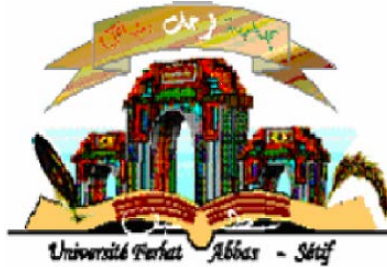


République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université de Sétif 1



THESE

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

Option : Physique du solide
Par

Mr. SAOUDI AMER

THÈME

*Étude des Propriétés Structurales, Élastiques, Électroniques,
Optiques et Thermodynamiques des Composés CaSrTt
(Tt = Si, Ge, Sn et Pb).*

Soutenue publiquement le 15/11/2014 devant le jury composé de:

Dr. A. ROUMILI	Pr, Université de Sétif 1	Président
Dr A. HACHEMI	Pr, Université de Sétif 1	Rapporteur
Dr F. DJABOU née SAAD SAOUD	Dr, Université de B.B.A	Examineur
Dr S.E. BENALIA	Dr, Centre Universitaire de Tissemsilt	Examineur

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire « Modélisation et Simulation des matériaux » à l'unité de recherche : Matériaux émergents, de l'Université Sétif 1, dirigé par Monsieur le Professeur Layachi LOUAIL. Je le remercie de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de m'avoir permis d'effectuer ce travail. Je tiens à lui transmettre toute ma gratitude pour sa disponibilité et son aide précieuse tout au long de ces années de thèse pendant lesquels j'ai énormément appris. Son exigence m'a grandement stimulée. Merci pour vos conseils, discussions et encouragements.

Mes remerciements chaleureux vont au Pr. Amel HACHEMI née KARA, ma directrice de thèse. Je tiens à la remercier pour sa direction avisée et exigeante de ce travail et pour l'avoir suivie avec beaucoup d'enthousiasme et d'efficacité. Je lui suis également très reconnaissant pour sa disponibilité, ses discussions et ses encouragements.

Je remercie Monsieur le professeur Roumili Abdelkrim d'avoir accepté de présider le jury, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail, pour sa disponibilité et ses discussions.

Je suis également très reconnaissant envers Mme Fatima DJABOU née SAAD SAOUD Maître de Conférences Classe A de l'Université de B.B.A et Monsieur Salah Eddine BENALIA, Maître de Conférences Classe A du Centre Universitaire de Tissimsilt, d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs.

J'adresse également mes sincères remerciements à Messieurs Youcef MEDKOUR, Mounir REFFAS et Khelifa HADDADI, tous les trois, mes amis depuis nos premières années d'études à l'Université de Sétif 1. Merci de m'avoir accueilli dans votre équipe et pour m'avoir fait profiter de vos compétences et de vos conseils. Merci d'avoir toujours été à mon écoute.

Je tiens aussi à remercier tous mes collègues : Khaled OUELD LHOUCINE, Mebarek BOUKELKOUL, Fahima ARAAB, Said MAABED. Salah MENAOUR.

Je réserve une pensée toute particulière à ma femme Amel qui a toujours été à mes côtés pour m'encourager et me soutenir, et à mes enfants Amani et Maher.

Pour terminer, j'adresse mes remerciements les plus affectueux à ma maman qui m'a toujours soutenu dans mes études et sans laquelle je n'aurai pu présenter cette thèse, et, à mes frères Younes, Abd Elghani et Mohamed Essedik et mes sœurs Assia, Anissa et Noura.

Amer

Table des matières

Table des figures IX

Liste des tableaux XV

I. Introduction Générale 1

Chapitre I: Propriétés et Applications des Intermétalliques

I. 1 Introduction 3

I. 2 Progrès des études sur les composés intermétalliques 3

I. 3 Application envisagée des composés intermétalliques à base TiAl 4

I. 4 Applications optique des intermétalliques 5

I. 4. 1 Introduction 5

I. 4. 2 Applications basé principalement sur les propriétés optiques 6

I. 5 Applications des semi-conducteurs 6

Bibliographie 8

Chapitre II: Technique de calcul

II. 1. Problématique 9

II. 2 Résolution de l'équation aux valeurs propres 9

II. 2 .1 Approximation adiabatique de Born Oppenheimer 9

II .2 .2 Principe de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) 11

II. 2. 3 Le théorème de Hohenberg et Kohn 13

II. 2. 4 Equations de Kohn et Sham 14

II. 2. 5 Fonctionnelle d'échange-corrélation 15

II. 2. 5. a. Approximation de la densité locale (LDA) 16

II. 2. 5. b .Approximation du gradient généralisé (GGA) 17

Table des matières

II. 3 Ondes planes et pseudopotentiels	17
II. 3. 1 La base pour les fonctions d'ondes.....	17
II. 3. 2 L'approximation du pseudopotentiel.....	19
II. 3. 2 .1 Pseudopotentiel empirique (EPM).....	20
II. 3 .2 .2 Pseudopotentiel à norme conservée.....	20
II. 4 Détails de calculs	21
II. 4. 1 Exposition du code de calcul CASTEP	21
II. 4. 2 Optimisation géométrique	22
II. 4. 3 Convergence en Cut-off et en échantillonnage en point k	23
II. 4. 4 Élasticité linéaire, propagation des ondes.....	24
II. 4. 4. 1 Loi de Hooke	27
II. 4. 4. 2 Milieu isotrope.....	28
II. 4. 4. 3 Milieu anisotrope	31
II. 4. 4. 4 Propagation d'une onde plane	31
Bibliographies	33

Chapitre III: Résultats et discussions

III .1 Propriétés structurales	35
III .1.1 Equations d'état.....	37
III.1.2 Effet de la pression sur les propriétés structurales du CaSrSi.....	38
III. 1. 3 Effet de la pression sur les propriétés structurales du CaSrGe	41
III. 1. 4 Effet de la pression sur les propriétés structurales du CaSrSn	43
III. 1. 5 Effet de la pression sur les propriétés structurales du CaSrPb	45
III. 1. 6 Conclusion sur les propriétés structurales de CaSrTt (Tt= Si, Ge, Sn et Pb).....	48
III. 2 Propriétés élastiques des composés CaSrTt (Tt=Si, Sn, Ge et Pb)	48
III. 2. 1 Constantes élastiques C_{ij} à pression nulle	48
III. 2. 2 Effet de la pression sur les modules d'élasticités de CaSrSi.....	49
III. 2. 2. 1 Effet de la pression sur les constantes élastiques de CaSrSi.....	49

Table des matières

III. 2. 2. 2 Stabilité mécanique de CaSrSi	53
III. 2. 2. 3 Température de Debye Θ_D et les vitesses d'ondes élastiques de CaSrSi	54
III. 2. 2. 4 Anisotropie élastique du CaSrSi	56
III. 2. 3 Effet de la pression sur les modules d'élasticités de CaSrGe	59
III. 2. 3. 1 Effet de la pression sur les constantes élastiques de CaSrGe.....	59
III. 2. 3. 2 Stabilité mécanique de CaSrGe.....	61
III. 2. 3. 3 Température de Debye Θ_D et les vitesses d'ondes élastiques de CaSrGe.....	61
III. 2. 3. 4 Anisotropie élastique du CaSrGe	63
III. 2. 4 Effet de la pression sur les modules d'élasticités de CaSrSn.....	64
III. 2. 4. 1 Effet de la pression sur les constantes élastiques de CaSrSn	64
III. 2. 4. 2 Stabilité mécanique de CaSrSn	67
III. 2. 4. 3 Température de Debye Θ_D et les vitesses d'ondes élastiques de CaSrSn	67
III. 2. 4. 4 Anisotropie élastique du CaSrSn.....	69
III. 2. 5 Effet de la pression sur les modules d'élasticités de CaSrPb.....	70
III. 2. 5. 1 Effet de la pression sur les constantes élastiques de CaSrPb	70
III. 2. 5. 2 Stabilité mécanique de CaSrPb	73
III. 2. 5. 3 Température de Debye Θ_D et les vitesses d'ondes élastiques de CaSrPb	73
III. 2. 5. 4 Anisotropie élastique du CaSrPb.....	75
III. 2. 6 Conclusion sur les propriétés élastiques des CaSrTt (Tt= Si, Ge, Sn et Pb).....	76
III. 3 Propriétés thermodynamiques	77
III. 3. 1 Propriétés thermodynamique du CaSrSi	77
III. 3. 1. 1 Température de Debye Θ_D	77
III. 3. 1. 2 Capacité calorifique et coefficient d'expansion thermique α	78
III. 3. 1. 3. Effet de la température sur le module de compression B	81
III. 3. 2 Propriétés thermodynamique du CaSrGe.....	82
III. 3. 2. 1 Température de Debye Θ_D	82
III. 3. 2. 2 Capacité calorifique et coefficient d'expansion thermique.....	83

