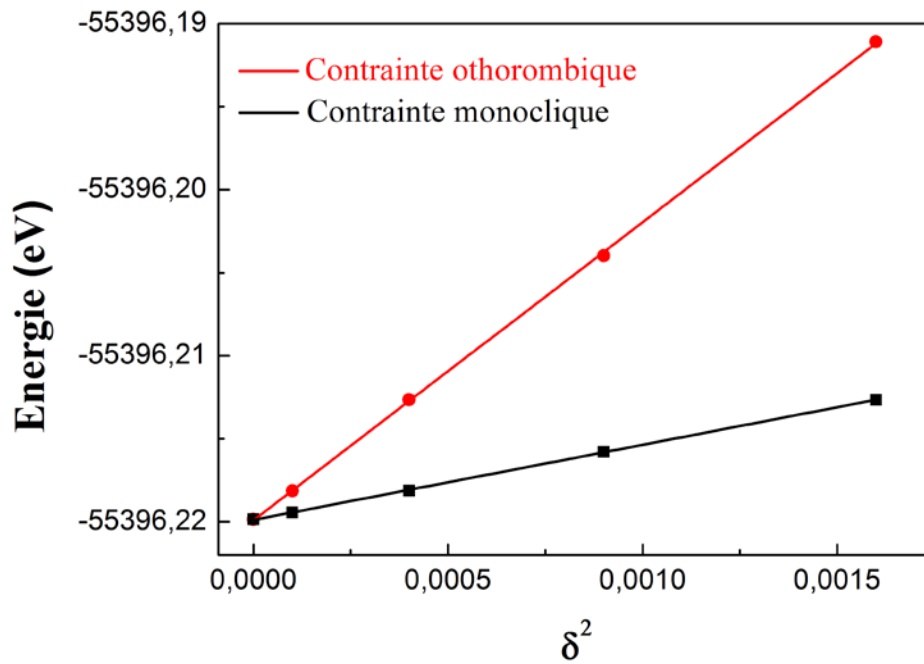


Figure 6.12: La variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique et monoclinique, appliquée pour $ZnIn_2O_4$, en utilisant la LDA.

Les valeurs des constantes élastiques des spinelles $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ calculés en utilisant la LDA, sont énumérées dans le Tableau 6.1. Il faut noter que les constantes élastiques de ces composés n'ont pas été mesurés expérimentalement. Nos résultats sont en acceptable accord avec les résultats théoriques précédemment rapportés [4-11] qui utilisent la même approximation pour la modélisation du potentiel d'échange-corrélation, à savoir la LDA. Les matériaux étudiés sont caractérisés par une grande valeur de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} , signifiant qu'ils sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement. Les valeurs des constantes élastiques diminuent en allant de $ZnAl_2O_4$ à $ZnGa_2O_4$ à $ZnIn_2O_4$; ceci indique que $ZnAl_2O_4$ est plus rigide que $ZnGa_2O_4$ et $ZnGa_2O_4$ est plus rigide que $ZnIn_2O_4$. D'après le Tableau 6.1, on remarque que les valeurs des constantes élastiques diminuent en allant de $ZnAl_2O_4$ à $ZnGa_2O_4$ à $ZnIn_2O_4$.

A partir des constantes élastiques nous obtenons le paramètre d'anisotropie A [12] donné par l'expression:

$$A = \left(\frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \right) \quad (6.56)$$

Pour un cristal isotropique A est égal à 1, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope. L'importance de la déviation A de 1 est une mesure du degré d'anisotropie élastique possédée par le cristal. D'après les valeurs de A listées dans le Tableau 6.1, ($ZnAl_2O_4$ ($A=1.01$), $ZnGa_2O_4$ ($A=0.92$) et $ZnIn_2O_4$ ($A=1.01$)) nous pouvons observer que les valeurs de A sont proches de 1, ce qui signifie que ces composés ne sont pas caractérisés par une profonde anisotropie.

Tableau 6.1: Les constants élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44} , en GPa), le module de Young (E , en GPa), le module de cisaillement (G , en GPa), le paramètre d'anisotropie A , le coefficient de poisson (ν) et le rapport B/G pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ en utilisant la LDA.

Composés	C_{11}	C_{12}	C_{44}	G	E	ν	A	B/G
ZnAl₂O₄	450.08 ¹	136.83 ¹	158.36 ¹	157.66 ¹	388.38 ¹	0.232 ¹	1.01 ¹	1.53 ¹
	272 ^a	147 ^a	136 ^a	100 ^a	254 ^a	0.2752 ^a	2.1644 ^a	1.8906 ^a
	270 ^a	140 ^a	143 ^a	104 ^a	263 ^a	0.2610 ^a	2.1997 ^a	1.7584 ^a
	316 ^b	169 ^b	148 ^b					
	436 ^c	171 ^c	139 ^c					
	341.8 ^d	246.8 ^d	150.4 ^d					
	280 ^e	134 ^e	152 ^e		193 ^e	0.3241 ^e		
	352.29 ^f	179.42 ^f	151.53 ^f	120.9 ^f	231.20 ^f	0.3374 ^f	1.753 ^f	
ZnGa₂O₄	390.41 ¹	142.77 ¹	113.77 ¹	117.71 ¹	300.73 ¹	0.277 ¹	0.92 ¹	1.91 ¹
	287.7 ^d	218.3 ^d	124.9 ^d					
	228 ^e	120 ^e	107 ^e		145 ^e	0.3445 ^e		
	249.45 ^g	121.81 ^g	115.50 ^g	91.04 ^g	169.52 ^g	0.3281 ^g		
	348.62 ^h	176.73 ^h	128 ^h	109.10 ^h	229.73 ^h	0.3362 ^h	1.493 ^h	2.145 ^h
ZnIn₂O₄	331.95 ¹	107.66 ¹	112.93 ¹	112.61 ¹	280.18 ¹	0.244 ¹	1.01 ¹	1.62 ¹
	189 ^e	85 ^e	68 ^e		146 ^e	0.3019 ^e		

¹ Nos calculs (LDA); ^a Ref. [4] (PAW-GGA + PP-PW-GGA); ^b Ref. [5] (PAW-LDA);

^c Ref. [6] (FP-LAPW-LDA); ^d Ref. [7] (IPM); ^e Ref. [8] (PP-PW-GGA); ^f Ref. [9];

^g Ref. [10] (PP-PW-GGA), ^h Ref. [11].

La stabilité mécanique d'un système de structure cubique nécessite que les trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} obéissent les conditions de Born et Huang [13,14] suivantes:

$$C_{11} - C_{12} > 0; C_{11} > 0, C_{44} > 0; (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (6.57)$$

D'après nos résultats, nous constatons que les critères de stabilité sont satisfaits pour ces oxydes spinelles; par conséquent ces composés sont élastiquement stables à $P = 0$ GPa.

A partir des constantes élastiques C_{ij} , on peut calculer d'autres modules élastiques caractérisant le comportement mécanique d'un matériau, tels que le module de compressibilité (B) qui mesure la résistance d'un solide au changement de son volume, le coefficient de Poisson (ν), qui caractérise la traction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué, le module de Young (E) qui mesure la résistance du solide au changement de sa longueur et le module de cisaillement (G) qui mesure la résistance au mouvement du glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ces derniers. Le module de cisaillement isotrope G peut être calculé via les approximations de Voigt [15], et Reuss [16] et Hill [17] comme suit.

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \text{ (approximation de Voigt)} \quad (6.58)$$

$$\frac{5}{G_R} = \frac{4}{(C_{11} - C_{12})} + \frac{3}{C_{44}} \text{ (approximation de Reuss)} \quad (6.59)$$

Le module de cisaillement G est donné par la moyenne arithmétique de G_V et G_R :

$$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \text{ (approximation de Hill)} \quad (6.60)$$

Nos résultats concernant les modules de Young (E), le module de cisaillement (G) et le coefficient de Poisson (ν) des trois composés en utilisant la LDA sont énumérés dans le Tableau 6.1. D'après ces résultats, on voit clairement que E et G de $ZnAl_2O_4$ sont plus grands que ceux de $ZnGa_2O_4$ et ces derniers sont plus grands que ceux de $ZnIn_2O_4$, donc $ZnAl_2O_4$ est plus résistant à la traction et au cisaillement que $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$. Les valeurs du module de Young relativement élevées suggèrent que nos matériaux sont relativement rigides.

Pugh [18] a proposé un critère permettant de distinguer entre les matériaux fragiles et les matériaux ductiles. Si le rapport B/G est supérieur à 1.75 le matériau est ductile autrement il est fragile. $ZnAl_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ sont caractérisés par un rapport B/G inférieure à

1.75 ($B/G=1.53$ pour $ZnAl_2O_4$ et $B/G=1.62$ pour $ZnIn_2O_4$), ce qui les classifie comme matériaux fragiles. Par contre, le rapport B/G de $ZnGa_2O_4$ est supérieure à 1.75 ($B/G=1.91$) le classifiant comme matériau ductile.

6.9 Température de Debye

Nous avons calculé la température de Debye θ_D de $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ à partir de la vitesse moyenne des ondes acoustiques v_m , calculée à partir des modules élastiques, en utilisant l'équation (6.61) [19]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi V_a} \right]^{1/3} v_m \quad (6.61)$$

Où h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann, V_a est le volume atomique et n est le nombre d'atomes par unité de volume. La vitesse moyenne du son dans nos composés est donnée par l'équation (6.62) [20]:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (6.62)$$

Où v_l et v_t sont les vitesses longitudinale et transversale des ondes acoustiques qui peuvent être calculées via les équations de Navier [3]:

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (6.63)$$

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (6.64)$$

Où ρ est la densité de masse du matériau. Les résultats obtenues sont listés dans le Tableau 6.2. Il faut noter qu'il n'existe pas de données expérimentales en littérature pour pouvoir les comparer avec nos résultats. D'après le Tableau 6.2, on peut remarquer que les vitesses d'ondes élastiques décroissent en valeurs en allant de $ZnAl_2O_4$ à $ZnGa_2O_4$ à $ZnIn_2O_4$. Les vitesses des ondes sonores décroissent dans le même sens que le sens de décroissance des constantes élastiques et dans le sens opposé au sens de décroissance de la densité de masse ρ ; ($\rho = 4.6 \text{ g/cm}^3$ pour $ZnAl_2O_4$, $\rho = 6.2 \text{ g/cm}^3$ pour $ZnGa_2O_4$ et $\rho = 6.83 \text{ g/cm}^3$ pour $ZnIn_2O_4$). La température de Debye diminue dans l'ordre suivant $ZnAl_2O_4 \rightarrow ZnGa_2O_4 \rightarrow ZnIn_2O_4$, donc $ZnAl_2O_4$ possède la plus grande température de Debye, une grande dureté et une température de fusion T_m plus élevée [21]. Les températures

de Debye de $ZnAl_2O_4$ et $ZnGa_2O_4$ sont en bon accord avec celles calculées par Kushwaha [9,11]. Il faut noter qu'il n'existe pas de données théoriques en littérature pour $ZnIn_2O_4$ pour pouvoir les comparer avec nos résultats.

Tableau 6.2: Calcul de la densité ρ (g/cm^3), la vitesse longitudinale v_l (m/s), la vitesse transversale v_t (m/s) et la vitesse moyenne v_m (m/s) calculées à partir des modules élastiques, la température de Debye θ_D (K) calculée à partir de la vitesse moyenne du son pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ en utilisant l'approximations LDA.

Composé	ρ (g/cm^3)	v_l (m/s)	v_t (m/s)	v_m (m/s)	θ_D (K)
ZnAl₂O₄					
Nos calculs	4.60	9902	5851	6482	913
Autres					901 ^a
ZnGa₂O₄					
Nos calculs	6.20	7849	4356	4852	603
Autres		7823 ^b	4194 ^b	4684 ^b	591 ^b
		6805.2 ^c	3841.2 ^c	4272.6 ^c	1170.8 ^c
ZnIn₂O₄					
Nos calculs	6.83	6975	4059	4503	578

^a Ref. [9], ^b Ref. [11] ^c Ref. [10]

6.10 Vitesses d'ondes élastiques

A partir des constantes élastiques anisotrope C_{ij} , nous pouvons calculer les vitesses d'ondes élastiques de nos composés suivant les directions cristallines principales: [100], [110] et [111]. Ces ondes sont données par la résolution de l'équation de Christoffel [22]:

$$(C_{ijkl} \cdot n_j \cdot n_k - \rho v^2 \delta_{il}) u_l = 0 \quad (6.65)$$

Où C_{ijkl} est le tenseur des constantes élastiques, \vec{n} est la direction de propagation des ondes, ρ est la densité de masse du matériau, \vec{u} est la polarisation de l'onde et v est la vitesse de l'onde acoustique. Les solutions de cette équation sont de deux types: une vitesse longitudinale avec la polarisation parallèle à la direction de propagation (v_l) et deux vitesses

transversales (v_{t1} et v_{t2}) de polarisation perpendiculaire à \vec{n} . Pour un système cubique, les vitesses d'ondes sonores propageant suivant les directions principales [100], [110] et [111] sont données par les relations suivantes:

(i) suivant [100]: $v_l^{100} = \sqrt{C_{11}/\rho}$ et $v_t^{100} = \sqrt{C_{44}/\rho}$.

(ii) suivant [110]: $v_l^{110} = \sqrt{(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/(2\rho)}$, $v_{t1}^{110} = \sqrt{C_{44}/\rho}$

$$v_{t2}^{110} = \sqrt{(C_{11} - C_{12})/(2\rho)}.$$

(iii) suivant [111]: $v_l^{111} = \sqrt{(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})/(3\rho)}$ et $v_t^{111} = \sqrt{(C_{11} - C_{12} + C_{44})/(3\rho)}$

Les valeurs calculées des vitesses d'ondes élastiques anisotropes pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ à $P = 0$ GPa sont listées dans le Tableau 6.3. On peut remarquer, à partir de ce tableau, que les ondes élastiques longitudinales sont plus rapides suivant la direction [111] et les ondes transversales se propagent plus lentement suivant la directions [110] pour les trois composés. Il faut noter qu'il n'existe pas de données expérimentales en littérature pour les trois composés pour pouvoir les comparer avec nos résultats. Nos résultats sont en bon accord avec les données théoriques cités dans les références [9] pour $ZnAl_2O_4$ et [11] pour $ZnGa_2O_4$. Par contre, pour $ZnIn_2O_4$ à notre connaissance, aucune valeur théorique n'est apparue dans la littérature.

Tableau 6.3: Vitesses d’ondes élastiques anisotropes (en m/s) suivant différentes directions de propagation pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$, calculées avec la LDA.

Composé	U_L^{100}	U_T^{100}	U_L^{110}	U_{T1}^{110}	U_{T2}^{110}	U_L^{111}	U_T^{111}
ZnAl₂O₄							
Nos calculs	9887	5865	9906	5865	5832	9912	5843
Autres	8884 ^a	5826 ^a	9670 ^a	5826 ^a	4400 ^a	9918 ^a	4922 ^a
ZnGa₂O₄							
Nos calculs	7934	4283	7830	4283	4469	7796	4408
Autres	7498 ^b	4544 ^b	7941 ^b	4544 ^b	3723 ^b	8079 ^b	4015 ^b
ZnIn₂O₄							
Nos calculs	6969	4065	6977	4065	4051	6980	4055

^aRef.[9], ^bRef.[11].

6.11 Effet de la pression sur les C_{ij} et module de compressibilité B

Afin de montrer comment se comporte les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) et le module de compressibilité B sous l’effet de la pression hydrostatique des composés considérés, nous avons calculé ces derniers à des valeurs fixes de pression hydrostatique variant de 0 à 30 GPa à pas de 10 GPa. Les dépendances de pression des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) et du module de compressibilité B sont montrées sur la Figure 6.13. On observe clairement une dépendance linéaire pour tous les composés dans la plage de pressions considérées. Les lignes continues représentent un ajustement des données pression–constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) et module de compressibilité B par un polynôme d’ordre 1:

$$\begin{cases} C_{ij}(P) = C_{ij} + \alpha P \quad (\alpha = \frac{\partial C_{ij}}{\partial P}) \\ B_0(P) = B_0 + \beta P \quad (\beta = \frac{\partial B_0}{\partial P}) \end{cases}$$

Les valeurs des coefficients de pression linéaires (α et β) des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) et module de compressibilité B de $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ sont listées dans le Tableau 6.4. La Figure 6.13 montre clairement que toutes les constantes élastiques augmentent avec l’augmentation de la pression. Il est clair que C_{11} est plus sensible au

changement de la pression comparé à C_{12} et C_{44} , qui sont moins sensible au changement de la pression.

Tableau 6.4: Coefficients de pression de premier ordre α (en GPa^{-1}) des modules élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} et B pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$.

	$\frac{\partial C_{11}}{\partial P}$	$\frac{\partial C_{12}}{\partial P}$	$\frac{\partial C_{44}}{\partial P}$	$\frac{\partial B}{\partial P}$
ZnAl₂O₄	8.8372	2.8924	2.9248	4.874
ZnGa₂O₄	9.1480	3.1440	3.0464	5.1453
ZnIn₂O₄	8.8664	3.2322	2.5896	5.1204

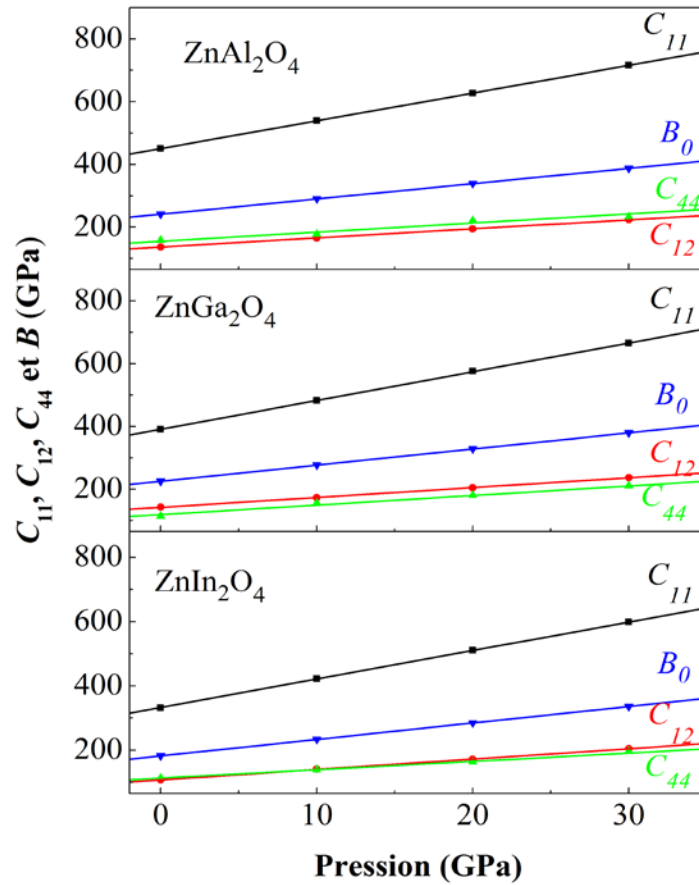


Figure.6.13: Variation des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} et le module de compressibilité B_0 avec la pression pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$.

Bibliographies

- [1] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Clarendon: Oxford (1957).
- [2] M. Mehl. J. Phys. Rev. B 47 (1933) 2493.
- [3] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, <<*Elastic Constants and their Measurement*>>. McGraw-Hill, New York, (1973).
- [4] Chun-Yan. Yang, Fu-Ping. Dai, Rong. Zhang, Liu-Hui Li, Qian. Zhou, Solid. State. Sciences. 40 (2015) 7.
- [5] C.M. Fang, C.K. Loong, G.A. de Wijs, G. de With, Phys. Rev. B 66 (2002) 144301.
- [6] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rerat, A.H. Reshak, Y. Al-Douri, B. Bouhafs, Phys. Lett. A 344 (2005) 271.
- [7] R. Pandey, J.D. Gale, S.K. Sampath, J.M. Recio, J. Eur. Ceram. Soc. 82 (1999) 3337.
- [8] A. Bouhemadou, R. Khenata, Phys. Lett. A 360 (2006) 339.
- [9] A.K. Kushwaha, Computational. Materials. Science. 69 (2013) 505.
- [10] M.G. Brik, J. Phys. Chem. Solids. 71 (2010) 1435.
- [11] A.K. Kushwaha, Computational. Materials. Science. 85 (2014) 259.
- [12] C. Zener, *Elasticity and anelasticity of metals*, Chicago, University of Chicago Press (1948).
- [13] M. Born, Proc. Cambridge. Philos. Soc. 36 (1940) 160.
- [14] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [15] W. Voigt. Lehrburch der Kristall physik. Leipzig: Teubner; (1928).
- [16] A. Reuss, Angew Z. Math. Mech. 9 (1929) 49.
- [17] R. Hill, Proc. Phys. Soc. A 65 (1952) 349.
- [18] S.F. Pugh, Phil. Mag. 45 (1954) 823.
- [19] P. Wachter, M. Filzmoser, J. Rebizant, Physica. B 293 (2001) 199.
- [20] O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids. 24 (1963) 909.
- [21] J.P. Poirier, *Introduction to the physics of the earth's interior*, Cambridge University Press, Second edition (2000).
- [22] D. Royer, E. Dieulesaint, *Elastic Waves in Solids*, Masson, Paris, (1996) (in French).

CHAPITRE 7

Propriétés thermodynamiques

7.1. Les propriétés thermodynamiques

Il devient nécessaire d'étudier les propriétés thermiques des matériaux afin d'étendre nos connaissances sur leurs comportements spécifiques lorsqu'ils subissent de fortes contraintes de pression ou de température. Dans le présent travail, nous avons examiné les effets de la pression et de la température sur le paramètre du réseau cristallin (a), le module de compressibilité (B), le coefficient d'expansion thermique (α), les capacités calorifiques (C_V et C_P) et la température de Débye (θ_D) des composés $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$.

Pour calculer les propriétés thermodynamiques des matériaux spinelles considérés dans la présente thèse, nous avons employé le modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le code GIBBS [1-5].

7.2 Le modèle quasi-harmonique de Debye

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 $E(V)$ (ces data s'obtiennent par optimisation de la géométrie d'équilibre du cristal pour des pressions constantes utilisant un code de calcul *ab-initio*, WIEN2K [6] dans notre cas. 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:

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}(V; T) \quad (7.1)$$

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 terme de la densité d'états de phonons (ou la densité d'états vibrationnelle) $g(\omega)$:

$$A_{\text{vib}}(V; T) = \int_0^\infty \left[\frac{1}{2} \hbar + k_B T \ln(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) \right] g(\omega) d\omega \quad (7.2)$$

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

$$A_{\text{vib}}(\theta; T) = nk_B T \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T) \right] \quad (7.3)$$

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

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (7.4)$$

θ est la température de Debye, n est le nombre d'atomes dans la cellule unitaire.