Table des matières

III. 3. 2. 3 Effet de la température sur le module de compression B	86
III. 3. 3 Propriétés thermodynamique du CaSrSn	87
III. 3. 3. 1 Température de Debye Θ_D	87
III. 3. 3. 2 Capacité calorifique et coefficient d'expansion thermique α	88
III. 3. 3. 3 Effet de la température sur le module de compression	91
III. 3. 4 Propriétés thermodynamique du CaSrPb	92
III. 3. 4. 1 Température de Debye Θ_D	92
III. 3. 4. 2 Capacité calorifique et coefficient d'expansion thermique α	93
III. 3. 4. 3 Effet de la température sur le module de compression	96
III. 3. 5 Conclusion sur les propriétés thermodynamiques des CaSrTt (Tt= Si, Ge, Sn et Pb)	97
III. 4 Propriétés électroniques	98
III. 4. 1 Propriétés électroniques du CaSrSi	98
III. 4. 1. 1 Structure de bande et densités d'états (PDOS) et (TDOS) pour CaSrSi.....	99
III. 4. 1. 2 Densité de charges électroniques de CaSrSi	101
III. 4. 2 Propriétés électroniques du CaSrGe.....	102
III. 4. 2. 1 Structure de bande et densités d'états (PDOS) et (TDOS) pour CaSrGe ...	102
III. 4. 2. 2 Densité de charges électroniques de CaSrGe.....	104
III. 4. 3 Propriétés électroniques du CaSrSn	105
III. 4. 3. 1 Structure de bande et densités d'états (PDOS) et (TDOS) pour CaSrSn....	105
III. 4. 3. 2 Densité de charges électroniques de CaSrSn	107
III. 4. 4 Propriétés électroniques du CaSrPb	108
III. 4. 4. 1 Structure de bande et densités d'états (PDOS) et (TDOS) pour CaSrPb....	108
III. 4. 4. 2 Densité de charges électroniques de CaSrPb	110
III. 4. 5 Charges transférées de Mulliken	111
III. 4. 6 Conclusion sur les propriétés électroniques des CaSrTt (Tt= Si, Ge, Sn et Pb) ...	113
III. 5 Propriétés Optiques	114

Table des matières

III. 5. 1 Propriétés Optiques du CaSrSi.....	114
III. 5. 1. 1 Fonction Diélectrique de CaSrSi.....	115
III. 5. 1. 2 Absorption optique du CaSrSi.....	116
III. 5. 1. 3 Indice de réfraction et le coefficient d'extinction du CaSrSi.....	118
III. 5. 1. 4 Fonction de perte optique et la réflectivité du CaSrSi	120
III. 5. 2 Propriétés Optiques du CaSrGe.....	122
III. 5. 2. 1 Fonction Diélectrique du CaSrGe	122
III. 5. 2. 2 Absorption optique de CaSrGe	123
III. 5. 2. 3 Indice de réfraction et le coefficient d'extinction du CaSrGe	124
III. 5. 2. 4 Fonction de perte optique et la réflectivité du CaSrGe	125
III. 5. 3 Propriétés Optiques du CaSrSn	126
III. 5. 3. 1 Fonction Diélectrique du CaSrSn.....	126
III. 5. 3. 2 Absorption optique de CaSrSn.....	127
III. 5. 3. 3 Indice de réfraction et le coefficient d'extinction du CaSrSn.....	128
III. 5. 3. 4. Fonction de perte optique et la réflectivité du CaSrSn.....	129
III. 5. 4 Propriétés Optiques du CaSrPb	130
III. 5. 4. 1 Fonction Diélectrique du CaSrPb.....	130
III. 5. 4. 2 Absorption optique de CaSrPb.....	131
III. 5. 4. 3 Indice de réfraction et le coefficient d'extinction du CaSrPb.....	132
III. 5. 4. 4 Fonction de perte optique et la réflectivité du CaSrPb.....	133
III. 5. 5 Conclusion sur les propriétés optiques de CaSrTt (Tt= Si, Ge, Sn et Pb).....	134
Bibliographie.....	136
Conclusion générale	139

Table des figures

Figure I.1 : Structures cristalline de : (a) zinc blende (B3, cF8), (b) wurtzite (B4, hP4) et (c) chalcopyrite (E11, tI16).....	7
Figure II. 1 : Evolution de l'Energie de la maille primitive de CaSrGe avec le cut-off. La référence est l'énergie du calcul de cut-off le plus élevé, à 550 eV.....	23
Figure II. 2 : Evolution de la différence d'énergie totale de CaSrGe avec le nombre de points K contenus dans la première ZB de la maille primitive de CaSrSi, la référence étant prise pour N = 512 (8×8×8) points K.....	24
Figure II. 3 : Schéma présentant les composantes de la contrainte agissant sur la surface δS . Modifié d'après Wüstefeld	25
Figure II. 4 : Représentation de la contrainte agissant sur un bloc élémentaire infinitésimal. Modifié d'après Wüstefeld	25
Figure III.1 : Maille élémentaire pour les composées CaSrTt (Tt=Si, Sn, Ge et Pb).....	37
Figure III.2 : Changement de la pression en fonction du volume pour le composé CaSrSi...39	
Figure III.3 : Variation relative des paramètres du maille a, b et c en fonction de la pression pour le composé CaSrSi.....	40
Figure III.4 : Variation relative des liaisons Si-Ca et Si-Sr en fonction de la pression pour le composé CaSrSi.....	41
Figure III.5 : Changement de la pression en fonction du volume pour le composé CaSrGe.42	
Figure III.6 : Variation relative des paramètres du maille a, b et c en fonction de la pression pour le composé CaSrGe.....	42
Figure III.7 : Variation relative des liaisons Ge-Ca et Ge-Sr en fonction de la pression pour le composé CaSrGe.....	43
Figure III.8 : Changement de la pression en fonction du volume pour le composé CaSrSn.44	

Table des figures

Figure III.9 : Variation relative des paramètres du maille a , b et c en fonction de la pression pour le composé CaSrSn	44
Figure III.10 : Variation relative des liaisons Sn-Ca et Sn-Sr en fonction de la pression pour le composé CaSrSn	45
Figure III.11 : Changement de la pression en fonction du volume pour le composé CaSrPb .	46
Figure III.12 : Variation relative des paramètres du maille a , b et c en fonction de la pression pour le composé CaSrPb	47
Figure III.13 : Variation relative des liaisons Pb-Ca et Pb-Sr en fonction de la pression pour le composé CaSrPb	47
Figure III. 14: Variation des constantes élastiques C_{ij} en fonction de la pression pour CaSrSi	50
Figure III. 15 : Module de compression B , module de cisaillement G et module de Young E en fonction de la pression pour CaSrSi à 0K	53
Figure III. 16 : Variation de la température de Debye Θ_D en fonction de la pression pour CaSrSi	55
Figure III. 17 : L'onde élastique transversale v_t , l'onde élastique longitudinale v_l , et la vitesse d'onde élastique moyenne v_m du CaSrSi en fonction de la pression à 0K	56
Figure III. 18: Variation des constantes élastiques C_{ij} en fonction de la pression pour CaSrGe	59
Figure III.19 : Module de compression B , module de cisaillement G et module de Young E en fonction de la pression pour CaSrGe à 0K	61
Figure III.20 : Variation de la température de Debye Θ_D en fonction de la pression pour CaSrGe	62
Figure III.21 : L'onde élastique transversale v_t , l'onde élastique longitudinale v_l , et la vitesse d'onde élastique moyenne v_m du CaSrGe en fonction de la pression à 0K	63
Figure III.22: Variation des constantes élastiques C_{ij} en fonction de la pression pour CaSrSn	65

Table des figures

Figure III.23 : Module de compression B , module de cisaillement G et module de Young E en fonction de la pression pour CaSrSn à 0K.....	67
Figure III.24 : Variation de la température de Debye Θ_D en fonction de la pression pour CaSrSn.....	68
Figure III.25 : L'onde élastique transversale v_t , l'onde élastique longitudinale v_l , et la vitesse d'onde élastique moyenne v_m du CaSrSn en fonction de la pression à 0 K.....	69
Figure III.26: Variation des constantes élastiques C_{ij} en fonction de la pression pour CaSrPb.....	71
Figure III.27 : Module de compression B , module de cisaillement G et module de Young E en fonction de la pression pour CaSrPb à 0K.....	72
Figure III.28 : Variation de la température de Debye Θ_D en fonction de la pression pour CaSrPb.....	74
Figure III.29 : L'onde élastique transversale v_t , l'onde élastique longitudinale v_l , et la vitesse d'onde élastique moyenne v_m du CaSrPb en fonction de la pression à 0 K.....	75
Figure III. 30 : Température de Debye de CaSrSi en fonction de la température à des pressions différentes.....	78
Figure III. 31 : la dépendance de la capacité calorifique C_V en température à différentes pressions pour CaSrSi.....	79
Figure III. 32 : Effet de la pression sur le coefficient d'expansion thermique α à différentes pressions pour CaSrSi.....	80
Figure III.33: Effet de la température sur la capacité calorifique C_p à différentes pressions pour CaSrSi.....	81
Figure III. 34: Effet de la température sur le module de compression de CaSrSi.....	82
Figure III. 35 : Température de Debye de CaSrGe en fonction de la température à des pressions différentes.....	83
Figure III. 36 : la dépendance de la capacité calorifique C_V en température à différentes pressions pour CaSrGe.....	84

Table des figures

Figure III. 37 : Effet de la pression sur le coefficient d'expansion thermique α à différentes pressions pour CaSrGe.....	85
Figure III. 38: Effet de la température sur la capacité calorifique C_p à différentes pressions pour CaSrGe.....	86
Figure III. 39: Effet de la température sur le module de compression de CaSrGe.....	87
Figure III. 40 : Température de Debye du CaSrSn en fonction de la température à des pressions différentes.....	88
Figure III. 41 : Dépendance de la capacité calorifique C_V de la température à différentes pressions pour CaSrSn.....	89
Figure III. 42: Effet de la température sur la capacité calorifique C_p à différentes pressions pour CaSrSn.....	90
Figure III. 43 : Effet de la pression sur le coefficient d'expansion thermique α à différentes pressions pour CaSrSn.....	91
Figure III. 44: Effet de la température sur le module de compression de CaSrSn.....	92
Figure III. 45 : Température de Debye du CaSrPb en fonction de la température à des pressions différentes.....	93
Figure III. 46 : la dépendance de la capacité calorifique C_V en température à différentes pressions pour CaSrPb.....	94
Figure III.47: Effet de la température sur la capacité calorifique C_p à différentes pressions pour CaSrPb.....	95
Figure III. 48 : Effet de la pression sur le coefficient d'expansion thermique α à différentes pressions pour CaSrPb.....	96
Figure III. 49: Effet de la température sur le module de compression de CaSrPb.....	97
Figure III. 50: Structure de bande calculée de CaSrSi.....	100
Figure III. 51: Calculs des densités totales et partielles d'états (TDOS et PDOS) pour CaSrSi.....	101

Table des figures

Figure III. 52 :Densité de charge électronique pour le composé CaSrSi dans le plan (040).	102
Figure III.53 : Structure de bande calculée de CaSrGe.....	103
Figure III.54 : Calculs des densités totales et partielles d'états (TDOS et PDOS) pour CaSrGe.....	104
Figure III.55 :Densité de charge électronique pour le composé CaSrGe dans le plan(040).	105
Figure III.56 : Structure de bande calculée de CaSrSn.....	106
Figure III.57 : Calculs des densités totales et partielles d'états (TDOS et PDOS) pour CaSrSn.....	107
Figure III. 58 :Densité de charge électronique pour le composé CaSrSn dans le plan (040).	108
Figure III. 59 : Structure de bande calculée de CaSrPb.....	109
Figure III. 60 : Calculs des densités totales et partielles d'états (TDOS et PDOS) pour CaSrPb.....	110
Figure III. 61 :Densité de charge électronique pour le composé CaSrPb dans le plan (040)	111
Figure III.62 : Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour CaSrSi.....	116
Figure III.63 : Dépendance énergétique de l'absorption α pour CaSrSi.....	117
Figure III.64 : Indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ pour CaSrSi.....	120
Figure III.65 : - (a) Spectre de perte d'énergie d'électrons $L(\omega)$ pour CaSrSi.....	121
- (b) Spectre de réflectivité optique $R(\omega)$ pour CaSrSi.	
Figure III.66 : Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour CaSrGe.....	122
Figure III.67 : Dépendance énergétique de l'absorption pour CaSrGe.....	123
Figure III.68 : Indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ pour CaSrGe.....	124

Table des figures

Figure III.69: - (a) Spectre de perte d'énergie d'électrons $L(\omega)$ pour CaSrGe.....	125
- (b) Spectre de réflectivité optique $R(\omega)$ pour CaSrGe.	
Figure III.70: Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour CaSrSn.....	126
Figure III.71 : Dépendance énergétique de l'absorption pour CaSrSn.....	127
Figure III.72: Indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ pour CaSrSn.....	128
Figure III.73: - (a) Spectre de perte d'énergie d'électrons $L(\omega)$ pour CaSrSn.....	130
- (b) Spectre de réflectivité optique $R(\omega)$ pour CaSrSn.	
Figure III.74: Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour CaSrPb.....	131
Figure III.75 : Dépendance énergétique de l'absorption pour CaSrPb.....	132
Figure III.76: Indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ pour CaSrPb.....	133
Figure III.77: - (a) Spectre de perte d'énergie d'électrons $L(\omega)$ pour CaSrPb.....	134
- (b) Spectre de réflectivité optique $R(\omega)$ pour CaSrPb.	

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Les relations entre les constantes élastiques.....	29
Tableau III. 1. L'équilibre des paramètres structuraux pour CaSrTt (Tt=Si, Sn, Ge et Pb) obtenue à partir de nos calculs. Les paramètres de maille a, b, et c sont en Å ⁰ et le volume de la maille élémentaire d'équilibre (V ₀) est en Å ⁰³	36
Tableau III.2: Constantes élastiques anisotropes, <i>C_{ij}</i> (en GPa), pour <i>CaSrSi</i> , <i>CaSrGe</i> , <i>CaSrSn</i> et <i>CaSrPb</i> en phase orthorhombique, calculées à 0 GPa dans le cadre de l'approximation GGA.....	49
Tableau III.3 : constantes élastiques calculées <i>C_{ij}</i> (GPa), module de compression <i>B</i> (GPa) et le module de cisaillement <i>G</i> (GPa), <i>B / G</i> et le rapport de Poisson σ de CaSrSi sous pression <i>P</i> (GPa) jusqu'à 40 GPa à 0 K.....	52
Tableau III.4: Facteurs d'anisotropie de cisaillement (<i>A₁</i> , <i>A₂</i> et <i>A₃</i>), le module de compression linéaire (<i>B_a</i> , <i>B_b</i> et <i>B_c</i>) le long des axes a, b et c, ainsi que des facteurs d'anisotropie (<i>A_{Bb}</i> , <i>A_{Bc}</i>) de CaSrSi sous pression <i>P</i> (GPa).....	57
Tableau III.5 : constantes élastiques calculées <i>C_{ij}</i> (GPa), module de compression <i>B</i> (GPa) et le module de cisaillement <i>G</i> (GPa), <i>B / G</i> et le rapport de Poisson σ de CaSrGe sous pression <i>P</i> (GPa) jusqu'à 40 GPa à 0 K.....	60
Tableau III.6: Facteurs d'anisotropies de cisaillement (<i>A₁</i> , <i>A₂</i> et <i>A₃</i>), le module de compression linéaire(<i>B_a</i> , <i>B_b</i> et <i>B_c</i>) le long des axes a, b et c, ainsi que des facteurs d'anisotropie (<i>A_{Bb}</i> , <i>A_{Bc}</i>) de CaSrGe sous pression <i>P</i> (GPa).....	64
Tableau III.7 : constantes élastiques calculées <i>C_{ij}</i> (GPa), module de compression <i>B</i> (GPa) et le module de cisaillement <i>G</i> (GPa), <i>B/G</i> et le rapport de Poisson σ de CaSrSn sous pression <i>P</i> (GPa) jusqu'à 40 GPa à 0 K.....	66

Liste des tableaux

Tableau III.8:Facteurs d'anisotropies de cisaillement (A_1, A_2 et A_3), le module de compression linéaire (B_a, B_b et B_c) le long des axes a, b et c, ainsi que des facteurs d'anisotropie (A_{Bb}, A_{Bc}) de CaSrSn sous pression P (GPa).....**70**

Tableau III.9 : constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa), module de compression B (GPa) et le module de cisaillement G (GPa), B/G et le rapport de Poisson σ de CaSrPb sous pression P (GPa) jusqu'à 40 GPa 0 K.....**72**

Tableau III.10:Facteurs d'anisotropies de cisaillement (A_1, A_2 et A_3), le module de compression linéaire (B_a, B_b et B_c) le long des axes a, b et c, ainsi que des facteurs d'anisotropie (A_{Bb}, A_{Bc}) de CaSrPb sous pression P(GPa).....**76**

Tableau III.11: Charges partielles et totales et charges transférées pour CaSrSi, CaSrGe, CaSrSn et CaSrPb, issues de l'analyse de population de Mulliken.....**113**

Introduction générale

I. Introduction Générale

Le travail de cette thèse s'inscrit dans le cadre de la prédiction des propriétés et des comportements des matériaux dans une large gamme de pressions et de températures. Aujourd'hui, La simulation numérique s'avère un outil incontournable qui a permis d'innombrables progrès scientifiques et techniques, soit comme soutien à l'expérimentation pour réduire les investissements, soit comme unique recours lorsque l'expérimentation est inaccessible.

Les travaux présentés dans ce manuscrit sont donc issus de ce constat. C'est avec cette perspective que nous nous sommes intéressés à de nouveaux composés semi-conducteurs CaSrTt (Tt = Si, Ge, Sn et Pb) pour étudier leurs propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques.