La température de Debye caractéristique du solide, θ dans l'équation 7.3, est liée à la vitesse acoustique moyenne, étant donné que dans la théorie de Debye les vibrations du solide sont considérées comme des ondes élastiques. En supposant un solide isotrope, avec le coefficient de Poisson η , θ peut être évalué à partir de la relation:

$$\theta = \frac{\hbar}{k_B} [6\pi^2 V^{1/2} n] f(\eta) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (7.5)$$

où M est la masse moléculaire, B_s est le module de compressibilité adiabatique, et $f(\eta)$ est donnée par l'expression:

$$f(\eta) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\eta}{1-2\eta} \right)^{2/3} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\eta}{1-\eta} \right)^{2/3} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (7.6)$$

Le module de compressibilité adiabatique B_s est donnée par l'expression:

$$B_s = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (7.7)$$

Nous sommes maintenant en mesure d'obtenir la situation d'équilibre (P, T) en minimisant l'énergie de Gibbs $G^*(V; P, T)$ par rapport à V :

$$\left(\frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0 \quad (7.8)$$

De cette manière, le volume $V_{opt}(P, T)$ qui minimise G^* donne l'équation d'états thermique $V(P, T) = V_{opt}(P, T)$ et le potentiel chimique $\mu(P, T) = G^*(V_{opt}(P, T); P, T)$. Finalement, le module de compressibilité isotherme, défini par la relation d'équilibre thermodynamique

$$B_T(P, T) = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (7.9)$$

dans laquelle V est le volume d'équilibre, peut être également exprimé comme:

$$B_T(P, T) = \left[V \left(\frac{\partial^2 G^*(V; P, T)}{\partial V^2} \right)_{P, T} \right]_{V_{opt}(P, T)} \quad (7.10)$$

En vertu de la condition 7.9 qui définit le volume d'équilibre.

Pour simplifier le processus de minimisation/dérivation impliqué dans les équations 7.8 et 7.10, il est nécessaire d'ajuster les valeurs numériques de $G^*(V; P, T)$ et $E(V)$ à une fonction analytique appropriée. 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 [1,2]. Une fois l'état d'équilibre pour une pression et température (P, T) 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 ($C_{V, vib}$), et l'entropie (S_{vib}) dans le modèle quasi-harmonique de Debye s'expriment comme suit :

$$U_{vib} = nk_B T \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3D(\theta/T) \right] \quad (7.11)$$

$$C_{V, vib} = 3nk_B \left[4D(\theta/T) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (7.12)$$

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

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (7.13)$$

La seule dépendance explicite de ce paramètre est sur V . Cependant, étant donné que la dérivée doit être évaluée au volume d'équilibre à chaque T et P , il a une dépendance implicite à l'égard de ces deux paramètres. Bien que l'équation 7.14 puisse être employée directement pour obtenir γ , il est plus précis de le dériver de l'équation de Mie-Grüneisen:

$$P - P_{static} = \gamma \frac{U_{vib}}{V} \quad (7.14)$$

Le second membre de cette équation représente la contribution thermique à la pression.

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

$$\alpha = \frac{\gamma C_{V, vib}}{B_T V} \quad (7.15)$$

$$C_{P, vib} = C_{V, vib} (1 + \alpha \gamma T) \quad (7.16)$$

$$B_s = B_T (1 + \alpha \gamma T) \quad (7.17)$$

Plus de détails sur GIBBS peuvent être trouvées dans les références [1,2].

7.3. Etude des propriétés thermodynamiques

Pour déterminer les propriétés thermodynamiques de $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ sous température et pression, nous avons appliqué l'approximation quasi-harmonique de Debye [1-5]. Dans un premier temps, un jeu de calculs de l'énergie totale en fonction du volume ($E-V$) a été performé, dans l'approximation statique. Les résultats sont ensuite ajustés par une équation d'état (EOS) numérique afin de déterminer les propriétés macroscopiques à

$P = 0$ GPa et $T = 0$ K, et de dériver les propriétés macroscopiques en fonction de la pression P et la température à partir des relations thermodynamiques standards.

Dans la présente étude, les propriétés thermiques telles que la dilatation thermique, la chaleur spécifique et la température de Debye sont calculées dans la gamme de températures de 0 à 1600 K. L'effet de pression a été étudié dans la gamme de 0 à 30 GPa.

7.3.1 Paramètre de maille sous température et pression

Dans les figures 7.1(a), 7.2(a) et 7.3(a), nous présentons les diagrammes paramètre de maille-température à différentes pressions (0, 10, 20 et 30 GPa) pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$, respectivement. Ces figures montrent qu'à une pression donnée le paramètre de maille augmente avec l'augmentation de la température. Les figures 7.1(b), 7.2(b) et 7.3(b), présente les diagrammes paramètre de maille-pression à différentes températures (0, 300 et 900 K) pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$, respectivement. Ces figures montrent qu'à une température donnée, quand la pression augmente le paramètre du réseau diminue. A température ambiante et à pression nulle, les valeurs obtenues pour les paramètres de maille sont égales à 8.1366Å, 8.3654Å et 8.9172Å pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ respectivement.

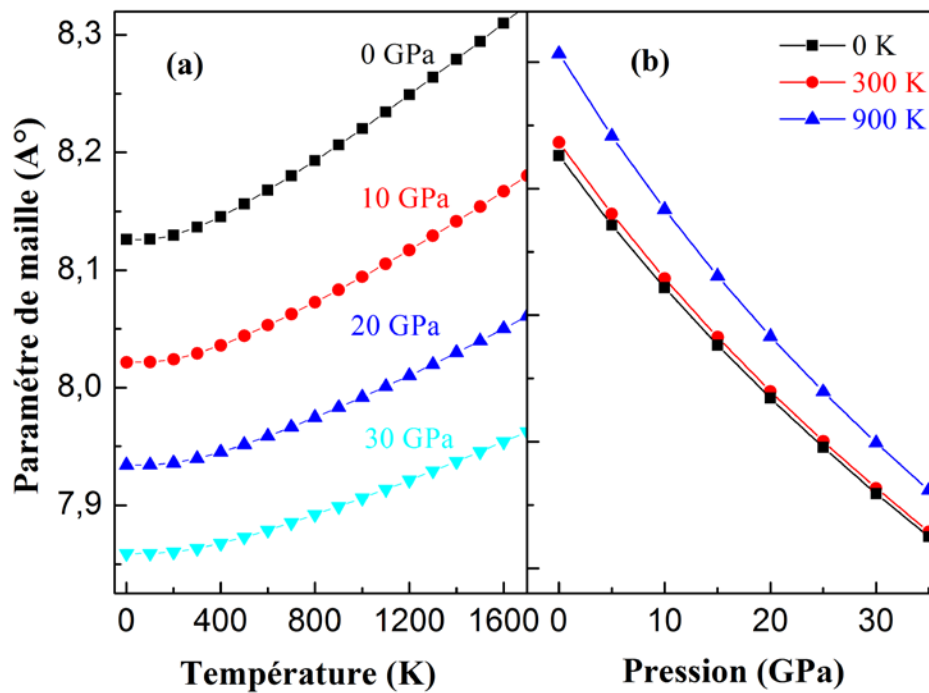


Figure 7.1: Effet de la température et de la pression sur le paramètre de maille pour $ZnAl_2O_4$

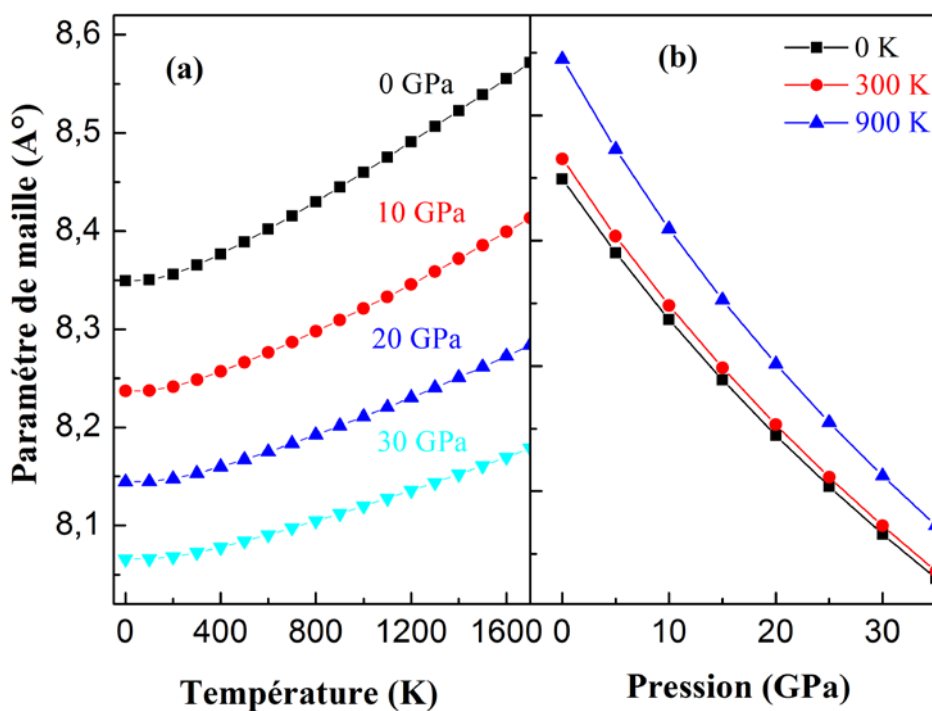


Figure 7.2: Effet de la température et de la pression sur le paramètre de maille pour $ZnGa_2O_4$

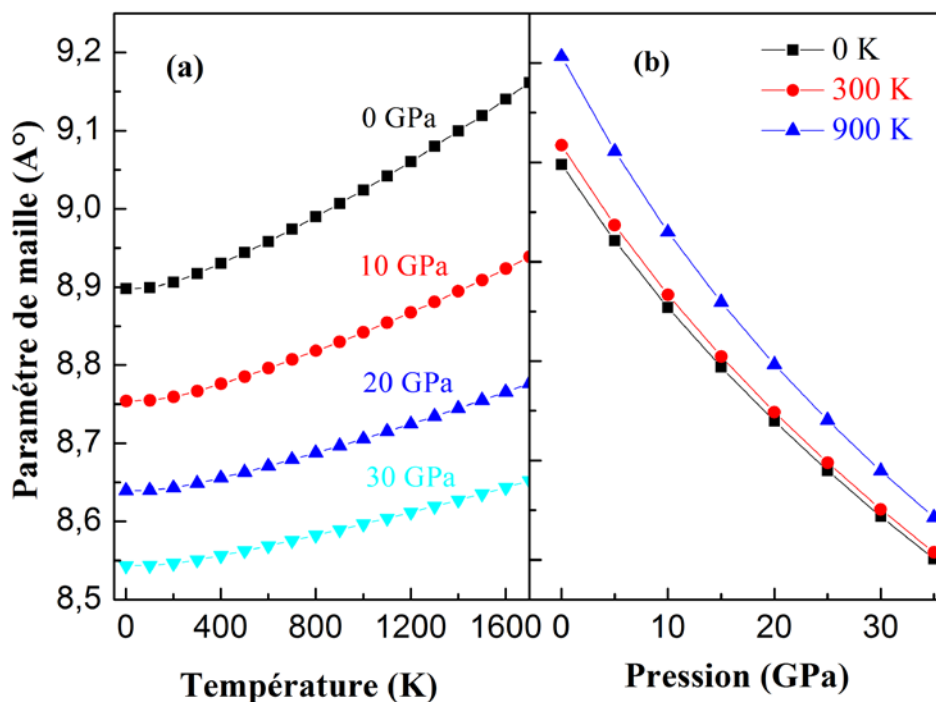


Figure 7.3: Effet de la température et de la pression sur le paramètre de maille pour $ZnIn_2O_4$

7.3.2 Module de compressibilité

Les figures 7.4(a), 7.5(a) et 7.6(a) montrent la variation du module de compressibilité B (qui nous informe sur la résistance d'un matériau à la contraction) en fonction de la température à différentes pressions (0, 10, 20 et 30 GPa) pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$, respectivement. Pour des températures inférieures à 100 K ($T \leq 100 K$), le module de compressibilité est presque constant pour les trois composées. Au delà de 200 K, le module de compressibilité décroît linéairement avec l'augmentation de la température. Dans les figures 7.4(b), 7.5(b) et 7.6(b), nous avons présenté la variation de B en fonction de la pression à la température ambiante (300 K). Le module de compressibilité augmente linéairement avec l'accroissement de la pression. A 300 K et à 0 GPa, le module de compressibilité est égale à 227 GPa, 212 GPa et 171 GPa pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$, respectivement.

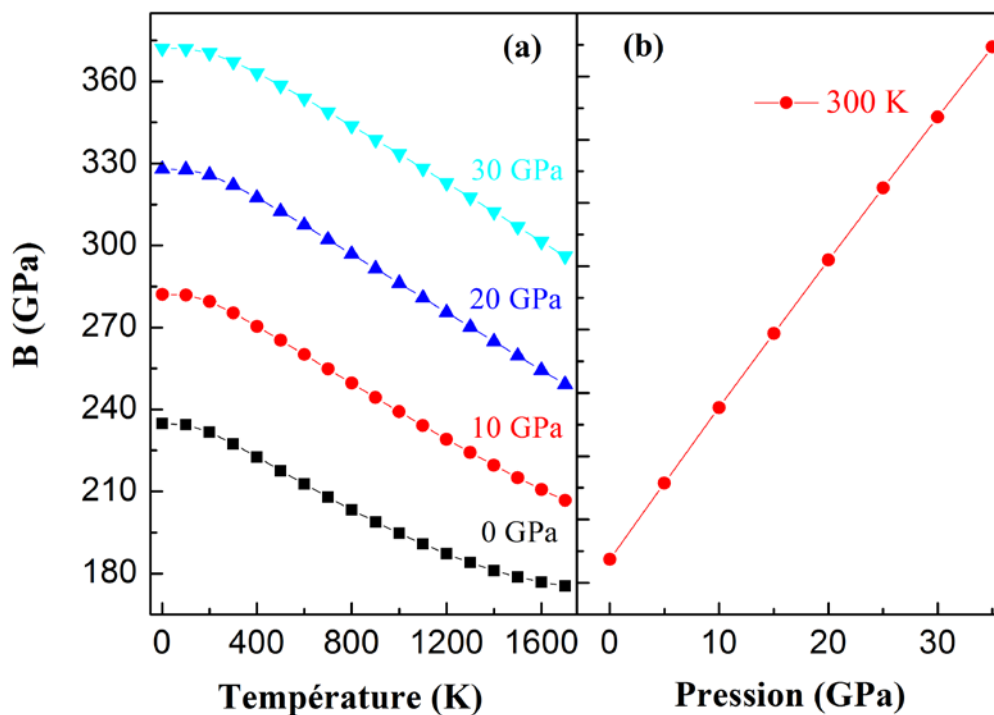


Figure 7.4: Effet de la température et de la pression sur le module de compressibilité B pour $ZnAl_2O_4$

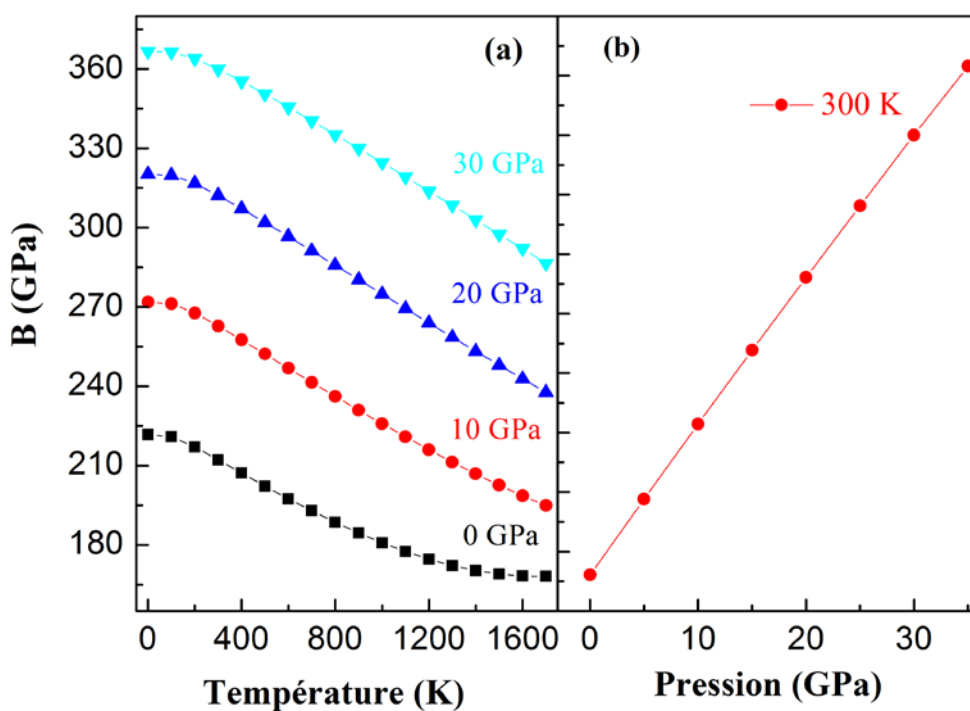


Figure 7.5: Effet de la température et de la pression sur le module de compression B pour $ZnGa_2O_4$

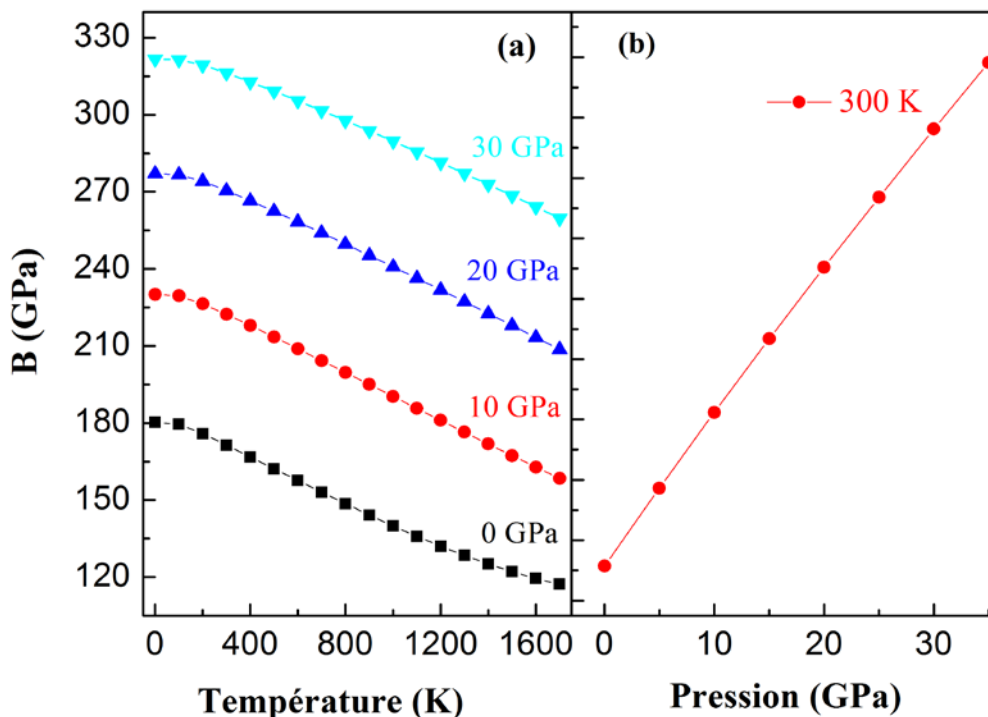


Figure 7.6: Effet de la température et de la pression sur le module de compressibilité B pour $ZnIn_2O_4$

7.3.3 Coefficient de dilatation thermique

La variation du coefficient de dilatation α , qui nous informe sur le degré de dilatation volumique d'un matériau [7], en fonction de la température à des pressions constantes (0, 10, 20 et 30 GPa) est représentée dans les figures 7.7, 7.8 et 7.9 pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$, respectivement. Ces figures montrent que les trois matériaux ont pratiquement un comportement identique pour le coefficient de dilatation thermique avec la température et la pression. On remarque une augmentation de la valeur de α quand la température augmente. A $P = 0$ GPa, l'augmentation de α est plus rapide que à 10, 20 et 30 GPa. Pour une température donnée, le coefficient de dilatation thermique décroît considérablement avec l'augmentation de la pression; l'augmentation de cette dernière affaiblit l'augmentation de α en fonction de la température comme le montrent clairement les figures déjà citées. A haute pression et haute température, le coefficient de dilatation thermique converge vers une valeur constante. De plus, il peut être remarqué facilement à partir des figures 7.7, 7.8 et 7.9 qu'à une pression donnée, α augmente très rapidement en fonction de la température jusqu'à $T = 400$ K. Au delà de 400 K ($T > 400$ K), le coefficient de dilatation thermique α s'approche graduellement à une augmentation linéaire avec l'accroissement de la température et le taux d'augmentation devient modéré, ce qui signifie que la dépendance en température pour α est faible à haute

température. A $T = 300$ K et $P = 0$ GPa, le coefficient de dilatation thermique est égal à $3.04 \times 10^5 \text{ K}^{-1}$, $3.77 \times 10^5 \text{ K}^{-1}$ et $4.03 \times 10^5 \text{ K}^{-1}$ pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$, respectivement. Le coefficient de dilatation thermique augmente dans le sens:

$ZnAl_2O_4 \rightarrow ZnGa_2O_4 \rightarrow ZnIn_2O_4$, le sens d'augmentation du volume des trois matériaux, i.e. α est proportionnel au volume.

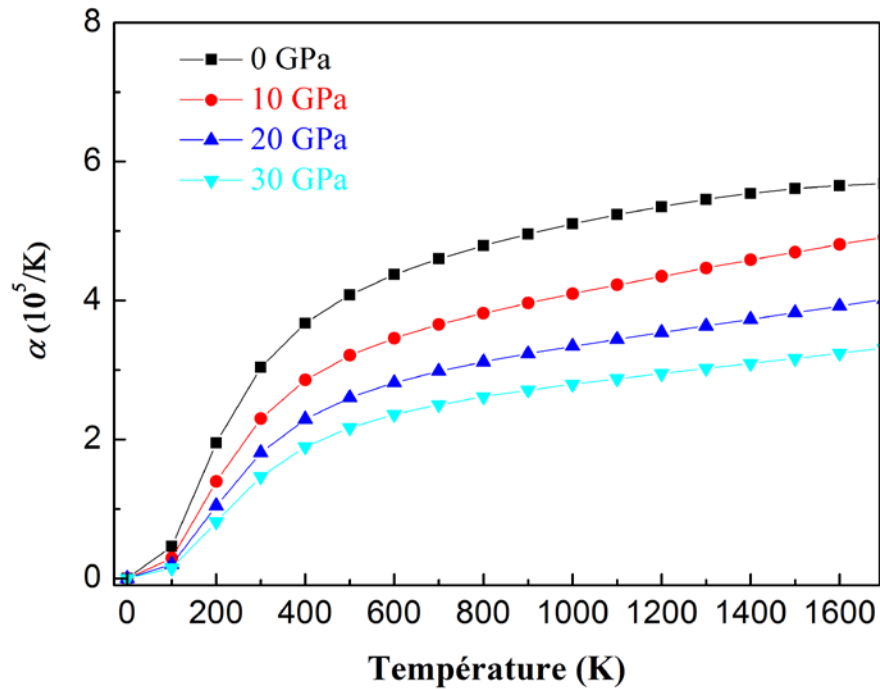


Figure 7.7: Variation du coefficient de dilatation thermique de $ZnAl_2O_4$ en fonction de la température à différentes pressions; 0, 10, 20 et 30 GPa.