Ces composés sont des métaux-tetrelide alcalino-terreux de phases intermétalliques polaires (Ae = Ca, Sr et Tt = Si, Ge, Sn et Pb). Ils forment une série de types de structures connexes avec des caractéristiques similaires. La structure et la synthèse de cristaux de ces nouveaux systèmes intermétalliques représentent une classe prometteuse de matériaux électroniques avec une gamme d'applications potentielles en électronique d'où l'intérêt de leur caractérisation. Cependant, comme ce sont de nouveaux composés, l'une des difficultés majeures rencontrées dans notre étude était l'absence d'information totale sur leurs propriétés donc nous faisons références à leurs analogues.

Ce mémoire est structuré de la façon suivante :

Dans le chapitre I, nous décrivons les progrès des études sur les composés intermétalliques puis l'application envisagée des composés intermétalliques à base TiAl (TiAl est pris comme exemple) et enfin l'application optique des intermétalliques.

Le second chapitre est constitué de deux parties :

- la première partie présente les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), méthode employé pour résoudre le problème électronique résultant de l'introduction de l'approximation de Born-Oppenheimer sur l'équation de Schrödinger multi-corps, et les approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation. Nous présentons

Introduction Générale

l'approche utilisée pour résoudre les équations monoélectroniques de Kohn-Sham, l'approche des ondes planes pour l'expansion des orbitales monoélectroniques de Kohn-Sham et l'approche des pseudopotentiels pour traiter l'interaction coulombienne électrons-noyau (potentiel externe).

-La deuxième partie présente une description approfondie du code de calcul utilisé dans le présent travail : le code CASTEP, employé pour simuler les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composés considérés et le programme GIBBS utilisé pour calculer les propriétés thermodynamiques.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation de nos résultats obtenus pour les quatre composés CaSrSi, CaSrGe, CaSrSn et CaSrPb concernant :

- Les propriétés structurales
- Les propriétés élastiques
- Les propriétés électroniques
- Les propriétés thermodynamiques
- Les propriétés optiques

Les résultats sont discutés tout au long de ce mémoire et une conclusion générale est présentée dans la dernière partie.

Chapitre I: Propriétés et Applications des Intermétalliques

I. 1 Introduction

Lorsque deux éléments A et B sont miscibles en toutes proportions et forment une solution solide continue pour certains domaines de concentration, il peut se former des structures. Les composés AB, A₃B, AB₃ sont des exemples de ces nouvelles phases. Le nom de phases intermédiaires est plutôt réservé à celles qui possèdent une structure différente de celle des métaux de base ou des solutions solides terminales.

Un alliage forme un composé dit intermétallique pour certaines compositions chimiques et sous certaines conditions de pression et de température. Contrairement à un alliage classique, où des atomes de natures différentes peuvent être répartis aléatoirement sur un même site cristallographique, un composé intermétallique est constitué de l'alternance périodique d'atomes. Ainsi, lorsque l'on regarde une maille élémentaire, on voit ressortir une structure cristalline. Par exemple, dans le cas du composé FeAl, qui présente une structure cubique à face centrée, les sous-réseaux de fer et d'aluminium forment chacun une structure cubique simple. Ce composé cristallise dans la structure B2 selon la notation *Strukturbericht*[1].

Les composés intermétalliques se forment lorsque les atomes de l'alliage ont une forte différence d'électronégativité ; la densité électronique devient alors hétérogène, la liaison n'est plus strictement métallique mais devient partiellement covalente ou ionique[1].

I. 2 Progrès des études sur les composés intermétalliques

Avant les années 70, très peu de progrès ont été faits dans les études et les développements sur les composés intermétalliques en raison de leur fragilité intrinsèque à la température ambiante, cela limitait leurs utilisations industrielles. A la fin des années 70, quelques progrès remarquables sur les études de certains composés intermétalliques ont déclenché à nouveau l'intérêt du monde entier pour les alliages intermétalliques [2]. En 1976, les chercheurs américains ont trouvé que, par addition d'élément et par la technique de métallurgie des poudres, la ductilité et la résistance d'alliage à base de TiAl et de Ti₃Al pouvaient être améliorées [3]. Ensuite, ils ont trouvé qu'à la température ambiante, après

avoir substitué partiellement au Co du Ni ou du Fe, le composé Co_3Al pouvait être transformé d'une structure hexagonale à une structure 112, ce qui présente une certaine ductilité [4]. En 1979, les chercheurs américains et japonais ont indiqué presque en même temps que, par l'addition de l'élément bore, la ductilité de composé Ni_3Al pouvait être significativement améliorée [5].

Depuis ces 20 dernières années, les composés intermétalliques sont largement étudiés, les plus grands progrès concernent les composés intermétalliques de types A_3B et AB dans les trois systèmes tels que Ni-Al, Fe-Al, et Ti-Al. Les composés intermétalliques tels que Ni_3Al , NiAl, TiAl, et Ti_3Al présentent de bonne tenue en température, ils pourraient donc être utilisés comme matériaux de structure mécanique à haute température. Actuellement, certains éléments de turboréacteurs fabriqués en alliages de Ni_3Al , de TiAl et de Ti_3Al sont en train d'être testés en dimensions réelles. En particulier, les composants en alliages de Ti_3Al sont déjà utilisés en pratique. Les composés de Fe-Al sont également prometteurs dans le domaine industriel grâce à leurs bas coûts d'accès, à leurs ressources mondiales et à leurs hautes résistances à l'oxydation. Ils attirent donc beaucoup de chercheurs dans le monde entier [6]. Ces dernières années, de nouveaux systèmes de composés intermétalliques ayant des structures beaucoup plus complexes et des points de fusion beaucoup plus élevée tels que Nb-Al, Be-Nb, Mo-Si deviennent une nouvelle orientation d'étude et une nouvelle tendance de développement comme de nouveaux systèmes de matériaux de structure en température [7].

I. 3 Application envisagée des composés intermétalliques à base TiAl

Les alliages intermétalliques constituent une nouvelle classe de matériaux de structure pour des applications très variées [8] : spatiales, automobiles, aéronautiques etc. Dans le domaine spatial, la réalisation de projets tels que les avions hypersoniques permettrait de développer et d'explorer l'espace en réduisant les coûts d'accès aux orbites basses. Ces avions hypersoniques peuvent être conçus pour décoller et atterrir comme les avions conventionnels et seraient réutilisables, ce qui permettrait de réduire leur coût. Pour augmenter les performances du véhicule, il faut des matériaux plus légers pour réduire la masse de l'avion et le coût d'accès. Il semble donc que la mise au point de matériaux légers et résistants en température soit l'une des conditions majeures à l'aboutissement de ce projet.

En ce qui concerne les applications dans les moteurs aéronautiques, on cherche à développer des turbines petites et efficaces, ceci implique un rapport poussé/masse plus élevé.

Dans les turboréacteurs, les performances de machines dépendent du rapport poussée/masse, ces pièces sont soumises à des températures élevées. Pour améliorer les performances, le concept de masse est donc l'un des premiers critères à prendre en compte. En effet, dans les pièces tournantes, une grande partie de la charge mécanique est générée par les forces centrifuges, ces pièces sont alors le siège de contraintes mécaniques directement corrélées à leur masse et à la vitesse de rotation. A ces contraintes s'ajoutent les contraintes thermiques, car les pièces sont soumises à des températures très élevées.

I. 4 Applications optique des intermétalliques

I. 4. 1 Introduction

Du fait de leurs propriétés électroniques, les applications optiques des composés intermétalliques (IMCs) constitue un très grand volet. La plupart des processus de base étant utilisés aujourd'hui comme un objet de recherche. La principale amélioration est dans l'incroyable degré de sophistication atteint dans certaines applications. L'utilisation des IMCs en 1967 étaient principalement composés de semi-conducteurs, métal-métal ou métal-métalloïde choisis pour les valeurs de leurs gaps d'énergies et mobilités de porteurs. Les modifications de leurs caractéristiques optiques et électriques ont été obtenues par dopage d'échantillons avec les distributions spécifiées d'impuretés comme pour les photo-détecteurs, et les cellules photovoltaïques, en utilisant des sources de photons électroluminescence, et la découverte récente des lasers d'injection GaAs (décrits par Roberts (1967)) [9]. Ainsi GaAs était déjà reconnu comme un IMC important pour des applications optiques. Il reste extrêmement important, de jouer un rôle essentiel dans nombreux produits d'aujourd'hui qui dépendent, ou impliquent, les propriétés optiques d'un IMC.

Récemment, dans le but d'améliorer les performances de ces types d'appareils, Les caractéristiques souhaitées des matériaux pour des applications spécifiques ont souvent été obtenus en choisissant des rapports appropriés de composants dans ternaire, quaternaire ou de matériaux multi-composants. Sauf dans des cas particuliers, ces matériaux intermétalliques ne sont pas des composés simples binaires ou ternaires mais alliages d'IMCs.

Les composés intermétalliques $R_xT_yX_z$ associant un élément semi-métallique X (=élément p) à deux métaux R et T de tailles et d'électronégativités nettement différentes (R = Sc, Y, lanthanide, U ; T = métal de transition ou alcalino-terreux) sont pour la plupart des composés atypiques dont le comportement à peu près métallique cache des interactions localisées, de type covalent, entre métaux et élément X semi-métallique. L'étude de leurs propriétés structurales et magnétiques présente un intérêt fondamental pour la compréhension de nombreux phénomènes physiques (magnétisme, supraconductivité, fermions lourds, valences intermédiaires, ...) mais également appliqué (aimants permanents, matériaux magnéto-réfrigérants, ...). L'étude des structures cristallines et électroniques, responsables des propriétés physiques et chimiques, permet de mieux comprendre la cristallographie de ces matériaux comme les liaisons responsables de leur stabilité, d'analyser les différents couplages responsables des propriétés magnétiques et d'établir un lien entre les propriétés structurales et magnétiques de ces composés [10].

I. 4. 2 Applications basé principalement sur les propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être utilisées dans un certain nombre de façons. Les IMCs ont individuellement des propriétés optiques qui leur font des choix appropriés pour l'utilisation dans des régions spécifiques de longueur d'onde optique. Lorsque les caractéristiques optiques acceptables sont combinées avec d'autres propriétés, tels que la faible densité et / ou la résistance aux dégâts d'irradiation, les IMCs apparaissent comme très important dans la société hautement technologique d'aujourd'hui. Ces systèmes dépendent des propriétés interdépendantes tels que réflexion, transmission, absorption et / ou de l'indice de réfraction. Les changements dans l'une de ces propriétés en raison de, par exemple, les changements de température ou les changements de composition au moyen de dopage sélectif, sont également utilisés [11].

I. 5 Applications des semi-conducteurs

En général, les composés semi-conducteurs présentent une structure de diamant ou un de ses dérivés en tant que base. Cette structure dispose de deux types de position: la position c.f.c et la position cubique centré de la moitié des octants. La **figure I.1** montre la relation

entre la structure zinc blende associée, la structure de wurtzite, et la structure chalcopyrite [12].

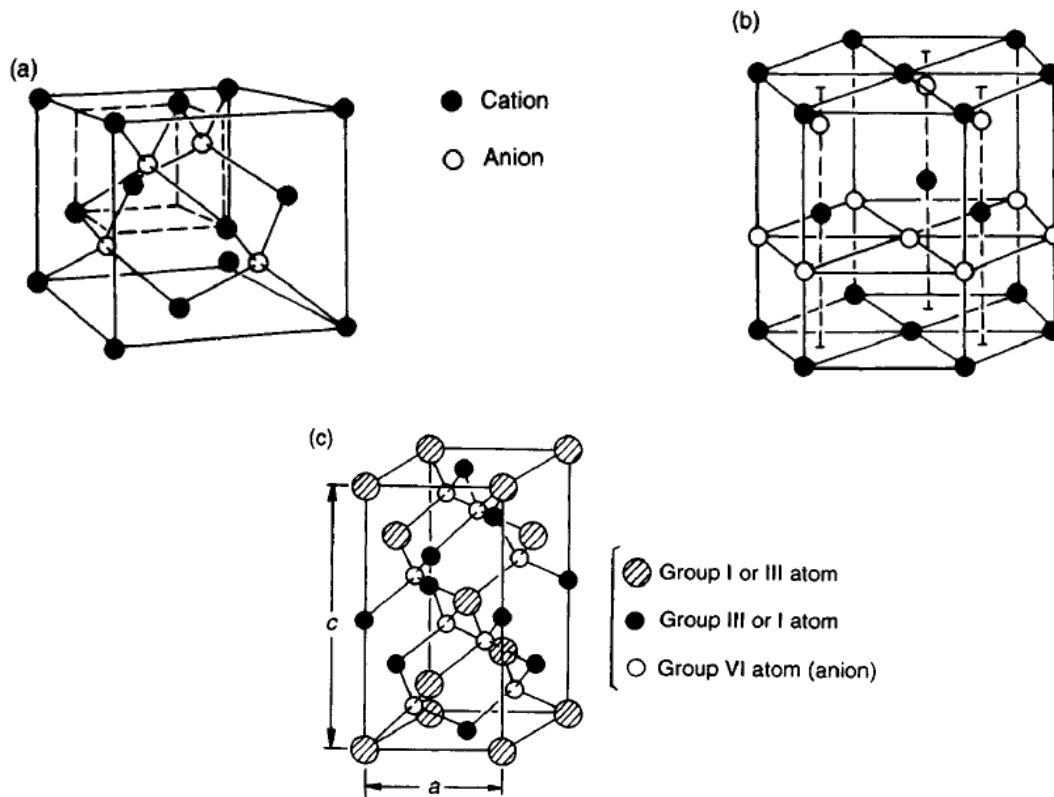


Figure I.1 : Structures cristalline de : (a) zinc blende (B3, cF8), (b) wurtzite (B4, hP4) et (c) chalcopyrite (E11, tI16).

Un grand nombre des composés semi-conducteurs présentent une variété de phénomènes optiques, tels que la luminescence, émission du faisceau laser, et des effets optiques non linéaires, beaucoup de ces composés sont des porteurs de charge avec des mobilités électroniques élevées que le silicium. En outre, il existe un large choix de matériaux à partir des mêmes groupes de composés dans la construction de solutions solides ternaires et quaternaires de la structure du diamant. Par conséquent, il est possible de modifier les propriétés fondamentales d'un semi-conducteur, tels que l'intervalle de bande interdite, la mobilité, et le paramètre de maille. Il en résulte une souplesse dans la conception d'un matériau pour une variété d'applications.

Bibliographie

- [1] John Wiley & Sons, Chichester, 1086 *Intermetallic Compounds, Vol. 3: Progress*, edited by J. H. Westbrook and R. L. Fleischer (2002).
- [2] F. H. Froes, C. Suryanayana, D. Eliezer, *J. Mater. Sci* , 27. 5113. (1992).
- [3] H. A. Lipsitt, , *Aviation Week*, 81 . 81. (1976).
- [4] C. T., Liu, *J. Nucl, Nucl. Metall.*, 85-86. 907. (1979).
- [5] Aoki K., O. Izumi, *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, 43. 1190. (1979).
- [6] Chen Y. S., *Material Science and Engineering*, 8. 30. (1990).
- [7] R. C. Westwood, *Metall. Trans. B*, 19. 155. (1988).
- [8] Dimiduk D. M., Martin P. L., Kim Y. –W., *Mater. Sci. & Eng. A*, 243. 281-288. (1999).
- [9] B. W. Roberts. *In Intermetallic Compounds* (ed. J. H. Westbrook). Wiley, New York, . 501. (1967).
- [10] P. Lemoine; Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy France (2011).
- [11] A. M. Stoffel , and Schneider, J. . *Appl. Phys*, 41(3), 1405. (1970).
- [12] J. H. Westbrook and R. L. Fleischer .*Magnetic, Electrical and Optical Applications of Intermetallic Compounds*. Edited by ©1995, John Wiley & Sons Ltd (2000).

Chapitre II :

Technique de calcul

II. 1. Problématique

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide [1]. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux. D'un point de vue microscopique le problème peut être établi d'une manière simple. Ceci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger décrivant un système cristallin périodique, composé de noyaux atomiques (n) en interaction mutuelle et d'électrons de spin σ_i positionnés à $\vec{R} = \{\vec{R}_I; I = 1, \dots, N_n\}$ et à $\vec{r} = \{\vec{r}_i, \sigma_i; i = 1, \dots, N_e\}$ respectivement

$$\hat{H}\psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{II. 1})$$

Où dans le cas simple, l'Hamiltonien se compose de cinq termes : l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions entre eux.

$$\hat{H} = \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \bar{U}_{nn}(\vec{R}) + \bar{U}_{ee}(\vec{r}) + \bar{U}_{ne}(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{II. 2})$$

La solution d'un tel problème ainsi que son éventuelle représentation analytique s'annonce une tâche difficile compte tenu de la mémoire limitée des outils informatiques. Cependant, il est possible de reformuler le problème en employant les théorèmes et les approximations

II. 2 Résolution de l'équation aux valeurs propres

II. 2.1 Approximation adiabatique de Born Oppenheimer

Les problèmes auxquels nous nous intéressons ici ne font pas intervenir les degrés de liberté internes des noyaux. En outre, ces derniers s'étendent sur une échelle à plusieurs grandeurs plus petites que celle des électrons et concentrent l'essentiel de la masse, ce qui les rend beaucoup plus lents que les électrons. Par conséquent il est possible de les considérer comme ponctuels et de les traiter de manière classique. Il est donc possible de découpler le déplacement ionique (dynamique cristalline) de celui des électrons $\psi(\vec{R}, \vec{r}) = \chi(\vec{R})\phi(\vec{R}, \vec{r})$ et

ainsi préjuger que la mobilité électronique (φ) ne dépend pas de la vitesse des noyaux mais seulement de leurs positions.

La justification détaillée de cette approximation n'est pas aisée. D'un point de vue physique elle signifie que le mouvement des électrons se fait à m donnée, c'est-à-dire que le mouvement (lent, quasi-statique) des noyaux intervient de fait dans les états électroniques comme une simple variation paramétrique de chacun d'entre eux. On néglige par conséquent les transitions induites d'un état à un autre ; autrement dit, les électrons s'adaptent instantanément à la configuration lentement variable des noyaux, d'où la notion adiabatique. Cette hypothèse est connue sous le nom de l'approximation adiabatique de Born Oppenheimer [2].