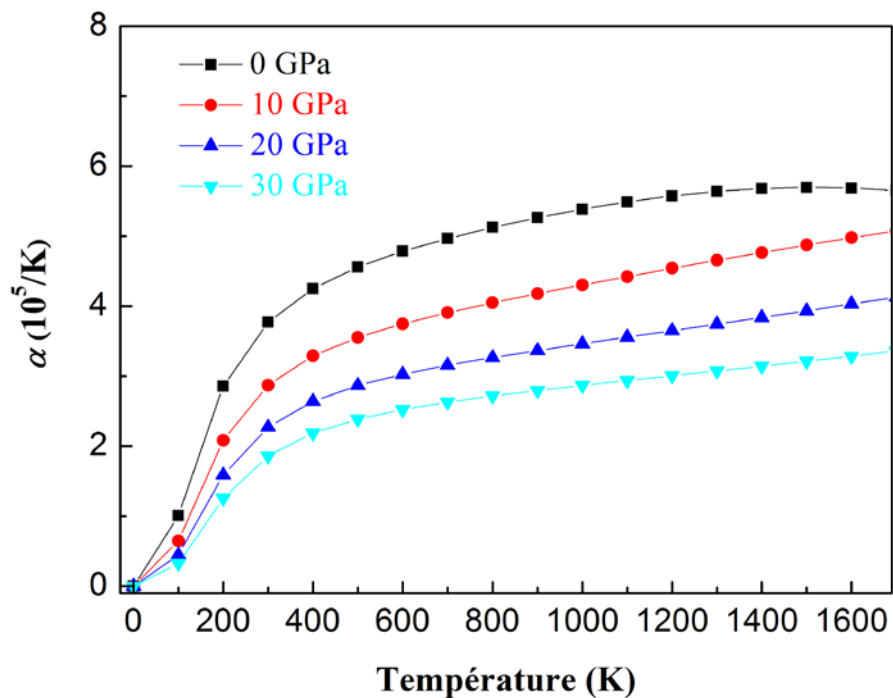


Figure 7.8: Variation du coefficient de dilatation thermique de $ZnGa_2O_4$ en fonction de la température à différentes pressions; 0, 10, 20 et 30 GPa.

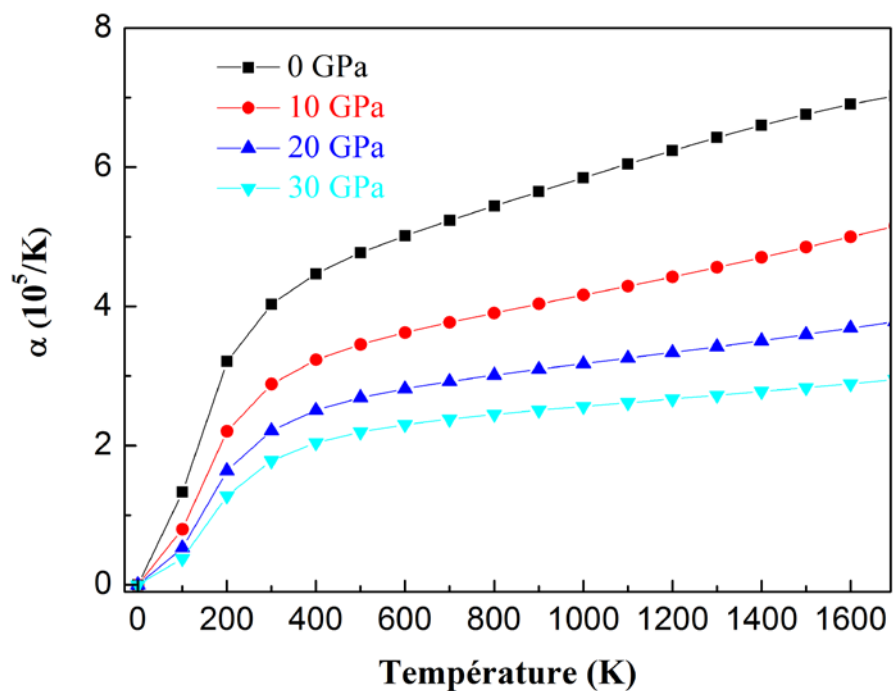


Figure 7.9: Variation du coefficient de dilatation thermique de $ZnIn_2O_4$ en fonction de la température à différentes pressions; 0, 10, 20 et 30 GPa.

7.3.4 La capacité calorifique

La capacité calorifique est définie comme l'énergie, ou le nombre de phonons, nécessaires pour changer la température de 1 K pour une mole d'un matériau. La capacité calorifique peut être exprimée soit à pression constante C_p , ou à volume constant C_v . Pour un solide, C_p et C_v se définissent comme les dérivées de son énergie interne U par rapport à la température, respectivement, à volume constant et à pression constante:

$$C_v = (\partial U / \partial T)_v \text{ et } C_p = (\partial U / \partial T)_p$$

7.3.4.1 La capacité calorifique à volume constant C_v

La variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température pour les pressions 0, 10, 20 et 30 GPa est représentée dans les figures 7.10, 7.11 et 7.12 pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$, respectivement. Ces figures montrent que les trois matériaux ont pratiquement un comportement identique pour la capacité calorifique C_v avec la température et la pression. Comme l'on peut observer sur les figures 7.10, 7.11 et 7.12, à basse température C_v augmente plus rapidement avec l'augmentation de la température; c'est la loi en T^3 de C_v trouvée expérimentalement pour les basses températures. En revanche, à haute température elle augmente lentement et converge vers la limite de Dulong-Petit ($C_v \approx 3nR = 347 \text{ J.mol}^{-1}K^{-1}$) (où n est le nombre d'atome par molécule, N_A le nombre d'Avogadro, et K_B la constante de Boltzmann)[8]; ce comportement est commun à tous les solides à haute température. Il est trouvé que pour $T < 1100K$, $T < 1000 K$ et $T < 900 K$ pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$, respectivement, C_v dépend de la température et de la pression. A haute température, l'effet de la pression sur la variation de C_v avec la température devient moins important et la valeur de C_v converge vers une valeur constante (limite de Dulong-Petit). A 300 K et 0 GPa, les valeurs obtenues de C_v sont égales à 235, 280 et 295 $J.mol^{-1}K^{-1}$ pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$, respectivement. Nous constatons que C_v augmente dans le sens $ZnAl_2O_4 \rightarrow ZnGa_2O_4 \rightarrow ZnIn_2O_4$ le sens d'augmentation du volume des trois matériaux, i.e. C_v est proportionnel au volume.

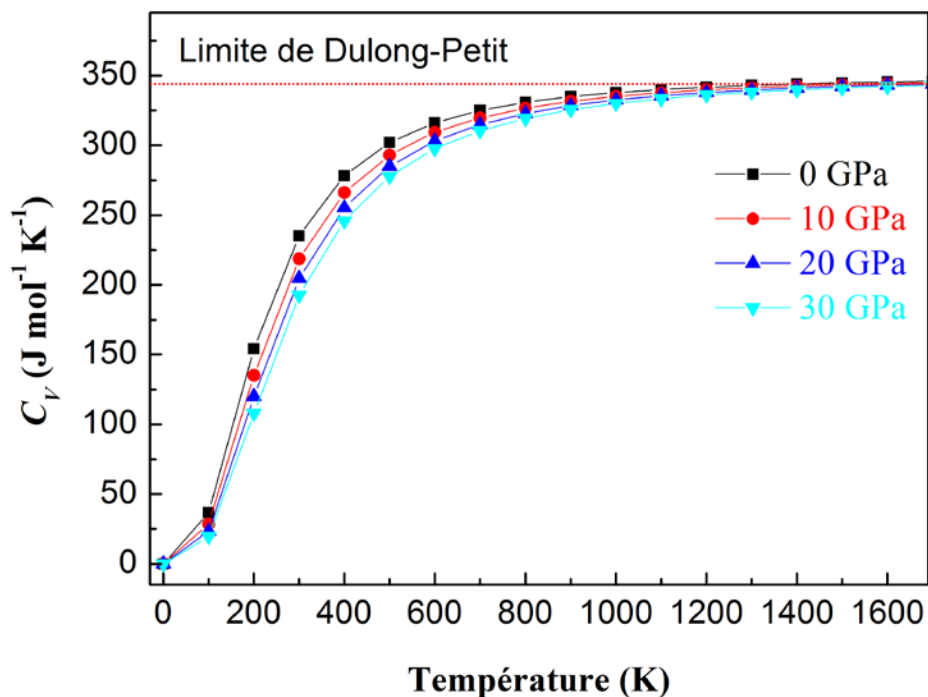


Figure 7.10: Variation de la capacité calorifique à volume constante (C_V) de ZnAl_2O_4 en fonction de la température à différentes pressions; 0, 10, 20 et 30 GPa.

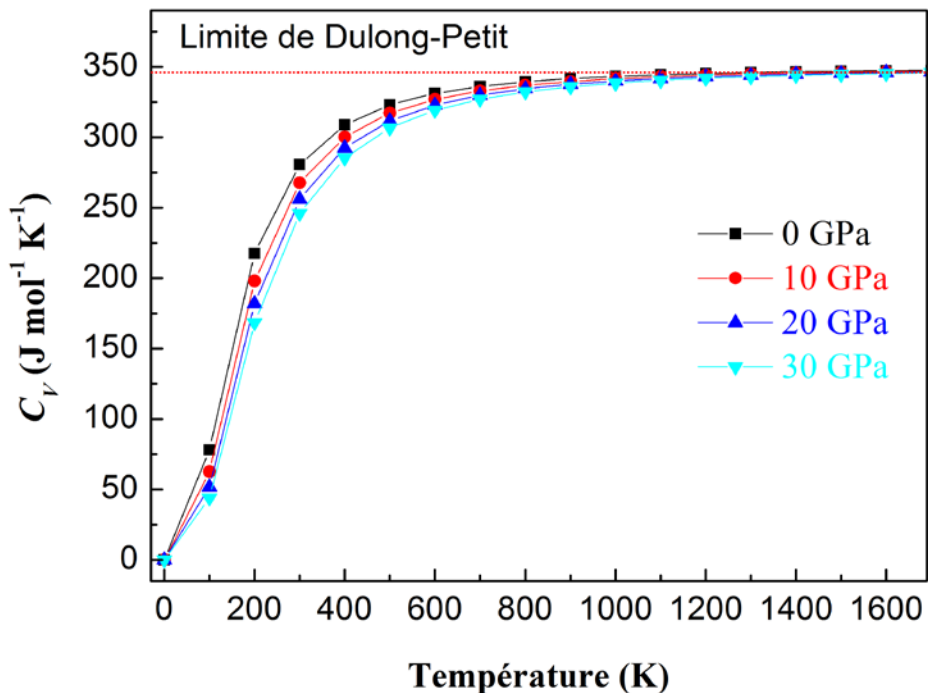


Figure 7.11: Variation de la capacité calorifique à volume constante (C_V) de ZnGa_2O_4 en fonction de la température à différentes pressions; 0, 10, 20 et 30 GPa.

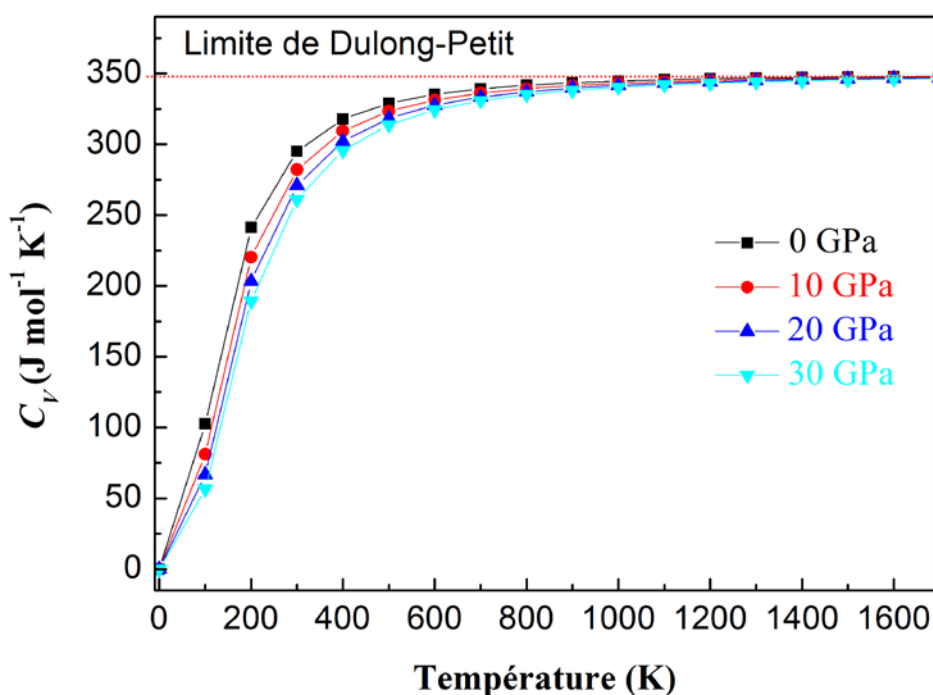


Figure 7.12 : Variation de la capacité calorifique à volume constante (C_V) de $ZnIn_2O_4$ en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20 et 30 GPa.

7.3.4.2 La capacité calorifique à pression constante C_P

La variation de la capacité calorifique à pression constante C_P en fonction de la température pour les pressions 0, 10, 20 et 30 GPa est représentée dans les figures 7.13, 7.14 et 7.15 pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$, respectivement. Ces figures montrent que les trois matériaux ont pratiquement un comportement identique concernant l'évolution de la capacité calorifique C_P en fonction de la température et la pression. Avec l'augmentation de la température, la variation de C_P à basse température est semblable à celle de C_V . Par contre, à haute température, le comportement de C_P sous température diffère de celui de C_V ; C_P augmente graduellement avec la température. À une température donnée (à haute température), C_P diminue quand la pression augmente contrairement à C_V qui converge vers une valeur constante. En particulier, à pression nulle, C_P augmente plus rapidement à haute température. A 300 K et 0 GPa, les valeurs obtenues de C_P sont égales à 240, 288 et 303 $J.mol^{-1}K^{-1}$ pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$, respectivement. Nous constatons l'augmentation de C_P dans le sens $ZnAl_2O_4 \rightarrow ZnGa_2O_4 \rightarrow ZnIn_2O_4$, le sens d'augmentation du volume des trois matériaux, i.e. C_P est proportionnel au volume.

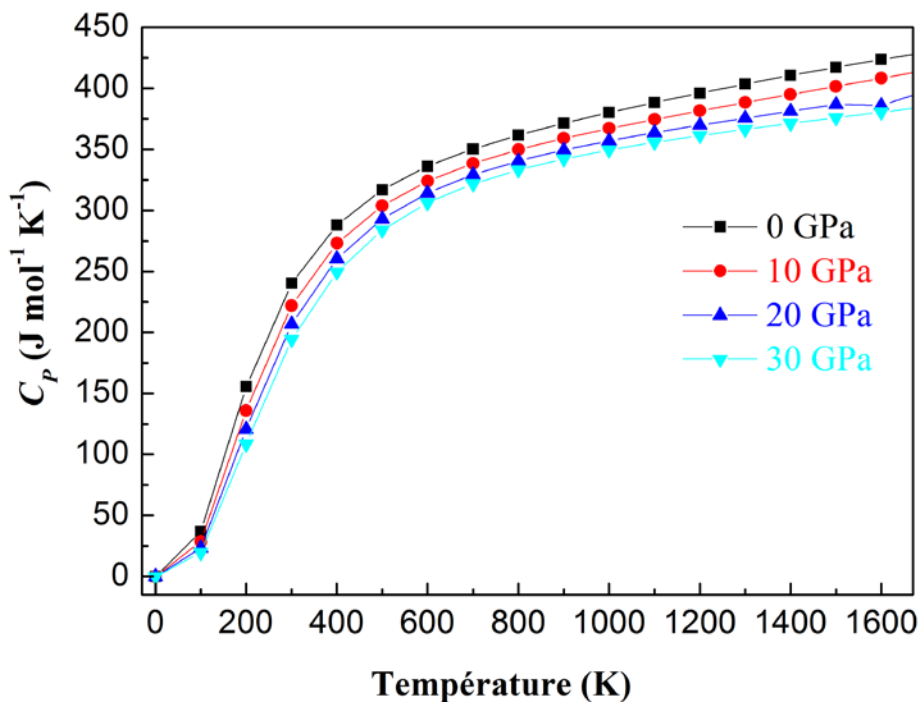


Figure 7.13: Variation de la capacité calorifique à pression constante (C_p) de $ZnAl_2O_4$ en fonction de la température à différentes pressions; 0, 10, 20 et 30 GPa.

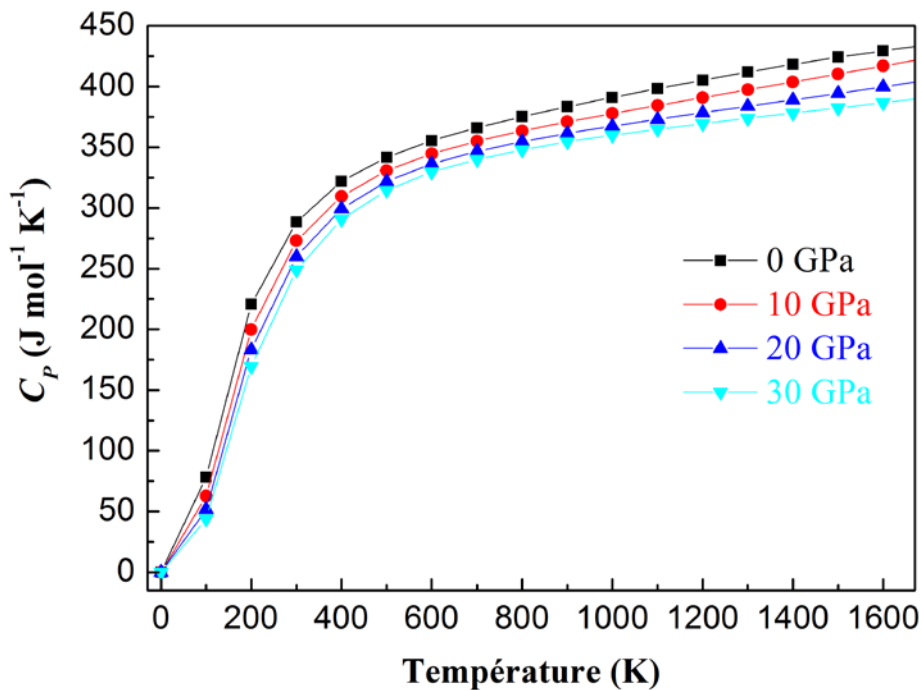


Figure 7.14: Variation de la capacité calorifique à pression constante (C_p) de $ZnGa_2O_4$ en fonction de la température à différentes pressions; 0, 10, 20 et 30 GPa.

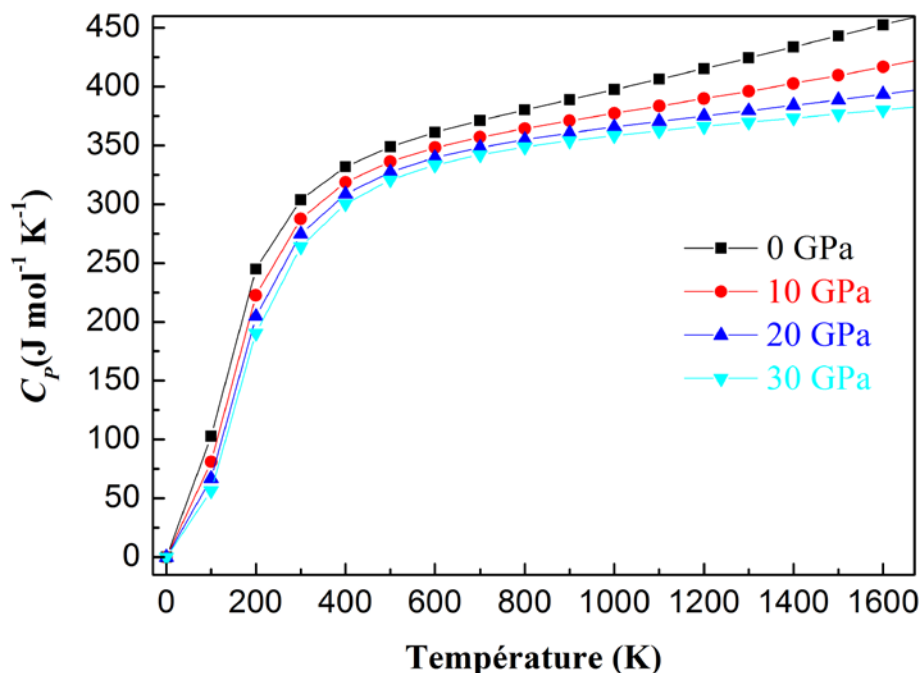


Figure 7.15: Variation de la capacité calorifique à pression constante (C_p) de $ZnIn_2O_4$ en fonction de la température à différentes pressions; 0, 10, 20 et 30 GPa.

7.3.5 Température de Debye

La dépendance de la température de Debye de la température et de la pression est montrée sur les Figures 7.16, 7.17 et 7.18. Il peut être vu que pour les différentes valeurs de pression, la température de Debye est presque constante entre 0 et 100 K et elle décroît linéairement avec la température quand $T > 200$ K. A 300 K et 0 GPa, nous avons trouvé les valeurs suivantes pour θ_D : 880 K, 642 K et 561 K pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$, respectivement. Les valeurs calculées pour θ_D à 0 K et 0 GPa sont égales à 888, 651 et 570 K pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$, respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues à partir des constantes élastiques (Tableau 6.2), la déviation est de l'ordre de 2.7 %, 7.9% et 1.4% pour $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$, respectivement. Il est bien connu que les matériaux durs présentent une température de Debye élevée. C'est bien le cas de $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ pour lesquels la température de Debye reste toujours élevée à haute température.

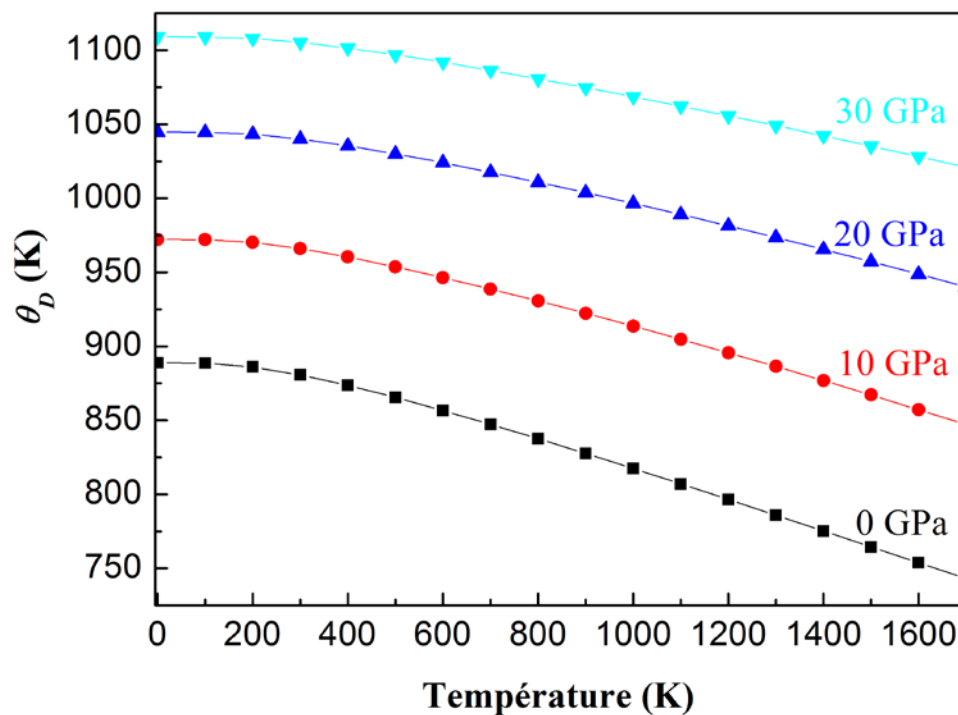


Figure 7.16: Variation de la température de Debye de $ZnAl_2O_4$ avec la température à différentes pressions; 0, 10, 20 et 30 GPa.

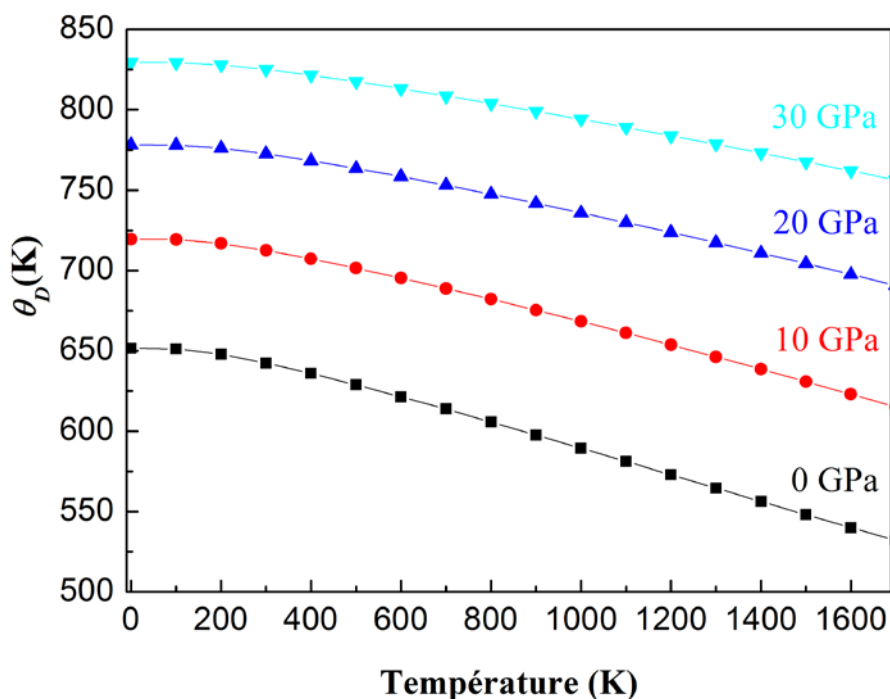


Figure 7.17: Variation de la température de Debye de $ZnGa_2O_4$ avec la température à différentes pressions; 0, 10, 20 et 30 GPa.

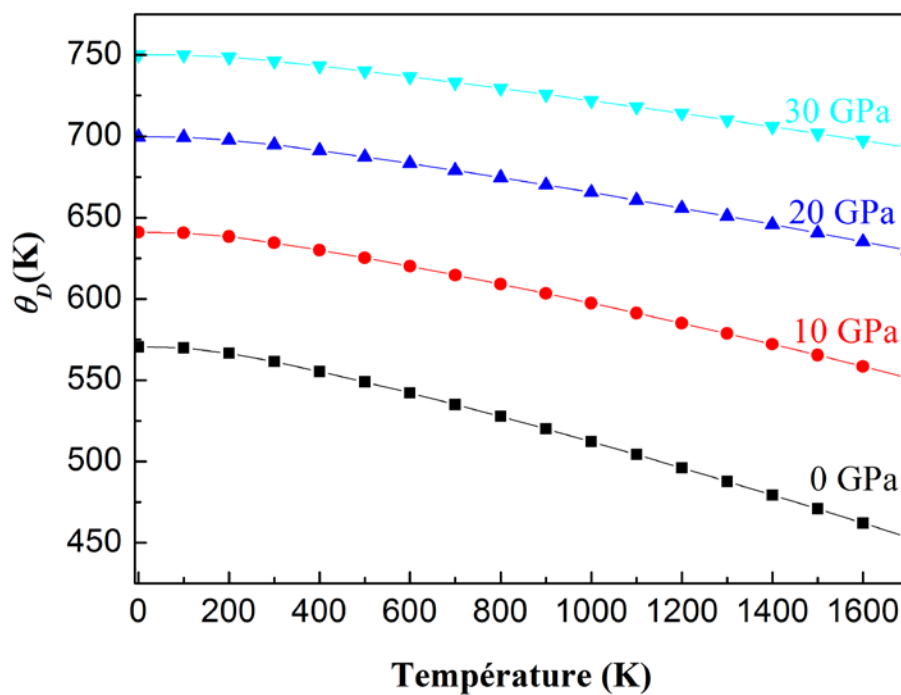


Figure 7.18: Variation de la température de Debye de $ZnIn_2O_4$ avec la température à différentes pressions; 0, 10, 20 et 30 GPa.

Bibliographies

- [1] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [2] M.A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Molec. Struct. Theochem.* 368 (1996) 245.
- [3] M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 144112.
- [4] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martín Pendas, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 595.
- [5] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B.* 63 (2001) 94107.
- [6] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [7] H.D. Goidsmid, *The Thermal Properties of solids*, Dover Publications, Ing. New York(1965).
- [8] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* 10 (1819) 395.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans la présente thèse, nous avons présenté une étude *ab-initio* des propriétés structurales, électroniques, optiques, élastiques et thermodynamiques des composés spinelles ZnX_2O_4 ($X = Al, Ga$ et In), par la méthode FP-(L)APW+lo dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code WIEN2K. Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC) pour calculer les propriétés structurales, thermodynamiques et élastiques. En plus de la LDA et la GGA-PBE, une autre version de la GGA; la GGA-EV a été utilisé pour le calcul des propriétés électroniques et optiques. Les propriétés thermodynamiques des spinelles étudiés ont été calculées dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique de Debye via le programme GIBBS.

Un sommaire de nos résultats et comme suit:

1. Propriétés structurales

- Nos résultats concernant les propriétés structurales (le paramètre du réseau a , le paramètre interne u , le module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B') de l'état d'équilibre sont en bon accord avec ceux calculés par d'autres méthodes *ab-initio* et les données expérimentales.
- On trouve dans nos calculs, les tendances usuelles, à savoir que la GGA surestime le paramètre de maille et sous-estime le module de compressibilité contrairement à la LDA qui sous-estime le paramètre de maille et surestime le module de compressibilité B .

2. Propriétés électroniques

- Nos calculs montrent que $ZnAl_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ ont des gaps directs et que $ZnGa_2O_4$ a un gap indirect. Les valeurs calculées des gaps de ces composés en utilisant la LDA et la GGA sont en accord avec ceux d'autres calculs *ab-initio* utilisant les mêmes fonctionnelles.
- L'utilisation de la GGA-EV a apporté une amélioration pour le calcul de gaps comparativement à la LDA et la GGA.
- Nous avons calculé les coefficients de pression linéaires et quadratiques des gaps les plus importants de ces matériaux.
- Le calcul de la densité d'état totale TDOS et partielle PDOS donne une explication détaillée de la contribution des différentes orbitales.

3. Propriétés optiques

- Les spectres de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ et de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$, de la réflectivité $R(\omega)$, de l'indice de réfraction $n(\omega)$, du coefficient d'extinction $K(\omega)$, de la fonction de la perte d'énergie d'électrons $L(\omega)$ et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ sont calculés dans une plage d'énergie allant de 0 eV jusqu'à 30 eV.
- Les résultats de l'effet de la pression sur l'indice de réfraction statique $n(0)$ et la partie réelle de la fonction diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ montrent que ces derniers décroissent avec la pression pour les trois matériaux.
- Les origines des transitions électroniques donnant les pics des spectres optiques dans l'intervalle d'énergie 0-8 eV sont déterminés.

4. Propriétés élastiques

- Les valeurs élevées de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} , montrent que les trois composés sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement.
- Nous avons trouvé que le C_{11} est la constante la plus grande pour les trois composés, donc, les directions $\langle 100 \rangle$ sont les directions les plus denses, cela indique que les déformations suivant les axes $\langle 100 \rangle$ sont les plus difficiles.
- D'après les valeurs du coefficient d'anisotropie élastique A (ZnAl_2O_4 ($A=1.01$), ZnGa_2O_4 ($A=0.92$) et ZnIn_2O_4 ($A=1.01$)), nous pouvons observer que les valeurs du A de ces composés sont proche de 1, ce qui signifie que ces composés ne sont pas caractérisés par une profonde anisotropie élastique.
- Nous avons trouvé que les trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} obéissent aux conditions de stabilité de Born et Huang, donc nos composés sont mécaniquement stable.
- Selon le critère empirique de Pugh, les valeurs calculées de B/G suggèrent que ZnAl_2O_4 et ZnIn_2O_4 peuvent être classés comme des matériaux fragiles, par contre, ZnGa_2O_4 doit être classé comme matériau ductile.
- A partir de l'étude de l'effet de la pression sur les propriétés élastiques, nous avons trouvé que ces derniers augmentent linéairement avec la pression.

- A partir des constantes élastiques de la phase monocristalline nous avons calculé le module de Young (E), le module de cisaillement (G), le coefficient de Poisson (ν) et la température de Debye θ_D de $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ et $ZnIn_2O_4$ pour la phase polycristalline en utilisant l'approximation de Voigt-Reuss-Hill.
- Les vitesses de propagation des ondes sonores dans les directions cristallographiques [100], [110] et [111] ont été estimées à partir des constantes élastiques C_{ij} .

5. Propriétés thermodynamiques

- Le paramètre de maille augmente avec l'augmentation de la température. Le module de compressibilité B est constant à basse température et décroît linéairement avec la température quand $T > 200$ K, ce qui signifie que la relation $B \propto 1/V$ est toujours vérifiée.
- C_V augmente rapidement avec la température jusqu'à 400 K pour les trois composés, et elle s'approche d'une valeur constante (la limite dite Dulong-Petit) au-dessus de 1100 K pour $ZnAl_2O_4$, 1000K pour $ZnGa_2O_4$ et 900K pour $ZnIn_2O_4$.
- C_P augmente rapidement avec la température jusqu'à 400 K et puis elle continue à augmenter graduellement aux hautes températures.
- Le coefficient de dilatation thermique α augmente rapidement avec la température T pour des températures inférieure à 400K, ensuite l'augmentation se rapproche graduellement d'une augmentation linéaire avec l'accroissement de la température. Le taux d'augmentation de α avec la température diminue avec l'augmentation de la pression.
- D'après nos résultats, on peut remarquer que pour les différentes valeurs de pression, la température de Debye est presque constante entre 0 et 100 K et elle décroît linéairement avec la température T quand T est supérieur à 200 K. A $P=0$ GPa et $T=0$ K, les valeurs calculées de la température de Debye calculées en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye sont en bon accord avec celles obtenues à partir des constantes élastiques.



Structural, electronic and optical properties of spinel oxides ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4

F. Zerarga^a, A. Bouhemadou^{a,b,*}, R. Khenata^{b,c}, S. Bin-Omran^b

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

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

^cLaboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique (LPQ3M), Département de Technologie, Université de Mascara, 29000 Mascara, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 February 2011

Received in revised form

6 June 2011

Accepted 13 June 2011

Available online 21 June 2011

Keywords:

Spinel oxides

FP-(L)APW+lo

GGA-EV

Electronic structures

Optical constants

Pressure effect

ABSTRACT

We report the systematic trends for structural, band structure, total density of states, dielectric function, reflectivity, refractive index and loss function for the family of spinel oxides ZnB_2O_4 depending on the type of B element (B are Al, Ga and In). The full-potential augmented plane wave plus local orbitals method based on the density functional theory is used within the generalized gradient approximation (GGA). Moreover, the alternative form of GGA proposed by Engel and Vosko (GGA-EV) is also used in the band structure calculations. The optimized zero pressure geometrical parameters: the unit cell length a , the internal coordinate u , the bulk modulus B and the pressure derivative of the bulk modulus B' are in agreement with the available experimental data. Results obtained for the band structure using GGA-EV show a significant improvement over other theoretical works and are closer to the experimental data. Calculations of optical spectra have been performed for the energy range 0–35 eV. The peaks and structures in the optical spectra are assigned to interband transitions. Pressure dependence of the band gaps, static dielectric constant and static refractive index are also investigated.

© 2011 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

1. Introduction

Spinel oxides with the general formula AB_2O_4 form an important range of ceramic compounds with great interesting electrical, mechanical, magnetic and optical properties [1,2], thus suitable for various technological applications, such as superconductors [3,4], magnetic cores [5,6] and high-frequency devices [2]. Zinc aluminate (ZnAl_2O_4), zinc gallate (ZnGa_2O_4) and zinc indate (ZnIn_2O_4) belong to this fascinating materials family. These compounds are wide-band-gap semiconductors, which offer attractive photo-electronic and optical applications. They are highly reflective for wave lengths in the ultraviolet region, which make them candidate materials for reflective optical coating in aerospace applications [7]. Zinc gallate is proposed as phosphor material [8] and ultraviolet-transport electro conductive-oxide [9]. Additionally, they are characterized by their robust properties: high melting temperature, high strength, and high resistance to chemical attack [10].

Several experimental and theoretical studies have been applied to determine some properties of zinc spinel oxides, like: the cation distribution [11–13], crystalline structure [14–16], mechanical and magnetic properties [17–21], electronic structure [16,22,23], luminescence, optical and phonon spectra [16,24–29], and elastic properties [30]. An examination of these published data suggested that much work has been done on ZnAl_2O_4 and ZnGa_2O_4 compounds; i.e. compounds with Al and Ga as B element in the ZnB_2O_4 -series. However, individual properties vary from phase to phase depending on the B element. It is worthwhile to investigate the effects of the replacement of Al by Ga and then by In on the physical properties of ZnB_2O_4 spinels. Apart from the lattice constant, experimental information on ZnIn_2O_4 is scarce. Neither experimental nor theoretical details regarding the electronic structure and optical constants are available. Here, we present our theoretical results for ZnIn_2O_4 , including the structural, electronic and optical properties as obtained with the full-potential augmented plane wave plus local orbitals method. A second objective of the present work is to study the trends for structural, electronic and optical properties of the ZnB_2O_4 spinel oxides depending on the type of B element (B are Al, Ga and In).

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

E-mail addresses: a_bouhemadou@yahoo.fr, abouhemadou.v@ksu.edu.sa (A. Bouhemadou).

study. The most relevant results obtained for the structural, electronic and optical properties of ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 compounds are presented and discussed in Section 3. Finally, in Section 4 we summarize the main conclusions of our work.

2. Computational methods

The first-principles calculations are performed by using the scalar relativistic version of the full-potential (linearized) augmented plane wave plus local orbitals method (FP-(L)APW+lo) [31–33], based on the density functional theory [34], as implemented in the WIEN2K package [35]. The exchange–correlation potential for structural properties was calculated by the generalized gradient approximation (GGA) based on Perdew et al. [36], while for electronic properties in addition to that, the Engel–Vosko scheme (GGA-EV) [37] was applied. In the FP-(L)APW+lo method, the unit cell is divided into non-overlapping spheres centered at atomic sites (muffin-tin spheres) of radius R_{MT} and an interstitial region. In the atomic spheres, the Kohn–Sham wave functions are expanded in a linear combination of radial functions time spherical harmonics, and in the remaining space of the unit cell a plane wave basis set is chosen. The basis set inside each atomic sphere is split into core and valence subsets. The core states are treated within the spherical part of the potential only and are assumed to have a spherically symmetric charge density totally confined inside the atomic spheres. The valence part is treated within a potential expanded into spherical harmonics. The valence wave functions inside the spheres are expanded up to $l_{\text{max}} = 10$. The Zn ($3d^{10}4s^2$), Al ($3s^23p^1$), Ga ($3d^{10}4s^24p^1$), In ($4p^64d^{10}5s^25p^1$) and O ($2s^22p^4$) states are treated as valence electrons. The R_{MT} are taken to be 2.4, 2.2, 2.2, 2.4 and 1.2 atomic units (a.u.) for Zn, Al, Ga, In, and O respectively. A plane wave cut-off $K_{\text{max}} = 4 \text{ a.u.}^{-1}$ is chosen for the expansion of the wave functions in the interstitial region. The k integrations over the Brillouin zone (BZ) are performed up to a $6 \times 6 \times 6$ Monkhorst-Pack grid (16 k -points in the irreducible Brillouin zone (IBZ)) [38]. The self-consistent calculations are considered to be converged when the total energy of the system is stable within 10^{-5} Ry. Both the plane wave cut-off and the number of k -points were varied to ensure total energy convergence. The cut-off energy, which defines the separation of valence and core states, was chosen as -6 Ry.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

Cubic spinels with the chemical formula AB_2X_4 have a closed-packed face-centered-cubic structure, with space group $Fd-3m$ (#227), and its unit cell contains eight AB_2X_4 unit formulas. The 32 anions (X^{-2} anions) occupy the 32e site. The cations occupy either the tetrahedral 8a site (A^{+2} cations) or the octahedral 16d (B^{+3} cations). There is only one internal parameter u , which specifies the position of the anions along the $\langle 111 \rangle$ direction. The description of the atomic positions in spinels depends 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, $u_{\text{ideal}} = 0.25$ or 0.375 for origins at $-3m$ or $-43m$ symmetry, respectively [39]. The 32 X atoms are positioned at the (u, u, u) positions, the 8 A atoms at $(0.125, 0.125, 0.125)$ and the 16 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 the $-3m$ point symmetry. The unit cell of the cubic spinel ZnAl_2O_4 is depicted in Fig. 1.

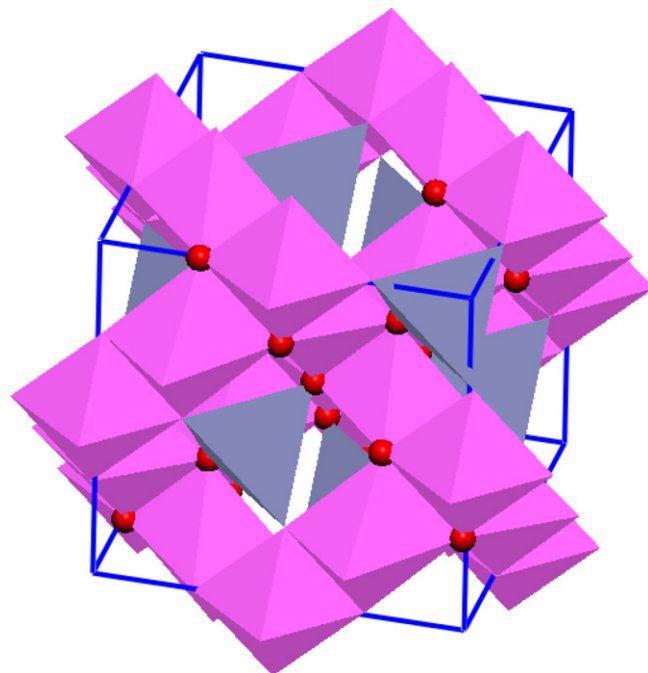


Fig. 1. A schematic representation of the spinel structure of ZnAl_2O_4 . Oxygen atoms (red spheres) occupy the corners of the octahedral and tetrahedral; Zn and Al are at the centres of the tetrahedral and octahedral, respectively. Unit cell of the cubic spinel ZnAl_2O_4 (for interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

We have performed a full optimization of all the free parameters of the space group; the unit cell volume and the coordinate of the oxygen atom, u . More specifically, we first searched for a minimum of the total energy with respect to the volume. Keeping the latter constant, we then searched for a minimum of the total energy by varying u . The whole process was then iterated until the total energy was minimized with respect to the two parameters simultaneously. The total energies versus lattice parameters are fitted to the Murnaghan's equation of state (EOS) [40] to determine the ground state properties such as the equilibrium lattice constant a_0 , the bulk modulus B_0 and the bulk modulus pressure derivative B' . The calculated structural parameters (a_0 , B_0 and B') of ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 at zero pressure are summarized in Table 1. A detailed comparison is made with the available experimental data and the previous calculations. There is a reasonable agreement between our results and the available theoretical and experimental data: the predicted a_0 differ from the experimental values by not more than 3%, which is typical for the methods employing GGA.

As it can be seen from the data, the a_0 values of the series ZnB_2O_4 phases increase in the following sequence: $a_0(\text{ZnAl}_2\text{O}_4) < a_0(\text{ZnGa}_2\text{O}_4) < a_0(\text{ZnIn}_2\text{O}_4)$. This result can be easily explained by considering the covalent radius of Al^{+3} , Ga^{+3} and In^{+3} : $R(\text{Al}^{+3}) = 1.18 \text{ \AA}$, $R(\text{Ga}^{+3}) = 1.26 \text{ \AA}$ and $R(\text{In}^{+3}) = 1.44 \text{ \AA}$. Meanwhile, the B_0 values decrease in the following sequence: $B_0(\text{ZnAl}_2\text{O}_4) > B_0(\text{ZnGa}_2\text{O}_4) > B_0(\text{ZnIn}_2\text{O}_4)$, i.e. in inverse sequence to a_0 – in agreement with the well-known relationship between B_0 and the lattice constants: $B_0 \propto V_0^{-1}$, where V_0 is the primitive cell volume. The internal parameter u decreases in going from ZnAl_2O_4 to ZnGa_2O_4 to ZnIn_2O_4 . These trends have been demonstrated also for other spinel oxides [45–48] and are essentially due to the size differences between the trivalent cations In^{+3} , Ga^{+3} and Al^{+3} .

It is well known that the LDA and the GGA usually underestimate the energy gap [49–51]. This is mainly due to the fact that they have simple forms that are not sufficiently flexible for

Table 1
Calculated lattice constant a_0 , internal structure parameters u , bulk modulus, B_0 and its pressure derivative B' and the interatomic distances d_{X-O} in (Å) of $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ and $ZnIn_2O_4$ compounds compared with experimental data and previous theoretical calculations.