Le mouvement du système (électrons et noyaux) est décrit par deux étapes successives :

a/ Les électrons sont supposés réagir instantanément au déplacement ionique. De ce fait, dans l'équation des coordonnées électroniques, les positions des ions sont considérées comme des paramètres externes immobiles.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{U}_{ne} + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{nn} \quad (\text{II. 3})$$

$$\hat{H}_{\vec{R}} \varphi_{\vec{R}}^0(\vec{r}) = E^{B0}(\vec{R}) \varphi_{\vec{R}}^0(\vec{r}) \quad (\text{II. 4})$$

Où le dernier terme de l'Hamiltonien est constant et a été introduit dans le but de préserver la neutralité du système et d'éviter la divergence des valeurs propres. L'énergie totale propre à l'état fondamental du système pour des positions nucléaires fixes est tel que :

$$E^{B0}(\vec{R}) = \langle \varphi_{\vec{R}}^0 | \hat{H} | \varphi_{\vec{R}}^0 \rangle = \min \langle \varphi_{\vec{R}} | \hat{H} | \varphi_{\vec{R}} \rangle \quad (\text{II. 5})$$

Et décrit une surface dans l'espace des coordonnées ioniques dite surface de Born Oppenheimer.

b/ Les ions se déplacent selon une énergie potentielle effective incluant leur répulsion coulombienne, ainsi que l'effet d'écrantage des électrons.

$$\hat{H}^{B0} = \hat{T}_n + E^{B0}(\vec{R}) \quad (\text{II. 6})$$

$$\hat{H}^{BO} \chi(\vec{R}) = E \psi(\vec{R}) \quad (\text{II. 7})$$

La séparation des degrés de liberté des électrons de ceux des nucléons, obtenue grâce à l'approximation adiabatique s'avère très importante, du fait que si les électrons doivent être forcément traités par la mécanique quantique, les degrés de liberté ionique quand à eux dans la plupart des cas, sont traités d'une manière classique.

II .2 .2 Principe de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une théorie basée sur le théorème qui montre que toutes les propriétés (les états propres de N corps) d'un système de particules en interaction sont déterminées par la densité $n_0(r)$ de l'état fondamental. Ainsi toute observable d'écrivant le système est une fonctionnelle de la densité $n_0(r)$. Cette affirmation a été démontrée par Hohenberg et Kohn [3] à travers des théorèmes.

- Le premier théorème permet de dire que le potentiel V_{ext} est déterminé par la densité électronique de l'état fondamental. L'Hamiltonien du système et les états propres à N corps du système sont donc complètement déterminés par le donnée de la densité de électronique $n_0(r)$.
- Le deuxième théorème énonce que l'on peut définir l'énergie totale comme une fonctionnelle de la densité $E^{\text{HK}}[n(r)]$, comprenant une contribution d'énergie cinétique $T^{\text{HK}}[n(r)]$ et une contribution d'interaction entre électrons

$E^{\text{HK}}_{\text{int}}[n(r)]$, dont la minimisation par rapport à $n(r)$ fournit l'énergie de l'état fondamental et la densité électronique de l'état fondamental $n_0(r)$.

En dépit de la puissance des deux théorèmes (théorèmeHK) nous n'avons toujours pas de méthode pratique pour résoudre le problème à N corps.

Des simplifications ont été apportées par Kohn et Sham [4]. Les équations Kohn-Sham sont des équations à une particule qui donnent la densité exacte ainsi que l'énergie totale du problème à plusieurs corps.

L'équation de Kohn et Sham(K-S) s'écrit alors comme suit:

$$(H^{KS} - \varepsilon_\alpha) \psi_\alpha(r) = 0 \quad (\text{II. 8})$$

Et nous fournit un ensemble de fonctions d'ondes à 1électron $\psi_\alpha(r)$ et d'énergies ε_α . L'état fondamental de Kohn et Sham (K-S) est alors obtenu en remplissant les orbitales d'énergies minimales par les N électrons du système conformément au principe de Pauli.

Dans ce système, la densité électronique est :

$$n(\alpha) = \sum_{\alpha=1}^N |\psi_\alpha(r)|^2 \quad (\text{II. 9})$$

L'énergie totale de l'état fondamental d'un système de N électrons s'écrit sous la forme:

$$E^{KS} = T^{KS}[n] + \int_V V_{ext}(r)n(r) + E_{Hartree}[n] + E_{XC}[n] \quad (\text{II. 10})$$

$T^{KS}[n]$ est la fonctionnelle décrivant l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction et avec la même densité électronique dans l'état fondamental que celle du gaz d'électrons avec interactions. $E_{Hartree}[n]$ définit l'interaction classique électrons-électrons de la densité continue d'électrons $n(r)$.

Tous les effets des interactions électrons-électrons sont regroupés dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[n]$ et dans $E_{Hartree}$ que sont regroupés. L'énergie d'échange et corrélation est donnée par:

$$E_{XC}[n] = \langle T \rangle - T^{KS}[n] + \langle V_{int} \rangle - E_{Hartree}[n] \quad (\text{II. 11})$$

Et le potentiel de Kohn et Sham s'écrit:

$$V^{KS}(r) = V_{ext}(r) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(r)} \quad (\text{II. 12})$$

Où $V_{ext}(r)$ est le potentiel du aux noyaux,

$\frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(r)}$ est le potentiel de Hartree, le potentiel de répulsion Coulombienne entre électrons,

Et $\frac{\delta E_{XC}}{\delta n(r)}$ est le potentiel d'échange et corrélation.

La difficulté consiste à faire des bonnes approximations de $E_{xc}[n]$, qui si elle était connue exactement donnerait la vraie énergie et la vraie densité de l'état fondamental du système d'électrons en interaction.

En pratique la résolution de problème à 1 électron nécessite une densité $n_{in}(r)$ d'essai qui est utilisée pour générer $V^{KS}(r)$. On résout alors l'équation (II. 8) qui nous permet

d'obtenir une nouvelle densité $n_{out}(r)$. On recommence cette procédure jusqu'à l'auto-cohérence $(n_{out}(r) = n_{in}(r))$.

II. 2. 3 Le théorème de Hohenberg et Kohn

L'approche de Hohenberg et Kohn, vise à faire de la DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps. Cette formulation s'applique à tout système de particules interagissant mutuellement dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$ où l'Hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II. 13})$$

Le principe fondateur de la DFT se résume en deux théorèmes, introduit en premier temps par Hohenberg et Kohn [3] qui affirment qu'il y a une bijection entre l'ensemble des potentiels $V_{ext}(r_i)$ et celui des densités minimisant l'équation (1.8), se basant sur les points suivants :

- a) L'énergie totale de l'état fondamental d'un système à des électrons interagissants, est une fonctionnelle (inconnue) unique de la densité électronique :

$$E_{HK} = T[n] + E_{int}[n] + \int V_{ext}(r) d^3r + E_{nn}(\vec{R}) = F_{HK}[n] + \int V_{ext}(r) d^3r + E_{nn}(\vec{R}) \quad (\text{II. 14})$$

- b) En conséquence obtenir la densité $n_0(r)$ minimisant l'énergie associée à l'Hamiltonien (II.13) permet d'évaluer l'énergie de l'état fondamental du système. Principe établi dans le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn qui précise que la densité qui minimise l'énergie est celle de l'état fondamental.

$$E^{BO}(\vec{R}) = \min E(\vec{R}, n(\vec{r})) \quad (\text{II. 15})$$

Cependant, comme l'état fondamental est concerné, il est possible de remplacer la fonction d'onde du système ($3 N_e$ dimensions dans l'espace de Hilbert) par la densité de charge électronique (3 dimensions dans l'espace réel), qui par conséquent devient la quantité fondamentale du problème. En principe, le problème se résume à minimiser l'énergie totale

du système en respectant les variations de la densité gérance par la contrainte sur le nombre de particules $\int n(\vec{r})d^3r = N_e$. A cette étape la DFT permet de reformuler le problème, pas de le résoudre compte tenu de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle $F_{HK} [n]$.

II. 2. 4 Equations de Kohn et Sham

Le système électronique est décrit par sa densité de charge. Cette grandeur est déterminée grâce au théorème Hohenberg et Kohn [3] qui permet de spécifier les propriétés d'un système d'électrons en interaction. Ce théorème est le fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Il stipule que la densité électronique de l'état fondamental $n(\vec{r})$ est uniquement caractérisée par une condition de minimum de l'énergie totale E_{tot} qui est une fonctionnelle de la densité $n(\vec{r})$ dont l'expression dans le système d'unités atomiques $e^2 = \hbar = m = 1$ s'écrit:

$$E_{tot} [n(\vec{r})] = T_0 [n(\vec{r})] + \int V_{eN}(r)n(\vec{r})d^3r + \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d^3rd^3r' + E_{xc} [n(\vec{r})] + E_{ion-ion} \quad (\text{II.16})$$

$T_0 [n(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons $n(\vec{r})$ sans interaction, le troisième terme est l'interaction électrostatique classique de la densité de charge électronique.