	$ZnAl_2O_4$			$ZnGa_2O_4$			$ZnIn_2O_4$		
	Present	Exp	Others	Present	Exp	Others	Present	Exp	Others
a_0	8.321	8.0911 ^a 8.086 ^c	8.020 ^b 8.073 ^d 8.21 ^e 8.835 ^f 7.91 ^g 7.99 ^h 8.0215 ^k 8.018 ^l	8.603	8.341 ^a 8.33 ^c	8.289 ^b 8.311 ^d 8.38 ^e 7.977 ^f 8.174 ^g 8.4063 ⁱ 8.2657 ^k 8.261 ^l	9.092	– 9.076 ⁱ	8.868 ^d 8.8424 ^k 8.837 ^l
u	0.2651	0.2654 ^a	0.2638 ^b 0.3886 ^c 0.3895 ^d 0.261 ^e 0.2675 ^f 0.389 ^h 0.2651 ⁱ 0.2632 ^k	0.2614	0.2599 ^a 0.3867 ^c	0.2608 ^b 0.3863 ^d 0.26 ^e 0.2673 ^f 0.2614 ⁱ 0.2612 ^k	0.2555	–	0.3803 ^d 0.2555 ⁱ 0.2557 ^k
B_0	236.77	201.7 ^a	219.65 ^b 183 ⁱ 260 ^j 218 ^h 206.91 ^f 273 ^e 262 ^g 219 ^k	227.23	233 ^a	218.93 ^b 207.52 ^f 237 ^e 243 ^g 156 ⁱ 205 ^k	148.70	–	123 ⁱ 163 ^k
B'	5.129	7.62 ^a	4.02 ^b 5.52 ^j 3.4 ^e 4.43 ^g 4.3 ^k	6.837	8.3 ^a	4.35 ^b 2.71 ^g 3.5 ^e 4.5	5.388	–	5.0 ^k
d_{Zn-O}	2.019			2.032			2.055		
d_{B-O}	1.963			2.057			2.224		

^a Ref. [15].

^b Ref. [16].

^c Ref. [41].

^d Ref. [11].

^e Ref. [18].

^f Ref. [42].

^g Ref. [23].

^h Ref. [19].

ⁱ Ref. [30].

^j Ref. [22].

^k Ref. [43].

^l Ref. [44].

accurately reproducing both exchange-correlation energy and its corresponding potential. A rigorous approach for calculating band structures or quasiparticle energies is provided by the so-called GW approximation (GWA). This approximation has successfully cured the LDA and GGA problems and has produced band structures with a rather high accuracy. Band gaps calculated by GWA are observed to be much closer to the experimental values than are DFT band gaps. Unfortunately, this method is not yet implemented in WIEN2K code which used in the present study. Engel and Vosko, by considering the shortcoming of the common GGA constructed a new functional form of the GGA which has been designed to give a better exchange-correlation potential at the expense of less agreement as regards the exchange-correlation energy. This approach, which is called the GGA-EV [37], yields a better band splitting and some other properties which mainly depend on the accuracy of the exchange-correlation potential. On the other hand, in this method, the quantities which depend on an accurate description of the exchange-correlation energy such as equilibrium volumes and the bulk modulus are in poor agreement with experiment. Fig. 2 shows the calculated band structures along the high symmetry directions at the equilibrium lattice parameters for $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ and $ZnIn_2O_4$ within GGA-EV. The calculated band

structure profiles using the GGA and the GGA-EV for $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ and $ZnIn_2O_4$ were similar except for the value of their band gaps which are higher within GGA-EV. Both the top of the valence band and the bottom of the conduction band are found to be at Γ point for $ZnAl_2O_4$ and $ZnIn_2O_4$, whereas for $ZnGa_2O_4$, the top of the valence band occurs at K point. Accordingly, the spinel oxides $ZnAl_2O_4$ and $ZnIn_2O_4$ are predicted to be direct gap materials, whereas the $ZnGa_2O_4$ is predicted to be an indirect gap semiconductor. The computed band gaps values for the three studied compounds are given in Table 2 along with experimental data [29] and other theoretical results [16,22,23,43]. In view of Table 2, it is clear that the values of the calculated band gaps within the GGA-EV show a significant improvement over the GGA-PBE ones. Our calculations using GGA-EV predict that $ZnAl_2O_4$ and $ZnIn_2O_4$ have a direct band gaps, $\Gamma-\Gamma$, of 4.443 eV and 1.817 eV, respectively, while $ZnGa_2O_4$ has an indirect band gap, $K-\Gamma$, of 2.686 eV. These computed results are in reasonable agreement with other theoretical findings [16,22,23,43]. Tight-binding calculations, performed by Sampath and co-workers [23], yielded a direct band gap of 4.11 eV for $ZnAl_2O_4$ and 2.79 eV for $ZnGa_2O_4$. Using the projector augmented wave (PAW) method, López and Romero [16] obtained a direct band gap $\Gamma-\Gamma = 4.443$ eV for $ZnAl_2O_4$ and an indirect band

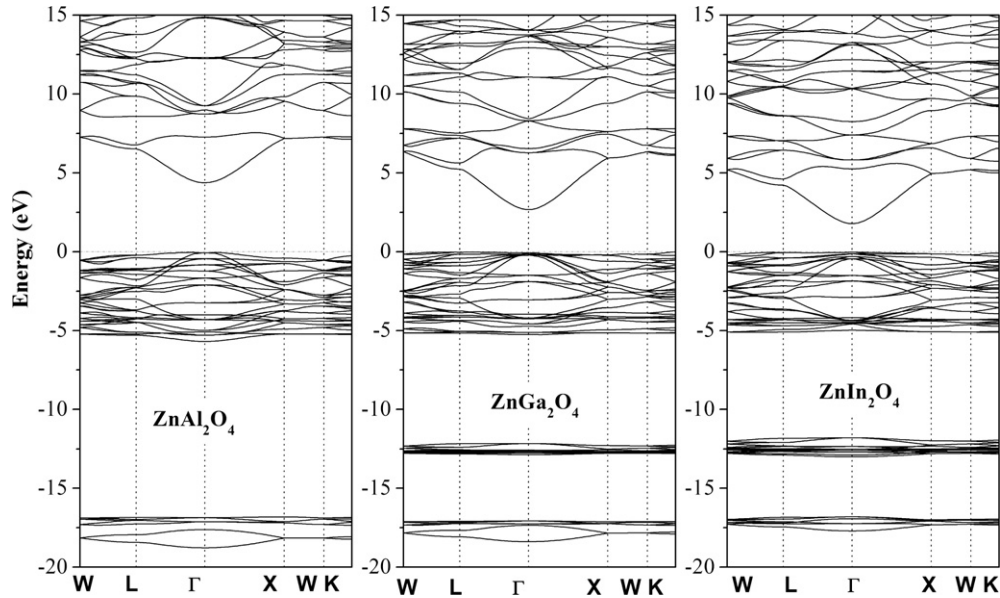


Fig. 2. Calculated band structure of ZnAl₂O₄ (a), ZnGa₂O₄ (b) and ZnIn₂O₄ (c).

gap K–Γ = 2.79 eV for ZnGa₂O₄. Recently, Karazhanov and Ravindran [43], using first-principles pseudo-potential method within the LDA+U, obtained a direct band gap Γ–Γ = 4.53 eV for ZnAl₂O₄, an indirect band gap = 3.09 eV for ZnGa₂O₄ and a direct band gap Γ–Γ = 1.42 eV for ZnIn₂O₄. It is worthy to note here that our results in agreement with all the other theoretically obtained values show

a lowering of the band gap in the following sequence: $E_g(\text{ZnAl}_2\text{O}_4) > E_g(\text{ZnGa}_2\text{O}_4) > E_g(\text{ZnIn}_2\text{O}_4)$, i.e. the band gap decreases in ZnB₂O₄ when B moves down the group (B = Al, Ga, In). This trend is in discrepancy with the measured gaps values, which yielded $E_g(\text{ZnAl}_2\text{O}_4) < E_g(\text{ZnGa}_2\text{O}_4)$. Sampath and co-workers [23], Lopez and Romeo [16] and Karazhanov and Ravindran [43]

Table 2

Calculated first- and second-order pressure coefficients of some indirect (K–Γ, L–Γ) and direct (Γ–Γ, L–L, X–X, K–K, W–W) band gaps for ZnAl₂O₄, ZnGa₂O₄ and ZnIn₂O₄. $E_g(p) = E_g(0) + \alpha P + (\beta/2) P^2$, $E_g(0)$ in eV, α in 10^{-2} eV (GPa)⁻¹, β in 10^{-4} eV (GPa)⁻². UVBW is the upper valence bandwidth in eV. E_g^{opt} is the measured optical band gap in eV.

	K–Γ	L–Γ	Γ–Γ	L–L	X–X	K–K	W–W	UVBW
ZnAl₂O₄								
Present								
$E_g(0)$ (GGA)	6.389	5.759	3.494	5.928	6.785	6.576	7.008	6.039
$E_g(0)$ (GGA-EV)	7.197	6.584	4.443	6.736	7.579	7.386	7.798	5.622
Expt.			3.8–3.90 ^a					
Others	7.02 ^b	6.38 ^b	4.28 ^b	6.70 ^b	7.62 ^b	7.52 ^b	–	7.16 ^b
	7.12 ^c	6.38 ^c	4.11 ^c	6.77 ^c	7.94 ^c	7.64 ^c	–	7.59 ^c
			4.24 ^d					
			3.99, ^e 4.53 ^f					
B	1.63	1.55	1.97	3.15	3.29	3.36	3.19	3.52
C	1.31	1.51	1.01	–2.81	–2.09	–3.25	–2.30	–3.91
ZnGa₂O₄								
Present								
$E_g(0)$ (GGA)	1.962	1.989	2.128	4.755	5.637	5.723	6.137	5.682
$E_g(0)$ (GGA-EV)	2.686	2.711	2.740	5.273	6.148	6.121	6.490	5.244
Other	2.78 ^d		2.79 ^c					
	2.73, ^e 3.09 ^f							
Expt.			4.1–4.3 ^a					
B	3.14	3.15	3.52	3.90	3.38	4.16	4.17	1.89
C	–2.39	–2.37	–2.36	–3.30	–1.31	–3.11	–2.11	–0.74
ZnIn₂O₄								
Present								
$E_g(0)$ (GGA)	1.081	1.052	1.009	3.687	4.565	4.575	4.915	5.315
$E_g(0)$ (GGA-EV)	1.878	1.850	1.817	4.282	5.091	5.087	5.400	5.076
Other			1.93, ^e 1.42 ^f					
B	5.18	4.53	–0.45	4.05	4.93	0.34	4.93	1.30
C	–4.79	–3.95	20.30	–2.89	–3.80	20.40	–3.88	0.41

^a [29].

^b [22].

^c [23].

^d [16].

^e [43] (calculated within the LDA).

^f [43] (calculated within the LDA+U).

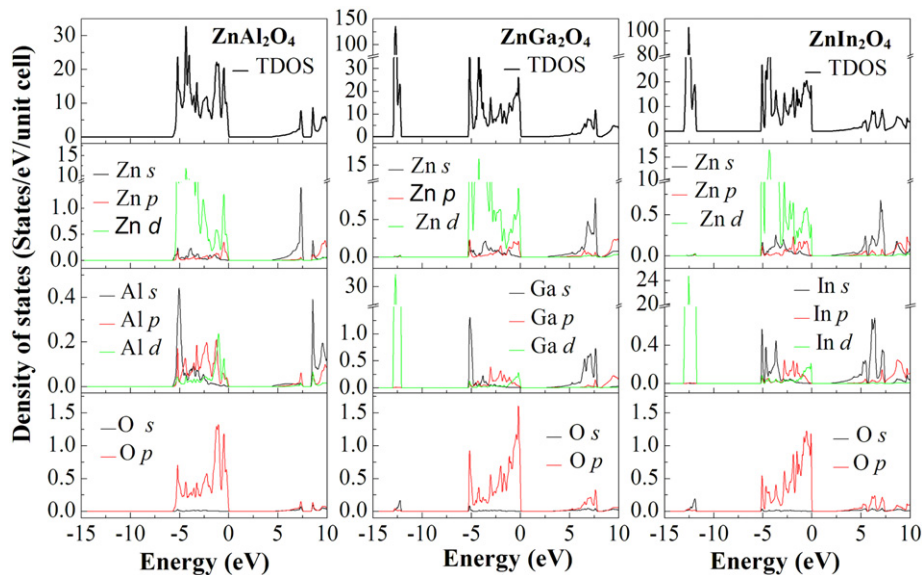


Fig. 3. Total and partial densities of states for ZnAl_2O_4 (a), ZnGa_2O_4 (b) and ZnIn_2O_4 (c).

suggested that the experimental band gap value reported in Ref. [29] for ZnAl_2O_4 is probably incorrect. From Table 2 we can see that the band gap of ZnAl_2O_4 calculated using the density functional theory (DFT) within the GGA-EV is 4.44 eV and is overestimated compared with the experimental value of 3.8–3.9 eV. The DFT within GGA-EV band gap of ZnGa_2O_4 is 2.69 eV and is underestimated compared with the experimental value of 4.1–4.3 eV. Since DFT calculations within the GGA and LDA typically underestimate the band gap, the experimental measurement for the ZnAl_2O_4 band gap is anomalous and thus requires a correction. It may be noted that the theoretical calculations were performed for an ideal system with full oxygen stoichiometry. However, the experimental studies often show oxygen non-stoichiometry, which might reduce the band gap values [43].

To further elucidate the nature of the electronic band structure, we have calculated the total and atomic site projected densities of states (TDOS and PDOS, respectively) of these compounds. These are displayed in Fig. 3. The Fermi level is set to zero. From the PDOS we are able to identify the angular momentum character of the

different structures. Following Fig. 3(a), we should emphasize that there are three distinct structures in the density of electronic states of ZnAl_2O_4 separated from each other by gaps. The structure localized between -18.82 and -16.69 eV below the Fermi level (not shown in Fig. 3 for clarity) is of predominantly O-2s character. The upper valence bands (UVB) (between -5.78 and 0 eV) are composed mostly of O-2p and Zn-3d states with small contributions from Al-s, p, d states. It is apparent that a covalent interaction occurs between the constituting elements due to the fact that states are degenerate with respect to both angular momentum and lattice site. O-2p and Zn-3d states are hybridized. Also, due to the difference in the electronegativity between the comprising elements, some ionic character can be expected. The bonding character may be described as a mixture of covalent-ionic. The replacement of Al by Ga and subsequently by In brings the contributions from Ga-3d and In-4d electrons to the valence bands in ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 , respectively. A new structure originating from 3d and In-4d appears in the DOS spectre of ZnGa_2O_4 (between -13.00 and -12.08 eV) (Fig. 3(b)) and ZnIn_2O_4 (between -13.11 and -11.69 eV) (Fig. 3(c)), respectively. It is therefore expected that changes in the electronic properties of ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 as compared to those of ZnAl_2O_4 would mainly be due to the Ga-3d and In-4d orbitals. In the three compounds, the bottom of the conduction band is composed predominantly of Zn-s states.

The calculated results show a lowering of the gap from ZnAl_2O_4 to ZnGa_2O_4 to ZnIn_2O_4 (Table 2). The role of d states in defining the electronic properties of the II-VI semiconductors [52], zinc aluminate [11], and AB_2O_4 , where $A = \text{Si}$ and Ge , and $B = \text{Mg}$, Zn and Cd [53,54] has been discussed. It has been reported that the p-d hybridization at Γ repels the valence band maximum upwards

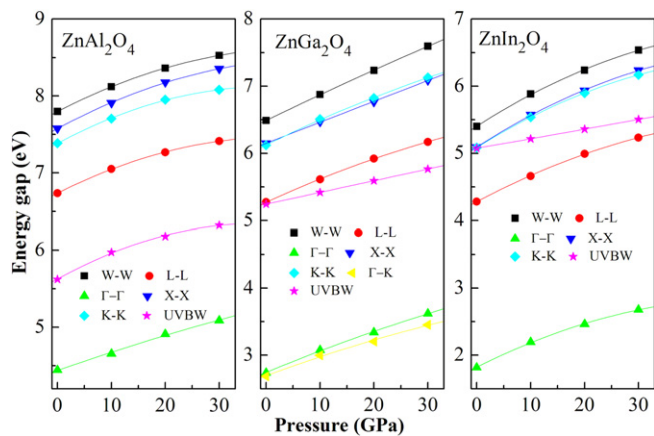


Fig. 4. Theoretical dependence of direct (Γ - Γ , L-L, X-X, K-K, W-W) and indirect (K- Γ , L- Γ) band gaps as a function of pressure for ZnAl_2O_4 (a), ZnGa_2O_4 (b) and ZnIn_2O_4 (c) and the Valence band width (UWBW) as a function of pressure in spinel ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 (d). The solid lines represent the quadratic fit function.

Table 3
Calculated of electron (m_e^*) effective masses (in units of free electron mass m_0) for ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 .

	ZnAl_2O_4		ZnGa_2O_4		ZnIn_2O_4	
	GGA-EV	Others	GGA-EV	Others	GGA-EV	Others
$(m_e^*/m_0)(\Gamma-X)$	0.35	0.36 ^a	0.25	0.22 ^a	0.23	–
$(m_e^*/m_0)(\Gamma-L)$	0.37	0.32 ^a	0.27	0.21 ^a	0.24	–

^a [23].

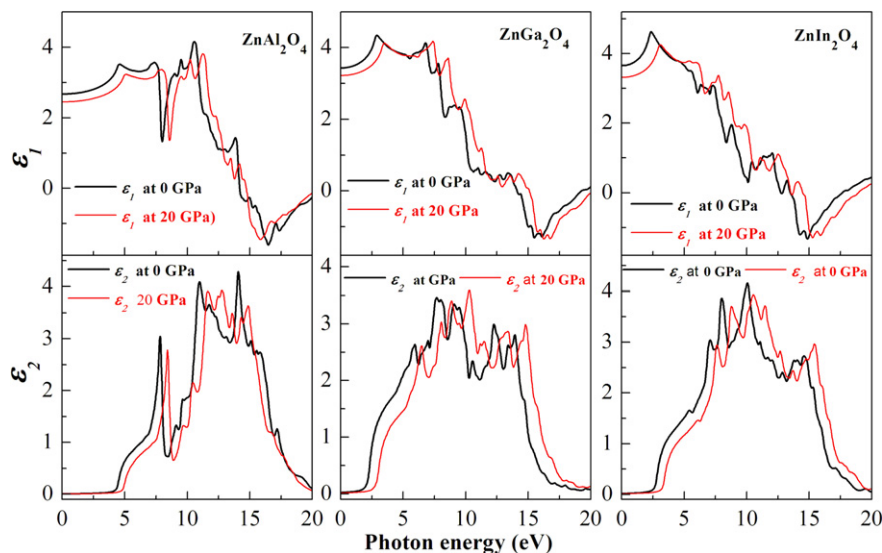


Fig. 5. Calculated real $\varepsilon_1(\omega)$ part (a) and imaginary $\varepsilon_2(\omega)$ part (b) of the dielectric function for ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 .

without affecting the conduction band minimum. Hence the lowering of the calculated direct gap $\Gamma-\Gamma$ from 4.44 eV in ZnAl_2O_4 (GGA-EV result) to 2.74 eV in ZnGa_2O_4 and to 1.82 eV in ZnIn_2O_4 can be attributed to the presence of the 3d and 4d states in ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 , respectively. The lowering of the gap in the following sequence: $E_g(\text{ZnAl}_2\text{O}_4) > E_g(\text{ZnGa}_2\text{O}_4) > E_g(\text{ZnIn}_2\text{O}_4)$ means that the ionic characteristic decreases and the metallic characteristic increases from ZnAl_2O_4 to ZnGa_2O_4 to ZnIn_2O_4 . The characteristics imply a decrease of the strength of the bonds going from ZnAl_2O_4 to ZnGa_2O_4 to ZnIn_2O_4 . Effectively, the bond lengths $d_{\text{Zn-O}}$ and $d_{\text{B-O}}$ ($B = \text{Al, Ga, In}$) increase when Al atom is substituted by Ga atom and subsequently by In atom (see Table 1), indicating that the bond stiffness decreases from ZnAl_2O_4 to ZnGa_2O_4 to ZnIn_2O_4 . The magnitude of bulk modulus B_0 , which provides a measure of rigidity against isotropic hydrostatic pressure, decreases in the following sequence: $B_0(\text{ZnAl}_2\text{O}_4) > B_0(\text{ZnGa}_2\text{O}_4) > B_0(\text{ZnIn}_2\text{O}_4)$ which can be explained by the trend of the bonding stiffness in these materials.

In order to investigate the effects of the pressure on the size of the energy gaps of ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 , the band energies at selected symmetry points are studied as a function of pressure. Fig. 4 shows the variation with pressure of the direct gaps ($\Gamma-\Gamma$, L-L, X-X, K-K, W-W) and indirect gaps (K- Γ , L- Γ) and the upper valence band widths (UVBW) for ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 . All the calculated band gaps and the UVBW are well fitted to a quadratic function:

$$E_g(P) = E_g(0) + BP + CP^2,$$

where E_g is the band gap energy, P is the pressure, B and C are the first- and second-order pressure dependences, respectively. The calculated values of B and C of the mentioned gaps and the UVBW are given in Table 2. All the gaps increase when the pressure is enhanced.

In the spinels studied here, the valence-band maximum is flat, representing the rather large effective mass for the holes. On the

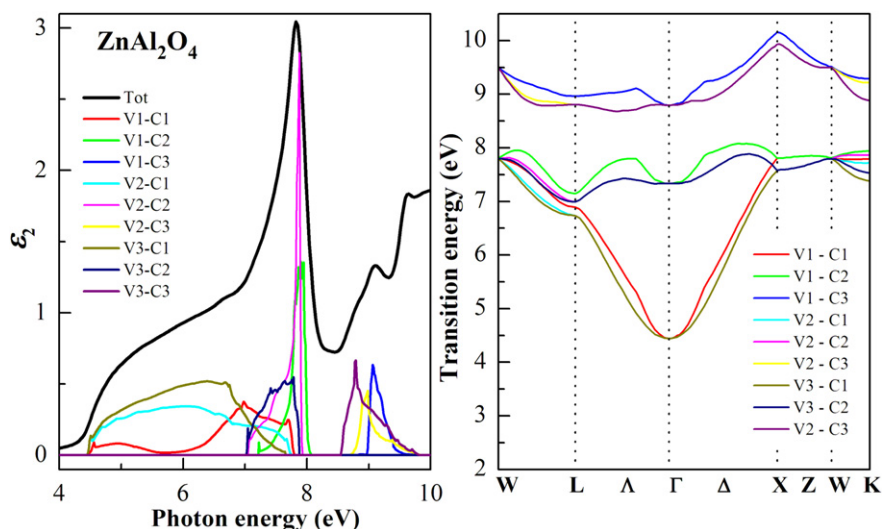


Fig. 6. The decomposition of the imaginary part of the dielectric function in to band-to-band contributions (left panel) and the transition energy band structure (right panel) for ZnAl_2O_4 . The counting of the bands is down (up) from the top (bottom) of the valence (conduction) band.

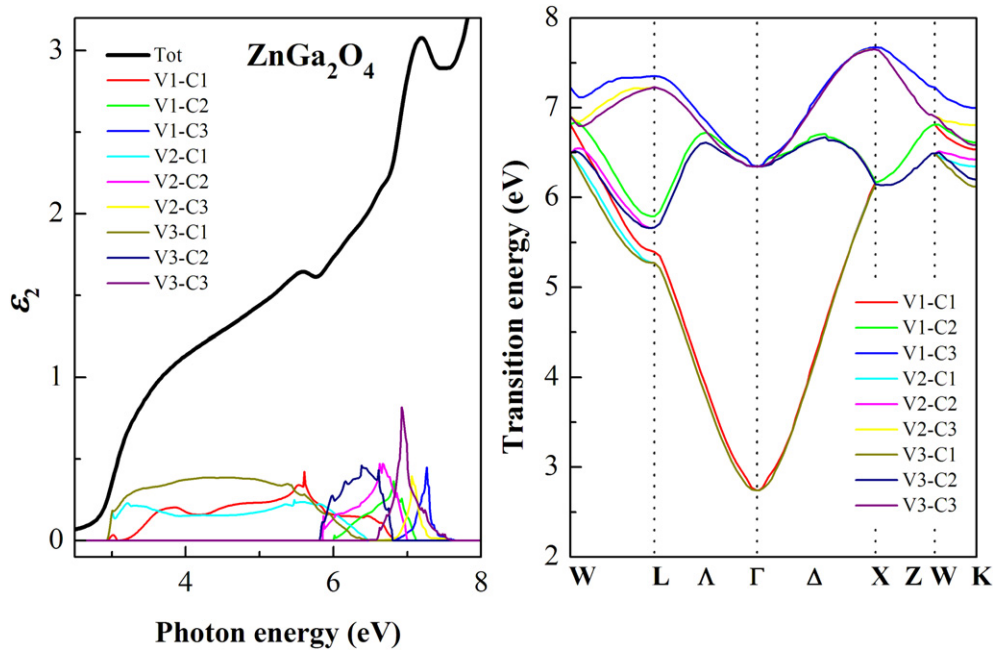


Fig. 7. The decomposition of the imaginary part of the dielectric function in to band-to-band contributions (left panel) and the transition energy band structure (right panel) for ZnGa_2O_4 . The counting of the bands is down (up) from the top (bottom) of the valence (conduction) band.

other hand, the calculations show that the electron effective mass of ZnIn_2O_4 is smaller than that of ZnGa_2O_4 and is much smaller than that of ZnAl_2O_4 (Table 3). Thus our calculations predict a higher mobility of electrons in ZnIn_2O_4 relative to both ZnAl_2O_4 and ZnGa_2O_4 . Note that our calculated values of the electron effective mass are in agreement with the TB-LMTO-LDA [23].

3.2. Optical properties

The frequency dependent complex dielectric function $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ is known to describe the optical response of the medium. There are two contributions to $\varepsilon(\omega)$, namely intraband and interband transitions. The contribution from intraband transitions 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 which are expected to give only a small contributions to $\varepsilon(\omega)$. Taking the appropriate transition matrix elements into account, the imaginary part of the dielectric function $\varepsilon_2(\omega)$ is given by

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \sum_{nn'} |\langle kn|p|kn' \rangle|^2 f(kn) \times [1 - f(kn')] \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega) \quad (1)$$

where $\hbar\omega$ is the energy of the incident phonon, p is the momentum operator ($\hbar/i)(\partial/\partial x)$, $|kn\rangle$ is the eigenfunction with eigenvalue E_{kn} , and $f(kn)$ is the Fermi distribution function. The evaluation of the matrix elements of the momentum operator in Eq. (1) is performed

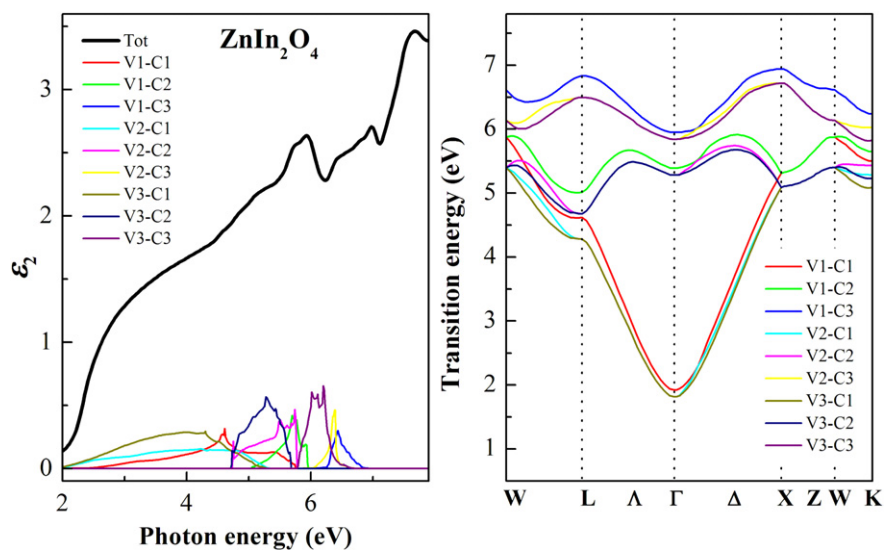


Fig. 8. The decomposition of the imaginary part of the dielectric function in to band-to-band contributions (left panel) and the transition energy band structure (right panel) for ZnIn_2O_4 . The counting of the bands is down (up) from the top (bottom) of the valence (conduction) band.

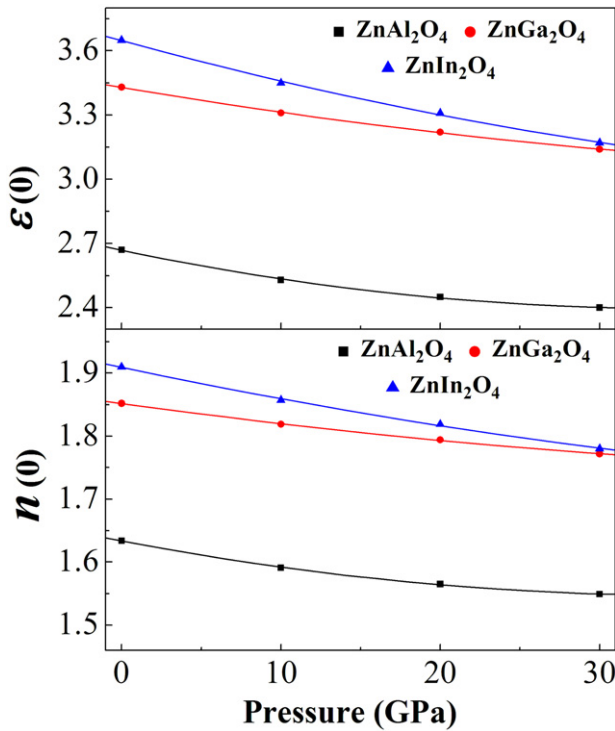


Fig. 9. Pressure dependence of the static dielectric constants $\epsilon(0)$ and static refractive index $n(0)$ for ZnAl₂O₄, ZnGa₂O₄ and ZnIn₂O₄.

over the atomic and interstitial regions separately. A full detailed description of the calculation of these matrix elements is given by Ambrosch-Draxl and Sofo [55]. The real part of the dielectric function $\epsilon_1(\omega)$ follows from the Kramers–Kronig relation

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2)$$

where P implies the principal value of the integral. The knowledge of both the real and imaginary parts of the dielectric function allows the calculation of important optical functions such as the reflectivity $R(\omega)$ and the refractive index $n(\omega)$:

$$R(\omega) = \left| \frac{\epsilon(\omega)^{0.5} - 1}{\epsilon(\omega)^{0.5} + 1} \right|^2 \quad (3)$$

$$n(\omega) = \left[\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}{2}} \right]^{1/2} \quad (4)$$

At low frequency ($\omega = 0$), we get the following relation:

$$n(0) = \epsilon^{1/2}(0) \quad (5)$$

We can also calculate others optical constants such as the absorption coefficient $\alpha(\omega)$ and energy-loss spectrum $L(\omega)$. In order to calculate the optical properties, one needs to use a dense mesh of uniformly distributed \mathbf{k} -points. Hence, the BZ integration was performed with 120 and 165 \mathbf{k} -points in the irreducible part of the BZ without broadening. We find a very small difference in the two calculations. We present calculations with only 120 \mathbf{k} -points in this work.

The calculated optical parameters for radiation up to 35 eV, within the GGA-EV formalism, are presented in Figs. 5–12. Fig. 5(a) and Fig. 5(b) show the real and imaginary parts of the dielectric function at zero pressure and at 20 GPa for ZnAl₂O₄, ZnGa₂O₄ and ZnIn₂O₄, respectively. The calculated $\epsilon_2(\omega)$ spectra show that the first critical points occur at about 4.31, 2.52 and 0.99 eV for ZnAl₂O₄, ZnGa₂O₄ and ZnIn₂O₄, respectively. These points are $\Gamma_V - \Gamma_C$ splitting which gives the threshold for direct optical transitions between the valence band maximum and the first conduction band minimum. This is known as the fundamental absorption edge. The most important contribution to these points can probably be attributed to the interband transition from occupied states, with predominantly O- p character, to the unoccupied hybridized Zn- s and Al- p states for ZnAl₂O₄, Zn- s , Ga- s and O- p states for ZnGa₂O₄ and Zn- s and O- p for ZnIn₂O₄ states. These critical points are followed by three small structures localized at 7.82, 10.98 and 14.08 eV for ZnAl₂O₄, 8.01, 10.05 and 14.60 eV for ZnGa₂O₄ and at 5.13, 8.75 and 21.94 eV for ZnIn₂O₄.

When these materials are compressed, the positions of all critical points cited above are shifted towards high energy comparative to that at zero pressure. The reason lies on the enhancement of the direct gaps under pressure. Although their positions are shifted under pressure, these points still have the same type as that at zero pressure. It is worth noting, moreover, that the main or global peaks are shifted and their maxima have decreased under pressure. The theoretical values of the static dielectric constant $\epsilon(0)$ and their corresponding refractive index $n(0)$ at the equilibrium lattice constant of the studied compounds are listed in Table 4.

The analysis of the imaginary parts of the dielectric function (ϵ_2) at zero pressure are performed in order to determine the origins of the different peaks and features on the basis of decomposing each spectrum to its individual pair contribution, i.e., contribution from each pair of valence v_i and conduction c_j bands ($v_i - c_j$), and plotting the transition (from valence to conduction) band structures, i.e., transition energy $E(k) = E_{c_j}(k) - E_{v_i}(k)$ (see Figs. 6–8; right panel). These techniques allow the characterization of the bands which mainly contribute to the peaks and their locations in the Brillouin

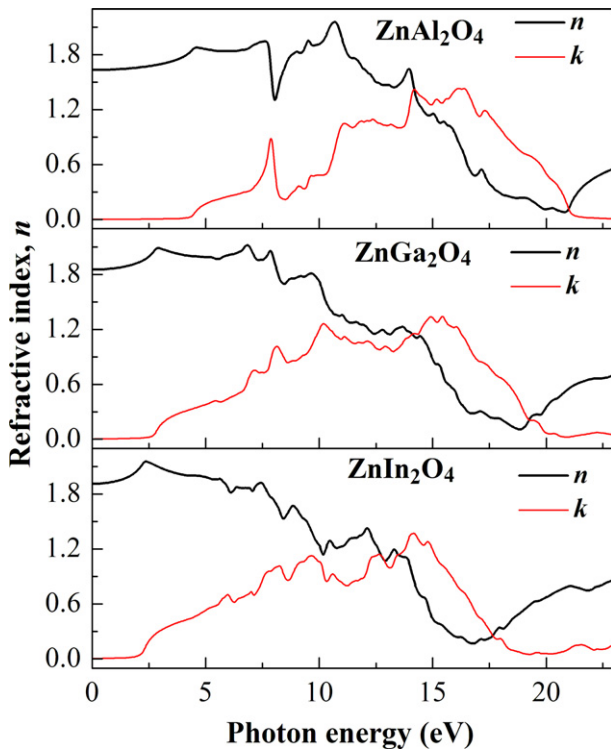


Fig. 10. Calculated refractive index $n(\omega)$ and extinction coefficient $k(\omega)$ for ZnAl₂O₄, ZnGa₂O₄ and ZnIn₂O₄.

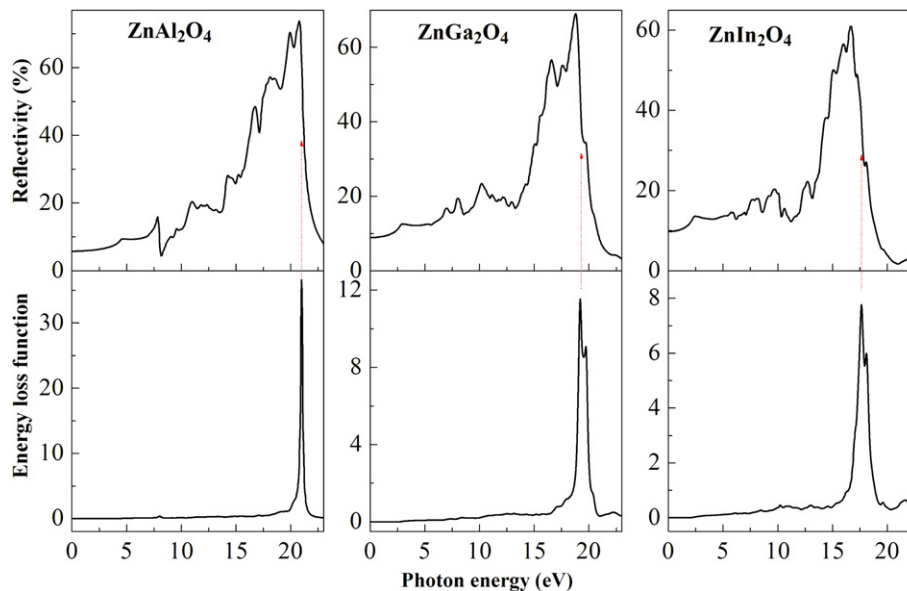


Fig. 11. Calculated optical reflectivity and electron energy-loss spectrum $L(\omega)$ for ZnAl_2O_4 (a), ZnGa_2O_4 (b) and ZnIn_2O_4 (c).

zone [56]. The positions of the peaks and the corresponding interband transition and their locations in the Brillouin zone are reported in Table 5 for the studied compounds.

The different structures in the optical spectra of the studied compounds are due to the differences in their band structures. The main contribution to the optical spectra originates from the transitions from the top three valence bands to the lower three conduction bands. The details of the optical spectra are given below:

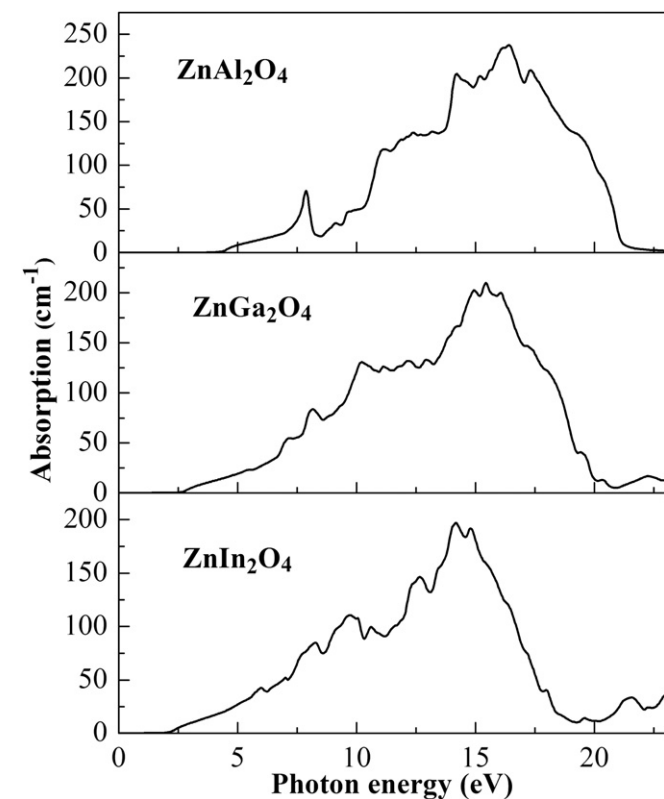


Fig. 12. Calculated absorption coefficient $\alpha(\omega)$ of ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 .

ZnAl₂O₄: The threshold in ϵ_2 at 4.31 eV is caused by the v_1-c_1 , v_2-c_1 and v_3-c_1 transitions at Γ point which corresponds to the direct gap. The rises in the energy range of 4.31–7.0 eV have three main contributions (i) v_1-c_1 transition in the W–L– Γ –X region and (ii) v_2-c_1 transition in the W–L– Γ –X region and (iii) v_3-c_1 transition in the W–L– Γ –X region. The peak at 7.82 eV originates mainly from v_2-c_2 transition in the Γ –X region and at the K point, v_1-c_2 transition in the W–L, Γ –X, W–K region and at K point and v_3-c_2 transition in the W–L, Γ –X–W–K region. The structures above 8.40 eV come from v_1-c_3 , v_2-c_3 and v_3-c_3 transitions.

ZnGa₂O₄: The threshold in ϵ_2 at 2.52 eV is caused by the v_2-c_1 and v_3-c_1 transitions at Γ point which corresponds to the direct gap. The first peak at 5.59 eV originates mainly from v_1-c_1 , v_2-c_1 and v_3-c_1 transition in the W–L, Γ –X region. The second peak at 7.20 eV come mainly from the top of three valence bands to the third conduction band, i.e. v_1-c_3 , v_2-c_3 and v_3-c_3 transitions in the W–L– Γ –X–W region.

Finally, for ZnIn_2O_4 the threshold in ϵ_2 at 0.99 eV is caused by the v_2-c_1 and v_3-c_1 transitions at Γ point which corresponds to the direct gap. The peaks in the energy range of 0.99 to 4.69 eV come mainly from the top of three valence bands to the first conduction i.e. v_1-c_1 , v_2-c_1 and v_3-c_1 transitions in the W–L– Γ –X region. The first peak positioned at 5.92 eV v_1-c_2 and v_3-c_3 transition in the W–L– Γ –X–W–K region. The position of the peaks and major contribution for the three compounds studied are listed in Table 5.

Fig. 9 shows the calculated results for the pressure dependence of the static dielectric constant for ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 in the GGA-EV approximation obtained from relation (2). As can be seen the decrease of the dielectric constants (refractive index) with pressure is linear in the three compounds. The pressure derivative of the refractive index n of these compounds is determined by

Table 4

Calculated static dielectric constant $\epsilon(0)$, static refractive index $n(0)$, pressure and volume coefficients of refractive index $n(0)$ of ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 .

	$\epsilon(0)$	$n(0)$	$\frac{1}{n_0} \frac{dn}{dp}$ (10^{-5} (GPa) $^{-1}$)	$\frac{V_0}{n_0} \frac{dn}{dV}$ (10^{-4})
ZnAl_2O_4	2.6691	1.63	7.308	–5.00
ZnGa_2O_4	3.4299	1.85	4.830	–3.85
ZnIn_2O_4	3.6525	1.91	3.373	–5.31

Table 5
Optical transitions in ZnAl₂O₄, ZnGa₂O₄ and ZnIn₂O₄.

	Peak position	Transition	Energy (eV)	
ZnAl ₂ O ₄	7.82	(v ₁ -c ₁) W-L, Γ -X	7.61, 7.70	
		(v ₁ -c ₂) W-L, Γ -X, W-K, K	7.86, 7.91, 7.94	
		(v ₂ -c ₁) W-L, X-W	7.67	
		(v ₂ -c ₂) Γ -X, K	7.88	
		(v ₃ -c ₂) W-L, Γ -X-W-K	7.64, 7.78	
	9.10	(v ₁ -c ₃) W-L- Γ -X	9.06	
		(v ₂ -c ₃) W-L, Γ -X	8.98	
		(v ₃ -c ₃) W-L- Γ -X-W-K	8.79, 9.29	
	9.65	(v ₁ -c ₃) W-L, Γ -X, W-K	9.38	
		(v ₂ -c ₃) W-L, Γ -X, W-K	9.37	
(v ₃ -c ₃) W-L, Γ -X-W-K		9.45, 9.70		
ZnGa ₂ O ₄		5.59	(v ₁ -c ₁) W-L, Γ -X	5.54, 5.61
			(v ₂ -c ₁) W-L, Γ -X	5.47, 5.81
	(v ₂ -c ₂) W-L- Γ		5.86	
	(v ₃ -c ₁) W-L, Γ -X		5.37, 5.61	
	(v ₃ -c ₂) W-L- Γ		5.99	
	7.20	(v ₁ -c ₂) W, W-L, X-W-K, W	6.82, 6.93	
		(v ₁ -c ₃) W-L- Γ -X-W	7.27	
		(v ₂ -c ₂) Γ -X	6.63, 6.67, 6.86	
		(v ₂ -c ₃) W-L- Γ -X-W	7.06	
		(v ₃ -c ₃) W-L- Γ -X-W	6.93, 7.20	
ZnIn ₂ O ₄	5.92	(v ₁ -c ₂) W-L, Γ -X-W-K	5.70, 5.92	
		(v ₂ -c ₂) W-L- Γ -X	5.49, 5.62, 5.47	
		(v ₂ -c ₃) W-L- Γ -X, X-W, W-K	6.01, 6.10, 6.20	

a linear fit. Our calculated pressure and volume coefficients of the refractive index are also listed in Table 4. From this table, we can notice that the increase of pressure or the decrease of the size of the atom (from In to Ga to Al), leads to a decrease of the refractive index.

The refractive index and the extinction coefficient are displayed in Fig. 10. The static refractive index $n(0)$ is found to have the value 1.63, 1.85 and 1.91 for ZnAl₂O₄, ZnGa₂O₄ and ZnIn₂O₄, respectively. They reach a maximum value of 2.16 at 10.71 eV for ZnAl₂O₄, 2.12 at 6.84 eV for ZnGa₂O₄ and 2.15 at 2.38 eV for ZnIn₂O₄. They then decrease to a minimum level at 20.77 eV, 18.65 eV and 16.77 eV for ZnAl₂O₄, ZnGa₂O₄ and ZnIn₂O₄ respectively.

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 a 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 [57]. The peaks of $L(\omega)$ correspond to the trailing edges in the reflection spectra, for instance, the prominent peak of $L(\omega)$ (Fig. 11a, b and c) is at about 20.99 eV for ZnAl₂O₄, 19.19 eV for ZnGa₂O₄ and 17.64 eV for ZnIn₂O₄ corresponding the abrupt reduction of $R(\omega)$.

The calculated linear absorption spectrum is displayed in Fig. 12. The absorption edge starts from about 4.20 eV, 2.56 eV and 1.97 eV for ZnAl₂O₄, ZnGa₂O₄ and ZnIn₂O₄, respectively, corresponding to the energy gap I^V-I^C . This originates from a transition from O 2p electron states located at the top of the valence bands to the empty Zn-s electron states dominating the bottom of the conduction bands. The first peak in the absorption spectrum occurs at 7.83 eV for ZnAl₂O₄, 8.19 eV for ZnGa₂O₄ and 8.07 eV for ZnIn₂O₄. Other peaks occur at 14.17, 16.41 and 17.35 eV for ZnAl₂O₄, 10.31, 15.59, 25.80 and 27.08 eV for ZnGa₂O₄ and 9.82, 12.65, 14.17, 21.57, 23.81 and 26.15 eV.