$E_{ion-ion}$ est l'interaction ion-ion, $E_{xc} [n(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation dont la fonctionnelle n'est pas connue exactement, mais pour laquelle des approximations pratiques ont été proposées (LDA,GGA, etc) avec des paramétrisations appropriées. La variation de la fonctionnelle de l'énergie totale par rapport à $n(\vec{r})$ avec la contrainte du nombre d'électrons fixé aboutit à un potentiel effectif V_{eff} à une particule. Ce potentiel est celui d'un système d'électrons non interagissants apte à décrire de façon équivalente le système d'électrons initial. Le problème revient alors à résoudre un ensemble d'équations à une particule appelée équations de Kohn et Sham pour trouver la densité dans l'état fondamental $n(\vec{r})$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.17})$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ion}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \quad (\text{II.18})$$

$$n(\vec{r}) = \sum_i n_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.19})$$

Ou n_i est l'occupation de l'état $\psi_i(r)$.

L'équation (II.17) à un électron a la même forme qu'une équation de Schrödinger dont la résolution fournit les orbitales ψ_i et les valeurs propres ε_i de Kohn et Sham. Le potentiel effectif se compose du potentiel externe V_{ion} du aux ions extérieurs agissant sur les électrons, du potentiel de Hartree purement électrostatique comprenant l'auto-interaction du gaz d'électrons et du potentiel d'échange et de corrélation qui introduit toutes les corrections nécessaires provenant de l'interaction entre les électrons. Le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} est défini par :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \quad (\text{II.20})$$

Le potentiel V_{eff} dépend de ses fonctions propres par l'intermédiaire de la densité électronique.

La relation (II.19) représente la densité de charge de l'état fondamental. Les équations (II.17–II.19) sont connues sous la désignation d'équation de Kohn et Sham et peuvent être résolues de manière auto-cohérente par diverses méthodes dès que l'on adopte une forme explicite pour $E_{xc}[n(\vec{r})]$. La fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation étant très complexe à définir, des approximations ont été développées.

II. 2. 5 Fonctionnelle d'échange-corrélation

La seule incertaine dans l'approche de Kohn et Sham (KS) est le terme d'échange-corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de K-S difficile, Néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité, ceci dit l'énergie E_{xc} écrite sous la forme :

$$E_{xc}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}([n], r) d^3r \quad (\text{II.21})$$

$\varepsilon_{xc}([n], r)$: est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point r , elle dépend de $n(r)$ dans le voisinage de r . Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès de la matière. Nous allons apporter quelques définitions des plus populaires d'entre elles.

II. 2. 5. a. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et corrélation est l'*approximation de la densité locale*, ou LDA. Cette approximation fait l'hypothèse que la densité change assez lentement, ce qui permet d'écrire:

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (\text{II. 22})$$

Où $n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\vec{r}))$ est la densité d'énergie d'un gaz homogène d'électrons de densité $n(\vec{r})$.

En d'autres termes, on postule qu'en chaque point \vec{r} , on remplace les systèmes réel par un gaz homogène d'électrons de densité $n(\vec{r})$. Dans l'approximation LDA le potentiel d'échange-corrélation prend la forme suivante:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\vec{r})) + n(\vec{r}) \frac{d\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\vec{r}))}{dn(\vec{r})} \quad (\text{II. 23})$$

$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\vec{r}))$ est l'énergie d'échange -corrélation d'un électron du gaz homogène.

Elle remplace donc le potentiel d'échange et corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent. Le gaz d'électrons est pris de la même densité que la densité au point calculé. Ceci permet d'en donner une expression exacte en interpolant des calculs Monte-Carlo. Ceci à été fait au début des années 80 [5]. La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable. Cependant, elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [6,7]. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2%), mais peut devenir importante quand des liaisons de types Van der Waals sont en jeu.

II. 2. 5. b .Approximation du gradient généralisé (GGA)

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. La GGA (*Generalized Gradient Approximation*) [8] permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA sur-corrige parfois la LDA [9,10].

L'énergie d'échange-corrélation en GGA s'écrit de la manière suivante [11]:

$$E_{xc}^{GGA} [n(\vec{r})] = \int F_{xc}(n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|) d\vec{r} \quad (\text{II. 24})$$

Où F_{xc} est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité locale.

A l'instar $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\vec{r}))$ en LDA, la grandeur $F_{xc}(n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|)$ doit être paramétrée d'une façon analytique à fin de faciliter les calculs. Il existe nombreuses formes de F_{xc} , dont les plus couramment utilisées sont celles introduites par Becke [12], Perdew et Wang [13], et Perdew, Burke et Ernzerhof [8].

II. 3 Ondes planes et pseudopotentiels

II. 3. 1 La base pour les fonctions d'ondes

Pour pouvoir résoudre numériquement les équations de Kohn–Sham, il est nécessaire de concrétiser les fonctions d'onde mono-électroniques pour un développement sur un système de fonction de base. Les ondes planes sont de bonnes candidates car elles forment un système de base asymptotiquement complet et pratique à manipuler. Elles sont indexées par les vecteurs \vec{G}_m du réseau réciproque et limitées en pratique par une valeur maximale \vec{G}_{max} . Le développement d'une fonction mono-électronique qui satisfait automatiquement le théorème de Bloch est:

$$\psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_m C_{i,m} \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp\left[i(\vec{k} + \vec{G}_m) \cdot \vec{r}\right] = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \cdot \frac{1}{\sqrt{N_{cell}}} U_{i,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{II. 25})$$

où i est l'indice de bandes et $\Omega = N_{cell} \times \Omega_{cell}$.

L'amplitude de Bloch pour un vecteur \vec{k} de l'espace réciproque est :

$$u_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{cell}}} \sum_m C_{i,m}(\vec{k}) \exp\left[i\vec{G}_m \cdot \vec{r}\right] \quad (\text{II. 26})$$

Les fonctions d'onde $\psi_{i,\vec{k}}(\vec{r})$, doivent être orthogonales, ce qui impose une relation analytique sur les $C_{i,m}(\vec{k})$ telle que:

$$\frac{1}{N_{cell}} \int_{\Omega} u_{i,\vec{k}}^*(\vec{r}) u_{j,\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_m C_{i,m}^*(\vec{k}) C_{j,m}(\vec{k}) = \delta_{i,j} \quad (\text{II. 27})$$

Les coefficients $C_{i,m}(\vec{k})$ et les énergies de bandes $\varepsilon_i(\vec{k})$ résultent de la résolution numérique de l'équation:

$$\sum_m \left[\frac{\hbar}{2m_e} \left| \vec{k} + \vec{G}_m \right|^2 \delta_{m,m} + V_{eff}(\vec{G}_m - \vec{G}_m) \right] C_{i,m}(\vec{k}) = \varepsilon_i(\vec{k}) \cdot C_{i,m}(\vec{k}) \quad (\text{II. 28})$$

La taille de la matrice à diagonaliser correspond au nombre d'ondes planes qui est fixé par l'énergie de coupure E_{cut} telle que: $\frac{\hbar}{2m_e} \left| \vec{k} + \vec{G}_m \right|^2 \leq E_{cut}$.

L'énergie de coupure E_{cut} est déterminée en observant la convergence des résultats par rapport à l'augmentation de la valeur de E_{cut} . Un développement des fonctions d'ondes sur une base des ondes planes possède de nombreux avantages:

- les erreurs dues au fait que la base soit incomplète peuvent toujours être réduites en augmentant l'énergie de coupure.

- l’expression des forces est mathématiquement transparente et simple à programmer.
- le calcul de certains termes est numériquement efficace grâce à l’usage de la transformée de Fourier rapide (**F**ast **F**ourier **T**ransform, **FFT**) pour passer de l’espace direct à l’espace réciproque.

II. 3. 2 L’approximation du pseudopotentiel

L’idée de pseudopotentiel consiste à remplacer le vrai potentiel ionique qui est écranté par les électrons situés au voisinage du noyau par un potentiel effectif (ou potentiel modèle) peu profond agissant seulement sur les électrons de valence. Ce potentiel effectif doit conserver les propriétés de diffusion des électrons par l’atome dont il remplace le potentiel. Il est à noter que les fonctions des états de valence associées au potentiel effectif présentent une modification de leur nombre de nœuds ce qui a des conséquences pratiques pour le calcul. Dans la théorie du pseudo-potentiel on traite de manière différente les électrons de cœur et les électrons de valence.

Les orbitales de cœur localisées près du noyau ne participent pas aux liaisons chimiques et sont de plus difficiles à représenter sur une base d’ondes planes à cause de leurs fortes oscillations à proximité des noyaux. Par contre, les orbitales de valences ont peu localisées et s’étendent loin du noyau: ce sont elles qui déterminent les propriétés physico-chimiques. Les pseudo-potentiels sont construits en respectant les caractéristiques suivantes:

Les valeurs propres des états de valence dans un pseudo-potentiel effectif doivent être égales à celle du potentiel réel pour une configuration donnée;

Les fonctions propres du pseudo-potentiel effectif doivent coïncider avec les fonctions d’onde atomiques au-delà d’un rayon de coupure r_c arbitrairement choisi.