4. Conclusions

In this paper, using the FP-LAPW+lo method, we have presented an analysis of the structural, electronic, optical and thermodynamic

properties of ZnAl₂O₄, ZnGa₂O₄ and ZnIn₂O₄. Our main results and conclusions can be summarized as follows:

- (i) The calculated structural parameters (equilibrium lattice constant, bulk modulus and its pressure derivative) are in good agreement with values reported in the literature.
- (ii) The energy band gaps were calculated at the equilibrium lattice constant. Results obtained for band structure using GGA-EV show a significant improvement over other theoretical work and are closer to the experimental data.
- (iii) The imaginary and real parts of the dielectric function, the reflectivity spectra, the refractive index, and electron energy-loss and absorption coefficient are calculated up to 40 eV. The static dielectric constants $\epsilon(0)$, refractive index $n(0)$ and volume and pressure coefficients of $n(0)$ have been calculated.
- (iv) The decomposition of the dielectric functions into individual band-to-band contributions and the plotting of transition band structures allowed the identification of the microscopic origin of the features in the optical spectra and the contributions of the different regions in the Brillouin zone.

Acknowledgements

The authors extend their appreciation to the Deanship of Scientific Research at King Saud University for funding the work through the research group project no. RGP-VPP-088.

References

- [1] N. Ueda, T. Omata, N. Hikuma, K. Ueda, H. Hizoquchi, T. Hashimoto, H. Kawazoe, Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 1954.
- [2] F.S. Galasso, Structure and Properties of Inorganic Solids. Pergamon, New York, 1970.
- [3] D.C. Johnston, H. Prakash, W.H. Zachariasen, R. Viswanathan, Mater. Res. Bull. 8 (1973) 777.
- [4] R.W. McCallum, D.C. Johnston, C.A. Luengo, M.B. Maples, J. Low Temp. Phys. 25 (1976) 177.
- [5] E.W. Gorter, Philips Res. Rep. 9 (1954) 295.
- [6] R.E. Vandenbergh, E. DeGrave, in: G.J. Long, F. Grandjean (Eds.), Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, vol. 4, Plenum, New York, 1989, p. 59.
- [7] Qivastar Inc., Ridgecrest, CA, Hugest Space and Communication Co, El Segundo, CA, US Patent No. 5820669; 13 October 1998.
- [8] S. Itoh, H. Toki, Y. Sato, K. Morimoto, T. Kishino, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 1509.
- [9] T. Omata, N. Ueda, K. Ueda, Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 1077.
- [10] K.E. Sickafus, R. Hughes, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 3277.
- [11] S.H. Wei, S.B. Zhang, Phys. Rev. B 63 (2001) 045112.
- [12] A.N. Cormack, G.V. Lewis, S.C. Parker, C.R.A. Catlow, J. Phys. Chem. Solids 49 (1988) 53.
- [13] R.W. Grimes, A.B. Anderson, A.H. Heuer, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 1.
- [14] L.J. Alvarez, P. Bosch, M.A. Valenzuela, Catal. Lett. 22 (1993) 361.
- [15] D. Errandonea, R.S. Kumar, F.J. Manjon, V.V. Ursaki, E.V. Rusu, Phys. Rev. B 79 (2009) 024103.
- [16] S. López, A.H. Romero, Phys. Rev. B 79 (2009) 214103.
- [17] N.J. van der Laag, M.D. Snel, P.C.M. Magusin, G. de With, J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004) 2417.
- [18] R. Pandey, J.D. Gale, S.K. Sampath, J.M. Recio, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 3337.
- [19] C.M. Fang, C.-K. Loong, G.A. de Wijs, G. de With, Phys. Rev. B 66 (2002) 144301.
- [20] A. Martín Pandàs, Aurora Costales, M.A. Blanco, J.M. Recio, Victor Luaña, Phys. Rev. B 62 (2000) 13970.
- [21] D.W. Mitchell, T.P. Das, W. Potzel, W. Schiessl, H. Karzel, M. Steiner, M. Köfferlein, U. Hiller, G.M. Kalvius, A. Martin, W. Schäfer, G. Will, I. Halevy, G. Gal, Phys. Rev. B 53 (1996) 7684.
- [22] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rérat, Ali H. Reshak, Y. Al-Douri, B. Bouhafs, Phys. Lett. A 344 (2005) 271.
- [23] S.K. Sampath, D.G. Kanhere, R. Pandey, J. Phys. Condens. Matter 11 (1999) 3635.
- [24] J.S. Kim, S.G. Lee, H.L. Park, J.Y. Park, S.D. Han, Mater. Lett. 58 (2004) 1354.
- [25] J.-W. Moon, H.-S. Moon, E.S. Oh, H.I. Kang, J.S. Kim, H.L. Park, T.W. Kim, Int. J. Inorganic Mater. 3 (2001) 575.
- [26] Kai-Hung Hsu, Ko-Shao Chen, Ceram. Int. 26 (2000) 469.
- [27] G. Voladina, S. Mentean, V. Zhitir, E. Arama, A. Machuga, T. Shemyakova, Moldavian J. Phys. Sci. 1 (2002) 73.

- [28] R. Khenata, H. Baltache, M. Sahnoun, A. Bouhemadou, B. Bouhafs, M. Rérat, Algerian J. Adv. Mater. 3 (2006) 171.
- [29] S.K. Sampath, J.F. Cordaro, J. Am. Ceram. Soc. 81 (1998) 649.
- [30] A. Bouhemadou, R. Khenata, Phys. Lett. A 360 (2006) 339.
- [31] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Phys. Rev. B 64 (2001) 195134.
- [32] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, Solid State Commun. 114 (2000) 15.
- [33] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Comput. Phys. Commun. 147 (2002) 71.
- [34] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [35] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001.
- [36] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [37] O. Engel, S.H. Vosko, Phys. Rev. B 47 (1993) 13164.
- [38] H.J. Monkhorst, L.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [39] S.M. Hosseini, Phys. Stat. Sol. (b) 245 (2008) 2800.
- [40] F.D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30 (1944) 244.
- [41] R.J. Hill, J.R. Graig, G.V. Gibbs, Phys. Chem. Miner. 4 (1979) 317.
- [42] J.M. Recio, R. Franco, A.M. Pandas, M.A. Blanco, L. Pueyo, Phys. Rev. B 63 (2001) 184101.
- [43] S.Zh. Karazhanov, P. Ravindran, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 3335.
- [44] A. Seko, K. Yuge, F. Oba, A. Kuwabara, I. Tanaka, Phys. Rev. 73 (2006) 184117.
- [45] A. Mokhtari, H. Akbarzadeh, Physica B 324 (2002) 305.
- [46] L.W. Finger, R.M. Hazen, A.M. Hofmeister, Phys. Chem. Miner. 13 (1986) 215.
- [47] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zerarga, Comput. Mat. Sci. 39 (2007) 709.
- [48] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zerarga, Eur. Phys. J. B 56 (2007) 1–5.
- [49] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. B 50 (1994) 7279.
- [50] G.B. Bachelet, N.E. Christensen, Phys. Rev. B 31 (1985) 879.
- [51] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zegrar, M. Sahnoun, H. Baltache, A.H. Reshak, Comput. Mater. Sci. 38 (2006) 29.
- [52] S.H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B 37 (1988) 8958.
- [53] A. Bouhemadou, R. Khenata, Modell. Simul. Mater. Sci. Eng. 15 (2007) 787.
- [54] A. Bouhemadou, Modell. Simul. Mater. Sci. Eng. 16 (2008) 055007.
- [55] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 1.
- [56] W.R.L. Lambrecht, S.N. Rashkeev, Phys. Stat. Solid. (b) 217 (2000) 599.
- [57] M. Fox, Optical Properties of Solids. Academic Press, New York, 1972.



FP-LAPW study of the structural, elastic and thermodynamic properties of spinel oxides ZnX_2O_4 ($X = Al, Ga, In$)

F. Zerarga^a, A. Bouhemadou^{a,b,*}, R. Khenata^{b,c}, S. Binomran^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 Quantique et de Modélisation Mathématique (LPQ3M), Département de Technologie, Université de Mascara, 29000 Mascara, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 March 2011

Received in revised form 9 April 2011

Accepted 11 April 2011

Available online 5 May 2011

Keywords:

Spinel oxides

Ab initio calculations

Structural parameters

Elastic constants

Thermodynamic properties

ABSTRACT

We have performed density functional self-consistent calculations based on the full-potential augmented plane wave plus local orbital method with the local density approximation to investigate the structural, elastic and thermal properties of three spinel oxides: $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ and $ZnIn_2O_4$. The computed ground state structural parameters, i.e. lattice constant, free internal parameter, bulk modulus and its pressure derivative, are in good agreement with the available theoretical and experimental works. Single and polycrystalline elastic parameters and their pressure dependence are calculated and compared with the previous theoretical results. Thermal and pressure effects on some macroscopic properties of $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ and $ZnIn_2O_4$ are predicted using the quasi-harmonic Debye model in which the lattice vibrations are taken into account. We have computed the variations of the lattice constant, bulk modulus, volume expansion coefficient, heat capacities and Debye temperature with pressure and temperature in the ranges of 0–30 GPa and 0–1600 K.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Spinel oxides form an important range of ceramic compounds with great interesting electrical, mechanical, magnetic and optical properties. It is observed that wide band gaps in these structures offer attractive photoelectronic and optical applications [1]. The ternary oxides ZnB_2O_4 , where B are Al, In and Ga, crystallize in cubic spinel structure. They are characterized by their robust properties: high melting temperature, high strength, and high resistance to chemical attack [2]. Moreover, these compounds are highly reflective for wave lengths in (UV) regions, which make them candidate materials for reflective optical coating in aerospace applications [4]. These compounds have been characterized by means of theory and experiments to get a better understanding of its properties, like: the cation distribution [5–7], structural [8–12], mechanical properties [12–16], electronic structure [10,17,18], luminescence, optical and phonon spectra [10,19–24].

It is worth noting that the theoretical calculations mentioned above gave material properties at zero temperature only, without any thermal effects included. Therefore, it is necessary to examine the thermal influences on some macroscopic properties of these

compounds. Study of thermodynamic properties of materials is of great importance in order to extend our knowledge about their specific behaviors when they are put under severe constraints such as high pressure and high temperature environment. To address this interest, in this work, we investigate the structural and thermodynamic properties at high pressures and temperatures, by using first-principles calculations combined with the quasi-harmonic Debye model.

For the remaining parts of this paper, we briefly describe the computational method used in Section 2. Results for the structural, elastic and thermodynamic properties will be presented in Section 3. Some concluding remarks summarize our results in Section 4.

2. Computational method

The zero temperature energy calculations are performed by using the scalar relativistic full-potential augmented plane wave plus local orbitals (FP-(L)APW + lo) approach [25–27], based on density functional theory [28], as implemented in the most recent version of the WIEN2K package [29]. Exchange and correlation functional is given by the local density approximation of Perdew and Wang [30]. In the FP-(L)APW + lo method, the unit cell is divided into non-overlapping spheres centered at atomic sites (muffin-tin spheres) of radius R_{MT} and an interstitial region. In the muffin-tin spheres, the Kohn–Sham wave functions are expanded in a linear combination of radial functions time spherical harmonics, and in the

* Corresponding author at: Laboratory for Developing New Materials and their Characterization, Department of Physics, Faculty of Science, University of Setif, 19000 Setif, Algeria. Tel.: +213 36925128; fax: +213 36925127.

E-mail addresses: a_bouhemadou@yahoo.fr, abouhemadou.v@ksu.edu.sa (A. Bouhemadou).

remaining space of the unit cell a plane wave basis set is chosen. The basis set inside each muffin-tin sphere is split into core and valence subsets. The core states are treated within the spherical part of the potential only and are assumed to have a spherically symmetric charge density totally confined inside the muffin-tin spheres. The valence part is treated within a potential expanded into spherical harmonics. The valence wave functions inside the spheres are expanded up to $l_{\max} = 10$. The Zn ($3d^{10}4s^2$), Al ($3s^23p^1$), Ga ($3d^{10}4s^24p^1$), In ($4p^64d^{10}5s^25p^1$) and O ($2s^22p^4$) states are treated as valence electrons. The R_{MT} are taken to be 2.4, 2.2, 2.2, 2.4 and 1.2 atomic units (*a.u.*) for Zn, Al, Ga, In and O, respectively. A plane wave cut-off $K_{\max} = 4 \text{ a.u.}^{-1}$ is chosen for the expansion of the wave functions in the interstitial region. The k integrations over the Brillouin zone (BZ) are performed up to $6 \times 6 \times 6$ Monkhorst–Pack mesh [31]. The self-consistent calculations are considered to be converged when the total energy of the system is stable within 10^{-5} Ry. The plane wave cut-off K_{\max} is varied to ensure the total energy convergence.

The elastic constants require knowledge of the derivative of the energy as a function of the lattice strain. In the case of cubic system, this strain is chosen in such a way that the volume of the unit cell is preserved. Thus, for the calculation of elastic constants: C_{11} , C_{12} and C_{44} , we have used the Mehl method discussed in detail in Ref. [32].

The study of thermal effects was done within the quasi-harmonic Debye model implemented in the Gibbs program [33]. For a solid described by an energy–volume (E – V) relationship in the static approximations, the Gibbs program 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 can be also derived by using standard thermodynamic relations. Detailed description of the quasi-harmonic Debye model can be found in [33–39].

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

Spinel oxides ZnX_2O_4 ($X = \text{Al, Ga, In}$) have a closed-packed face-centered-cubic structure, with space group $Fd-3m$ (#227), and its unit cell contains eight ZnX_2O_4 molecules. The oxide ions are positioned at the (u, u, u) , where u is the internal free parameter varying between 0.24 and 0.275, the eight X^{2+} (Zn) atoms at $(0.125, 0.125, 0.125)$ and 16 X^{3+} (Al, Ga, In) 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 oxygen parameter u . We have optimized the values of the internal parameters u by relaxing the oxygen atomic positions inside the unit cell using the experimental lattice parameters. The optimized values of the oxygen positions are used to calculate the total energies for specified sets of lattice constants. The total energies versus lattice parameters are fitted to the Murnaghan's equation of state (EOS) [40] to determine the ground state properties such as the equilibrium lattice constant a_0 , the bulk modulus B_0 and the bulk modulus pressure derivative B' . The calculated structural parameters of $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ and $ZnIn_2O_4$ at zero pressure and zero temperature are summarized in Table 1. A detailed comparison is made with the available experimental data and the previous calculations. There is a good agreement between our results and the experimental data. It is clearly seen that for the three compounds the LDA underestimate the lattice parameter, which is consistent with the general trend of this approximation [45]. The calculated bulk modulus of $ZnAl_2O_4$ is larger than of $ZnGa_2O_4$ and $ZnIn_2O_4$ compounds, suggesting that $ZnIn_2O_4$ is more compressible than $ZnAl_2O_4$ and $ZnGa_2O_4$. We can note that the lattice parameter a_0 increases and the internal parameter u decreases in going from

$ZnAl_2O_4$ to $ZnGa_2O_4$ to $ZnIn_2O_4$. The same behavior is also found for other spinel oxides [15,45–48] and is due essentially to the size differences between trivalent cation In^{3+} , Ga^{3+} and Al^{3+} .

In order to show how the internal parameter u behave under pressure, the equilibrium geometries of the ZnX_2O_4 unit cells were computed at fixed values of the applied hydrostatic pressure in the range from 0 to 40 GPa, with a step of 10 GPa, where at each pressure, a complete optimization of the internal parameter is performed. The pressure dependence of the internal parameter u is shown in Fig. 1. It is clearly seen that this compound exhibits a negative u versus pressure slope, indicating that the spinel structure try to reach the ideal structure characterized by $u = 0.25$ under pressure effect.

3.2. Elastic constants and related properties

In Table 2, we list also our calculated values of the elastic constants (C_{11} , C_{12} and C_{44}) for ZnX_2O_4 together with the available theoretical results. Our calculated values of elastic constants are in good agreement with these results. The C_{44} , which reflects the resistance to shear deformation, for $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ and $ZnIn_2O_4$ are about 65%, 71% and 66% respectively, smaller lower than C_{11} , which is related to the unidirectional compression along the principal crystallographic directions, indicating the weak resistance to shear deformation compared to the resistance to the unidirectional compression.

The elastic anisotropy is an important factor, as it is highly correlated with possibility of inducing microcracks in the materials. For completely isotropic systems, the anisotropy factor $A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$ takes the value of the unity and the deviation from unity measures the degree of elastic anisotropy. The calculated values of the anisotropic factor A (Table 2) are found to be equal to 1.01, 0.92 and 1.01 for $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ and $ZnIn_2O_4$, respectively, indicating that they are not characterized by a profound anisotropy.

The elastic behavior of the ZnX_2O_4 compounds under pressure effects has been studied in the pressure range from 0 to 40 GPa with steps of 10 GPa. Variations of C_{11} , C_{12} , C_{44} and the bulk modulus B under pressure effects are presented in Fig. 2. A linear dependence in all curves of these compounds in the considered range of pressure is found. The calculated first-order pressure derivative of the elastic constants $\partial C_{11}/\partial P$, $\partial C_{12}/\partial P$ and $\partial C_{44}/\partial P$ are summarized in Table 3. Our results show that all elastic constants increase as the pressure increases, C_{11} is more sensitive to the change of pressure compared to the other elastic constants and C_{12} and C_{44} are the less sensitive to the change of pressure.

For a cubic crystal, its mechanical stability under pressure effects requires the following conditions [49]:

$$(C_{11} + 2C_{12} + P) > 0; \quad (C_{44} - P) > 0; \quad (C_{11} - C_{12} - 2P) > 0 \quad (1)$$

Our results reveal that the three studied compounds obey these stability criteria over the studied pressure range.

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 [50]:

$$\rho V^2 u_i = M_{ij} u_j \quad (2)$$

In this equation, ρ is the mass density of material, V is the wave velocity, $\vec{u}(u_1, u_2, u_3)$ is the wave polarization direction and summation is used for repeated Cartesian indices. The matrix M_{ij} is given by

$$M_{ij} = C_{ijkl} n_j n_k \quad (3)$$

where C_{ijkl} are the single-crystal elastic constant tensor elements and $\vec{n}(n_1, n_2, n_3)$ is the wave propagation direction. The solutions of Eq. (2) are of two types: a longitudinal wave with polarization

Table 1

Calculated lattice constant a_0 (in Å), internal free parameters u , bulk modulus B_0 (in GPa) and its pressure derivative B' for the ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 compounds, compared to available experimental data and previous theoretical calculations.

	ZnAl_2O_4			ZnGa_2O_4			ZnIn_2O_4		
	Present	Expt.	Others	Present	Expt.	Others	Present	Expt.	Others
a_0	8.087	8.0911 ^a 8.086 ^c 8.064 ⁱ	8.020 ^b 8.073 ^d 8.21 ^e 8.835 ^f 7.91 ^g 7.99 ^h 8.0505 ^k 7.995 ^l	8.319	8.341 ^a 8.33 ^c	8.289 ^b 8.311 ^d 8.38 ^e 7.977 ^f 8.174 ^g 8.4063 ^k 8.4412 ^m	8.869	–	8.868 ^d 9.076 ^k
u	0.2642	0.2654 ^a	0.2638 ^b 0.2636 ^c 0.2645 ^d 0.261 ^e 0.2675 ^f 0.264 ^h 0.2651 ^k	0.2614	0.2599 ^a 0.2617 ^c	0.2608 ^b 0.2613 ^d 0.26 ^e 0.2673 ^f 0.2614 ^k	0.2547	–	0.2653 ^d 0.2555 ^k
B_0	241.25	201.7 ^a	219.65 ^b 183 ^k 260 ^l 202 ⁱ 206.91 ^f 273 ^e 262 ^g 218 ^h	225.25	233 ^a	218.93 ^b 207.52 ^f 237 ^e 243 ^g 156 ^k 164 ^m	182.43	–	123 ^k
B'	4.721	7.62 ^a	4.02 ^b 5.52 ^l 3.4 ^e 4.43 ^g	5.014	8.3 ^a	4.35 ^b 2.71 ^g 3.5 ^e	5.009	–	–

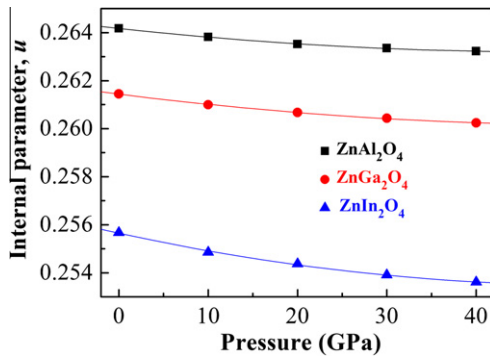
^a Ref. [9].^b Ref. [10].^c Ref. [42].^d Ref. [5].^e Ref. [14].^f Ref. [43].^g Ref. [18].^h Ref. [11].ⁱ Ref. [44].^k Ref. [12].^l Ref. [17].^m Ref. [41].

Fig. 1. Pressure dependence of the internal structural parameter u for the ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 compounds. The solid lines are least-square fits of the data points to a quadratic polynomial.

parallel with the direction of propagation (V_L) and two shear waves (V_{T1} and V_{T2}) with polarization perpendicular to \vec{n} . The calculated elastic wave velocities along [1 0 0], [1 1 0] and [1 1 1] directions for ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 compounds at zero pressure are shown in Table 4. At zero pressure, longitudinal waves are fastest along [1 0 0] and shear waves are slowest along [1 1 0] for ZnX_2O_4 compounds.

The shear modulus G , Young's modulus E , Poisson's ratio σ and Lamé's coefficients (μ and λ) can be derived from the elastic constants, using the following standard relations [51]:

$$E = 9BG/(3B + G) \quad (4)$$

$$G = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (5)$$

$$\sigma = (3B - E)/(6B) \quad (6)$$

$$\mu = E/(2(1 + \sigma)) \quad (7)$$

$$\lambda = \sigma E/((1 + \sigma)(1 - 2\sigma)) \quad (8)$$

The calculated values of the shear modulus G , Young's modulus E , Poisson's ratio σ and Lamé's coefficients (μ and λ) are given in Table 2 together with the available theoretical results. Our calculated values of these constants are in good agreement with these results.

Pugh [52] has proposed a simple relationship, which empirically links the plastic properties of materials with their elastic moduli. A large B/G ratio is associated with ductility, whereas a small value corresponds to a more brittle nature. The critical value which separates ductile and brittle 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 calculated B/G ratios for ZnX_2O_4 are presented in Table 2. It is found that the B/G ratio for the case of ZnAl_2O_4 and ZnIn_2O_4 are slightly below the critical value of 1.75 (1.53 and 1.62 for ZnAl_2O_4 and ZnIn_2O_4 respectively),

Table 2
Calculated elastic constants C_{ij} (in GPa), shear modulus G (in GPa), Young's modulus E (in GPa), Poisson's ratios σ , Lamé's coefficients λ and μ (in GPa) and the anisotropy factor A for the ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 compounds at the equilibrium volume.

Compound	C_{11}	C_{12}	C_{44}	G	E	σ	λ	μ	A	B/G
ZnAl_2O_4	450.08	136.83	158.36	157.66	388.38	0.232	136.14	157.66	1.01	1.53
	316 ^a	169 ^a	148 ^a		193 ^d	0.324 ^d				
	436 ^b	171 ^b	139 ^b							
	341.8 ^c	246.8 ^c	150.4 ^c							
	280 ^d	134 ^d	152 ^d							
ZnGa_2O_4	390.41	142.77	113.77	117.71	300.73	0.277	146.78	117.71	0.92	1.91
	287.7 ^c	218.3 ^c	124.9 ^c		145 ^d	0.345 ^d				
	228 ^d	120 ^d	107 ^d		169.52 ^e	0.328 ^e				
	249.45 ^e	121.81 ^e	115.50 ^e							
ZnIn_2O_4	331.95	107.66	112.93	112.61	280.18	0.244	107.35	112.61	1.01	1.62
	180 ^d	85 ^d	68 ^d		146 ^d	0.302 ^d				

^a Ref. [11].

^b Ref. [17].

^c Ref. [14].

^d Ref. [12].

^e Ref. [41].

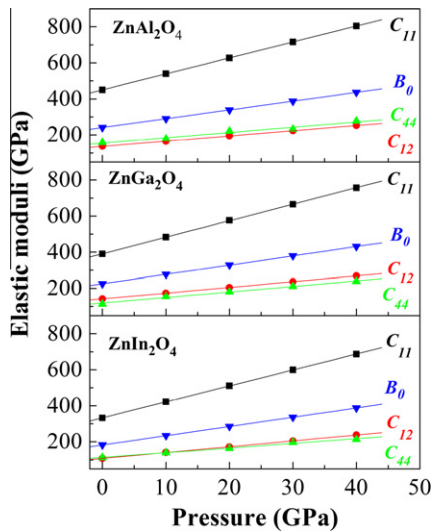


Fig. 2. Pressure dependence of the elastic constants (C_{11} , C_{12} and C_{44}) and the bulk modulus B_0 for the ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 compounds.

Table 3

Calculated linear and quadratic pressure coefficients of the internal parameter: $u(p) = u(0) + qp + rp^2$. Calculated pressure derivatives for the elastic modulus for the ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 compounds.

Compound	ZnAl_2O_4	ZnGa_2O_4	ZnIn_2O_4
q (10^{-5} GPa^{-1})	-4.0255	-4.7294	-8.0929
r (10^{-7} GPa^{-2})	4.16007	4.3309	7.5581
$\frac{\partial B_0}{\partial P}$	4.874	5.1453	5.1204
$\frac{\partial C_{11}}{\partial P}$	8.8372	9.1480	8.8664
$\frac{\partial C_{12}}{\partial P}$	2.8924	3.1440	3.2322
$\frac{\partial C_{44}}{\partial P}$	2.9248	3.0464	2.5896

Table 4

Elastic wave velocities (in ms^{-1}) for different propagation directions for the ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 compounds.

Compound	V_L^{100}	V_T^{100}	V_L^{110}	V_{T1}^{110}	V_{T2}^{110}	V_L^{111}	V_{T1}^{111}
ZnAl_2O_4	9887	5865	9906	5865	5832	9912	5843
ZnGa_2O_4	7934	4283	7830	4283	4469	7796	4408
ZnIn_2O_4	6969	4065	6977	4065	4051	6980	4055

indicating the slight brittleness of this compounds. While for the case of ZnGa_2O_4 the B/G ratio is slightly larger than the critical value (1.91), revealing the slight ductility of this compound.

Once we have calculated the Young's modulus E , bulk modulus B , and shear modulus G , one can calculate the Debye temperature, which is an important fundamental parameter closely related to many physical properties such as elastic constants, 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 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 [53]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3}{4\pi V_a} \right]^{1/3} V_m \quad (9)$$

where h is the Plank's constant, k_B is the Boltzmann's constant and V_a is the atomic volume. The average sound velocity in the polycrystalline material is given by [54]:

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_T^3} + \frac{1}{V_L^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (10)$$

where V_L and V_T are the longitudinal and transverse sound velocity in an isotropic material which can be obtained using the shear modulus G and the bulk modulus B from Navier's equation [51]:

$$V_L = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad \text{and} \quad V_T = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (11)$$

The calculated values of sound velocity and Debye temperature as well as the mass density for ZnX_2O_4 are given in Table 5. In view of Table 5, we can remark that the Debye temperature decreases when going from ZnAl_2O_4 to ZnGa_2O_4 to ZnIn_2O_4 . To the best of our knowledge, there are no experimental or theoretical data for

Table 5

Calculated density (ρ in g/cm^3), longitudinal, transverse and average sound velocities (V_L , V_T and V_m , respectively, in ms^{-1}) and Debye temperatures (θ_D , in K) for the ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 compounds.

Compound	ρ	V_L	V_T	V_m	θ_D
ZnAl_2O_4	4.60	9902	5851	6482	913
ZnGa_2O_4	6.20	7849	4356	4852	603
ZnIn_2O_4	6.83	6975	4059	4503	578

the sound velocity and Debye temperature of ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 compounds given in the literature. Then, our results can serve as a prediction for future investigations.

3.3. Thermodynamic properties

To investigate the thermodynamic properties of ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 compounds under high temperature and high pressure, we apply the quasi-harmonic Debye approximation. As a first step, a set of total energy calculation versus primitive cell volume (E - V) was carried out, in the static approximation. The results are then fitted with a numerical EOS in order to determine its structural parameters at $P=0$ and $T=0$, and to derive the macroscopic properties as a function of P and T from standard thermodynamic relations.

In Fig. 3, we present the lattice constant-temperature diagram at several pressures and lattice constant-pressure diagram at several temperatures for ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 . The lattice constant increases with increasing temperature at a given pressure. On the other side, as the pressure P increases the lattice constant decreases at a given temperature. The calculated lattice constants values for ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 at room temperature and zero pressure are 8.1366 Å, 8.3654 Å and 8.9172 Å, respectively.

Fig. 4 shows the bulk modulus variation versus temperature at a given pressure and variation versus pressure at 300 K. One can notice that the bulk modulus, a property of a material which defines its resistance to volume change when compressed, is nearly constant from 0 to 100 K and decreases linearly with increasing temperature for $T > 100$ K. The compressibility increases with increasing temperature at a given pressure and decreases with pressure at a given temperature. At 300 K and zero pressure, the bulk modulus for ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 are 227 GPa, 212 GPa and 171 GPa, respectively.

Using the quasi-harmonic Debye approximation, the thermal expansion coefficient was calculated to reflect the temperature dependence of volume. The results for the thermal expansion coefficient of ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 compounds are displayed in Fig. 5. Fig. 5 shows that the thermal expansion coefficient of the three compounds increases as the temperature increases. At zero pressure, the increase is the most drastic. For a given temperature, α decreases drastically with the increase of pressure. With increasing pressure, the increase in α is weakened. At high temperatures and high pressures, the thermal expansion would converge to a constant value. At a given pressure, α increases sharply with

the increase of temperature up to 400 K. When $T > 400$ K, α gradually approaches a linear increase with enhanced temperature and the propensity of increment becomes moderate, which means that the temperature dependence of α is very small at high temperature. At 300 K and zero pressure, the thermal expansivities for ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 are $3.04 \times 10^5 \text{ K}^{-1}$, $3.77 \times 10^5 \text{ K}^{-1}$ and $4.03 \times 10^5 \text{ K}^{-1}$, respectively. Fig. 5 shows also that the three compounds have practically the same change in the thermal expansion coefficient with temperature and pressure.

The variation of the heat capacity at constant volume C_V versus temperature at 0, 10, 20 and 30 GPa pressures is shown in Fig. 6. With increasing temperature, C_V values increase rapidly at a lower temperature, then increase slowly in the high temperature and tends to the Petit and Dulong limit [55], which is common to all solids at high temperature. It is found that when $T < 1100$ K in ZnAl_2O_4 , $T < 1000$ K in ZnGa_2O_4 and $T < 900$ K in ZnIn_2O_4 , C_V depends on both temperature and pressure. At high temperature C_V approaches approximately $347 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ in the three compounds. On the other side, the details of this change depend on the pressure. The initial increase in C_V with T under lower pressure is more rapid than under higher pressure. The variation of C_V for the three compounds exhibits similar features in a wide temperature and pressure range. At zero pressure and 300 K, the obtained C_V values for ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 are about $235 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $280 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and $295 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, respectively.

The variation of the heat capacity at constant pressure C_P versus temperature at 0, 10, 20 and 30 GPa pressures is shown in Fig. 7. The variations of C_P for the studied compounds exhibit similar features. With increasing temperature, variation features of C_P values at lower temperature are similar to that of C_V . However, in the high-temperature range, the change tendency of C_P exhibits apparently different features under different pressures. C_P values decrease with increasing pressures and don't converge to a constant value. In particular, at zero pressure, the C_P increases rapidly at higher temperature. At room temperature and zero pressure, the obtained values of C_P for ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 are about $240 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $288 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and $303 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, respectively.

Fig. 8 displays the dependence of the Debye temperature θ_D on temperature and pressure. It can be seen that θ_D is nearly constant from 0 to 100 K and decreases linearly with increasing temperature from $T > 200$ K. It is also shown that when the temperature is constant, the Debye temperature increases almost linearly with applied pressure. At zero pressure and 300 K, the obtained Debye temperature values for ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 are about 880 K, 642 K and 561 K, respectively. Our calculated θ_D at zero pressure

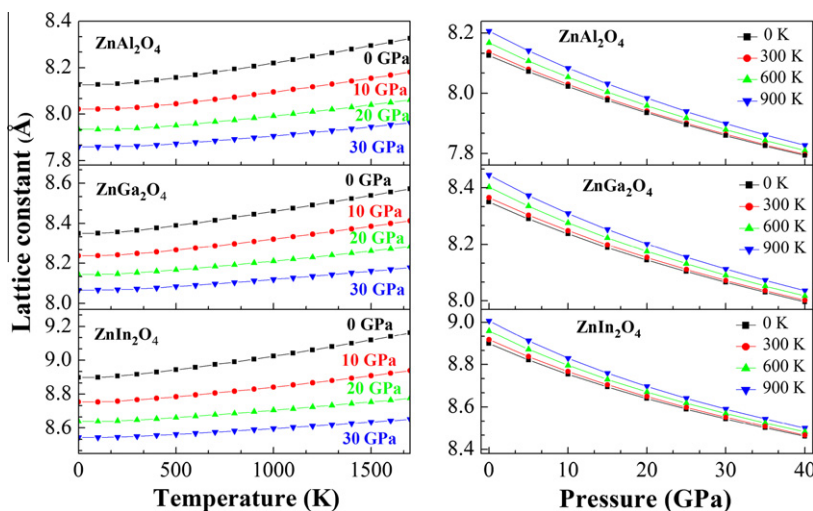


Fig. 3. Variation of the lattice constant with temperature and with pressure for the ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 compounds.

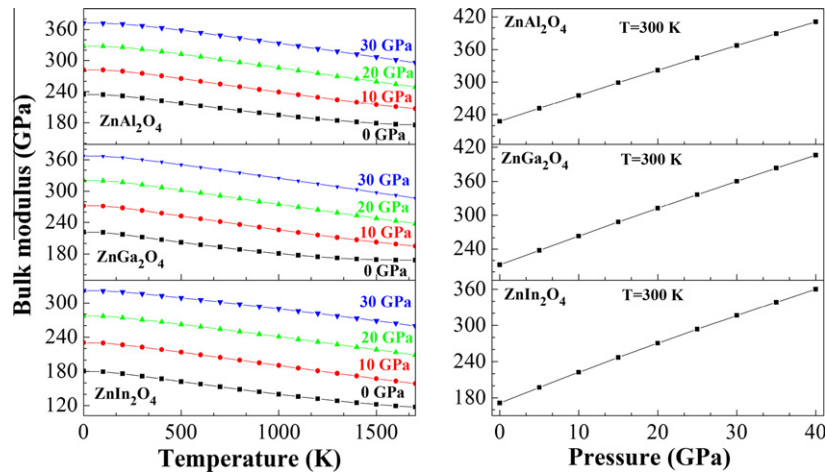


Fig. 4. Variation of the bulk modulus B with temperature and with pressure at $T = 300$ K and with pressure for the ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 compounds.

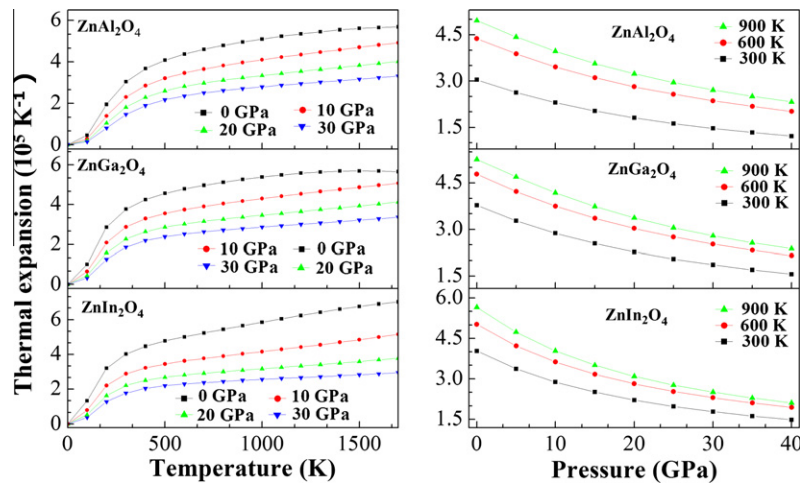


Fig. 5. Variation of the volume expansion coefficient with temperature and with pressure for the ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 compounds.

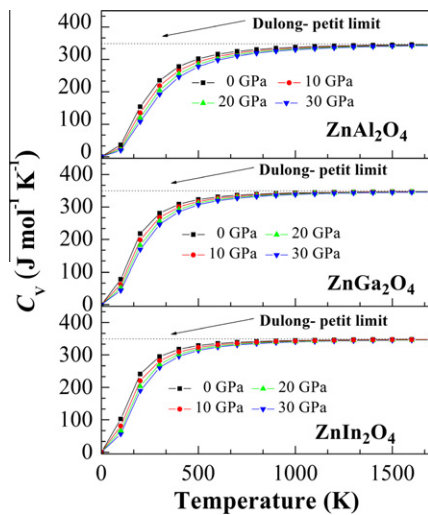


Fig. 6. Variation of the specific heat capacity C_V with temperature at different pressures for the ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 compounds.

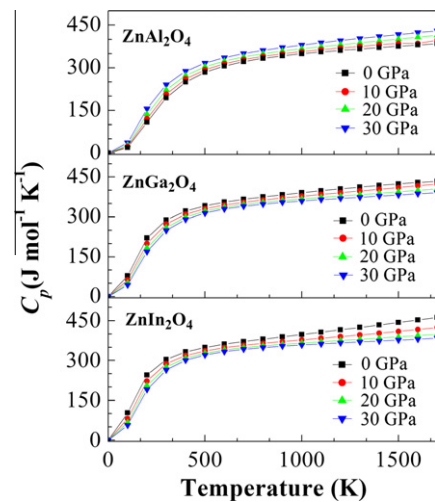


Fig. 7. Variation of the specific heat capacity C_p with temperature at different pressure for the ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 compounds.

and zero temperature is 888 K, 651 K and 570 K for ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 , respectively, which is in good agreement with the value computed accurately in terms of the elastic constants (see

Table 5). This might be an indication that the quasi-harmonic Debye model is a very reasonable alternative to account for the thermal effects with no expensive task in terms of computational time.

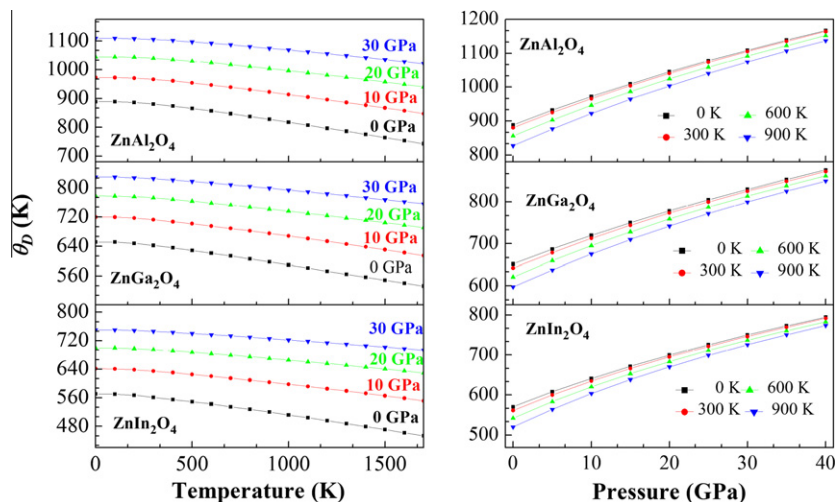


Fig. 8. Variation of the Debye temperature with temperature and with pressure for the ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 compounds.

4. Conclusion

In this work, we have calculated the structural and elastic properties of cubic spinel oxides: ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 using the FP-(L)APW + lo method within the LDA correction in the frame of the density functional theory. The obtained lattice parameter, internal free parameter, bulk modulus and its pressure derivative are consistent with the experimental results; validating the method used in this work. Through the quasi-harmonic Debye model, the dependences of lattice constant, bulk modulus, volume thermal expansion, specific heat capacities and Debye temperature on pressure and temperature have been investigated.

Acknowledgements

The authors extend their appreciation to the Deanship of Scientific Research at King Saud University for funding the work through the research group Project No. RGP-VPP-088.

References

- [1] N. Ueda, T. Omata, N. Hikuma, K. Ueda, H. Hizoquchi, T. Hashimoto, H. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) 1954.
- [2] J.R. Smyth, S.D. Jacobsen, R.M. Henzen, *Comparative crystal chemistry, Reviews in Mineralogy*, 2000.
- [3] Qivastar Inc., Ridgecrest, CA, and Hugest Space and Communication Co, El Segundo, CA, US Patent No. 58,20,669, 1998 (13 October)
- [4] S.H. Wei, S.B. Zhang, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 045112.
- [5] A.N. Cormack, G.V. Lewis, S.C. Parker, C.R.A. Catlow, *J. Phys. Chem. Solids* 49 (1988) 53.
- [6] R.W. Grimes, A.B. Anderson, A.H. Heuer, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1.
- [7] L.J. Alvarez, P. Bosch, M.A. Valenzuela, *Catal. Lett.* 22 (1993) 361.
- [8] D. Errandonea, R.S. Kumar, F.J. Manjon, V.V. Ursaki, E.V. Rusu, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 024103.
- [9] S. López, A.H. Romero, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 214103.
- [10] C.M. Fang, C.K. Loong, G.A. de Wijs, G. de With, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 144301.
- [11] A. Bouhemadou, R. Khenata, *Phys. Lett. A* 360 (2006) 339.
- [12] N.J. Van der Laag, M.D. Snel, P.C.M. Magusin, G. de With, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 2417.
- [13] R. Pandey, J.D. Gale, S.K. Sampath, J.M. Recio, *J. Eur. Ceram. Soc.* 82 (1999) 3337.
- [14] A. Martin Pandás, A. Costales, M.A. Blanco, J.M. Recio, V. Luaña, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 13970.
- [15] D.W. Mitchell, T.P. Das, W. Potzel, W. Schiessl, H. Karzel, M. Steiner, M. Köfferlein, U. Hiller, G.M. Kalvius, A. Martin, W. Schäfer, G. Will, I. Halevy, *G. Gal, Phys. Rev. B* 53 (1996) 7684.
- [16] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rérat, A.H. Reshak, Y. Al-Douri, B. Bouhafs, *Phys. Lett. A* 344 (2005) 271.
- [17] S.K. Sampath, D.G. Kanhere, R. Pandey, *J. Phys.: Condens. Matter* 11 (1999) 3635.
- [18] J.S. Kim, S.G. Lee, H.L. Park, J.Y. Park, S.D. Han, *Mater. Lett.* 58 (2004) 1354.
- [19] J.-W. Moon, H.-S. Moon, E.S. Oh, H.I. Kang, J.S. Kim, H.L. Park, T.W. Kim, *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 575.
- [20] K.-H. Hsu, K.-S. Chen, *Ceram. Int.* 26 (2000) 469.
- [21] G. Voladina, S. Mentean, V. Zhitar, E. Arama, A. Machuga, T. Shemyakova, *Moldavian J. Phys. Sci.* 1 (2002) 73.
- [22] R. Khenata, H. Baltache, M. Sahnoun, A. Bouhemadou, B. Bouhafs, M. Rérat, *Algerian J. Adv. Mater.* 3 (May) (2006) 171.
- [23] S.K. Sampath, J.F. Cordaro, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 649.
- [24] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 195134.
- [25] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, *Solid State Commun.* 114 (2000) 15.
- [26] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71.
- [27] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [28] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001.
- [29] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [30] H.J. Monkhorst, L.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [31] M.J. Mehl, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 2493.
- [32] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [33] M.A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Mol. Struct.Theochem.* 368 (1996) 245.
- [34] M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 144112.
- [35] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martín Pendas, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 595.
- [36] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 94107.
- [37] J.P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, vol. 39, Cambridge University Press, Oxford, 2000.
- [38] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Lond. A* 65 (1952) 349.
- [39] F.D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 244.
- [40] M.G. Brik, *J. Phys. Chem. Solids* 71 (2010) 1435.
- [41] R.J. Hill, J.R. Graig, G.V. Gibbs, *Phys. Chem. Miner.* 4 (1979) 317.
- [42] J.M. Recio, R. Franco, A.M. Pandas, M.A. Blanco, L. Pueyo, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 184101.
- [43] D. Levy, A. Pavese, A. Sani, V. Pischedda, *Phys. Chem. Miner.* 28 (2001) 612.
- [44] A. Mokhtari, H. Akbarzadeh, *Physica B* 324 (2002) 305.
- [45] L.W. Finger, R.M. Hazen, A.M. Hofmeister, *Phys. Chem. Miner.* 13 (1986) 215.
- [46] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zerarga, *Comp. Mater. Sci.* 39 (2007) 709–712.
- [47] A. Bouhemadou, R. Khenata, *Phys. Lett. A* 360 (2006) 339.
- [48] A. Bouhemadou, R. Khenata, D. Rached, F. Zerarga, M. Maamache, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 38 (2007) 203.
- [49] M.J. Mehl, B.M. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, *Intermetallic Compounds: Principles and Practice, Principles*, vol. I, John Wiley and Sons, London, 1995.
- [50] D. Royer, E. Dieulesaint, *Elastic Waves in Solids*, Masson, Paris, 1996 (in French).
- [51] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurement*, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [52] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45 (1954) 823.
- [53] P. Wachter, M. Filzmoser, J. Rebizant, *Physica B* 293 (2001) 199.
- [54] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1963) 909.
- [55] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* 10 (1819) 395.