Ces fonctions propres, appelées pseudofonctions, possèdent les mêmes propriétés de diffusion que les fonctions d’ondes réelles “tous les électrons”. On exige en plus des pseudopotentiels d’avoir la plus grande “transférabilité” : un pseudopotentiel généré pour une configuration électronique de valence quelconque doit être capable de décrire correctement les changements des propriétés de l’atome en question lorsqu’il se trouve dans un environnement chimique différent. De nombreuses méthodes pour construire des pseudopotentiels ont été établies, chacune avec ses propres critères. Il existe trois grands types de pseudo-potentiels:

- les pseudopotentiels à norme conservé introduit par Hamann et al [14];
- les pseudopotentiels ultra-doux introduits par Vanderbilt [15];
- les pseudopotentiels “dual space” Gaussian introduit par Goedecker et al [16].

Nous avons choisi d'utiliser les pseudopotentiels à norme conservée. Grâce à leur simplicité conceptuelle d'utilisation et de mise en œuvre numérique, ils sont couramment utilisés.

II. 3. 2 .1 Pseudopotentiel empirique (EPM)

Sur ces trois dernières décennies, la méthode EPM avec la correction Spin-Orbite (SO) a souvent été utilisée dans le calcul de structures de bandes des semi-conducteurs relaxés et contraintes avec un gap indirect. Cette méthode date de 1959 [17] et utilise des paramètres d'ajustement pour modéliser le potentiel ionique. Dans les années 70, de nombreuses publications témoignent du passage de pseudopotentiels locaux à des pseudopotentiels non-locaux avec correction spin-orbite [18-20], en particulier la référence de Chelikowski et al [21]. Des calculs de bandes issus d'EPM locaux ont été appliqués à l'étude de matériaux contraints [22-23]. Enfin, récemment, Rieger et al [24] et Fischetti et al [25] ont étudié les contraintes appliquées dans les dispositifs actuels avec des EPM non-locaux.

II. 3. 2 .2 Pseudopotentiel à norme conservée

Les pseudopotentiels générés par un calcul sur les atomes sont nommés "ab initio" parce qu'ils ne sont pas ajustés à l'expérience. Le concept "norme conservée" occupe une place spéciale dans le développement des pseudopotentiels ab-initio, car il simplifie leurs applications et les rend plus précis et transférable. Dans les calculs de l'énergie totale, l'énergie d'échange-corrélation du système est fonction de la densité électronique. La condition pour laquelle cette énergie est correcte est qu'à l'extérieur de la région du cœur, les pseudofonctions d'onde et les fonctions d'onde réelles doivent être identiques. Cette particularité ne s'applique pas seulement dans leur dépendance spatiale mais aussi dans leur amplitude A , de telle sorte qu'elles génèrent la même densité de charge. Contrairement à l'approche PKA (Phillips et Kleinman 1959 pour le potentiel et Antoncik 1954, 1959 pour la fonction) où les équations sont formulées en fonction de la partie lisse de la fonction de

valence $\tilde{\psi}_i^v(r)$ à laquelle s'ajoute une autre fonction, Les pseudofonctions à norme conservée $\psi^{ps}(r)$ sont normalisées et sont solutions d'un potentiel modèle choisi afin de reproduire les propriétés de valence d'un calcul tout électron (All Electron). Dans l'application des pseudopotentiels aux systèmes complexes, tels que les molécules, clusters, solides...etc. les pseudofonctions de valence satisfont la condition d'orthogonalité.

$$\langle \psi_i^{\sigma,ps} | \psi_j^{\sigma',ps} \rangle = \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'} \quad (\text{II. 29})$$

Ainsi les équations de Kohn et Sham ont la forme

$$\left(H_{KS}^{\sigma,ps} - \varepsilon_i^\sigma \right) \psi_i^{\sigma,ps}(r) = 0 \quad (\text{II. 30})$$

II. 4 Détails de calculs

II. 4. 1 Exposition du code de calcul CASTEP

Il existe un grand nombre de codes de calculs basés sur la DFT, par exemple Dmol3 [26] VASP [27], ABINIT [28], CRYSTAL [29], BigDFT [30]. Dans ce travail, nous avons utilisé le code de calcul CASTEP. Le CASTEP (CAmbridge Serial Total Energy Package) est un ensemble de logiciels commercialisés par Accelrys ©. Il a été énormément décrit dans la littérature [31-33] aussi nous ne présenterons ici que ses essentielles caractéristiques. Il s'agit d'un code de calcul qui utilise des conditions périodiques, des supermailles, une intégration sur la Zone de Brillouin (ZB), une base d'ondes planes et des pseudopotentiels pour calculer l'énergie totale d'un système. Dans CASTEP [34], seules les orbitales de Kohn-Sham dont le vecteur K appartient à la partie irréductible de la ZB sont calculées, car la densité électronique peut être construite uniquement à partir de ces états, avec une étape de symétrisation qui fait appel aux matrices du groupe d'espace. Une étape de symétrisation est aussi nécessaire pour les forces et les contraintes. En conséquence, la densité électronique est explicitement symétrisée. La méthode utilisée est la même que celle utilisée par P. Giannozzi et al [35] dans le code de calcul Quantum ESPRESSO. L'utilisation de la symétrie permet de réduire de manière importante le temps de calcul, en particulier pour les petites mailles contenant

beaucoup de points K car CASTEP est efficacement parallélisé en fonction des points K. Afin de trouver l'état fondamental électronique du système étudié, deux algorithmes SCF sont disponibles : Density Mixing (noté DM) [27] et EDFT (ensemble density functional theory) [36]. Bien que l'algorithme DM soit généralement, ce n'est pas un algorithme variationnel et, de ce fait, il peut être sujet à des instabilités de convergence. L'algorithme EDFT est variationnel mais est généralement plus lent, en particulier en présence de bandes vides. Le choix de l'un ou de l'autre algorithme est gouverné par les difficultés de convergence de CASTEP pour un système donné. Les optimisations géométriques sont effectuées dans le CASTEP à l'aide d'un algorithme BFGS (Méthode de Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno) ou Algorithme de quasi-Newton [37]. La convergence est définie par des critères portant simultanément sur le module des forces, des contraintes et la dérivée de l'énergie totale. Nous avons sélectionné l'expression de méthode PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) de la fonction d'échange et de corrélation FXC [38], qui inclut une correction de gradient généralisé (GGA). Les pseudopotentiels ultra doux [15] extraits de la bibliothèque de Materials Studio (Accelrys ©) sont utilisés pour chaque élément. Ces pseudopotentiels ont été optimisés en LDA, mais ont été qualifiés avec les approximations LDA et GGA. Pour certains éléments, une correction non linéaire de cœur est incluse dans l'expression du pseudopotentiel [38]. Le résultat des calculs est analysé à l'aide des outils de « Materials Studio ».

II. 4. 2 Optimisation géométrique

Les forces s'exerçant sur les noyaux (et, le cas échéant, les contraintes et donc la pression hydrostatique s'exerçant sur la maille) peuvent être calculées, lorsque Ψ_e est connue, à l'aide du théorème de Hellmann-Feynman [39,40]. Cela ouvre la possibilité de rechercher la position d'équilibre des noyaux (ainsi que les paramètres de maille d'équilibre), c'est-à-dire la configuration des noyaux pour laquelle toutes les forces et les contraintes sont nulles. Cette configuration d'équilibre est également celle qui minimise l'énergie totale (statique) du système. Une telle procédure est appelée optimisation géométrique et est réalisée de manière autocohérente grâce à un algorithme de prédiction-corrrection, à partir de la configuration choisie par l'utilisateur pour initialiser le calcul. Cette procédure est indispensable pour accéder à une structure moléculaire ou cristalline et à une énergie statique qui soient

comparables aux valeurs expérimentales. De plus, même si la structure choisie pour l'initialisation est proche de la structure expérimentale, une optimisation géométrique précise est un préalable indispensable au calcul des propriétés vibrationnelles d'un système. Dans le cas de systèmes périodiques, le volume d'équilibre de la maille peut être calculé pour une pression hydrostatique imposée non nulle, ce qui permet de déterminer un point de l'équation d'état (Equation of state) du système. Cette méthode permet d'obtenir des résultats comparables à l'expérience.

II. 4. 3 Convergence en Cut-off et en échantillonnage en point k

Les critères de convergence en Cut-off et aux points k de la maille primitive pour les composés CaSrGe comme un exemple de nos éléments (présentée dans la **figure II.1**). Pour la maille primitive de CaSrGe atteignent une asymptote dès ≈ 300 eV, et la convergence n'est toujours pas atteinte à 600 eV. Ce comportement est caractéristique des pseudopotentiels ultra doux. Un cut-off de 350 eV sera donc utilisé systématiquement tout au long de cette étude.

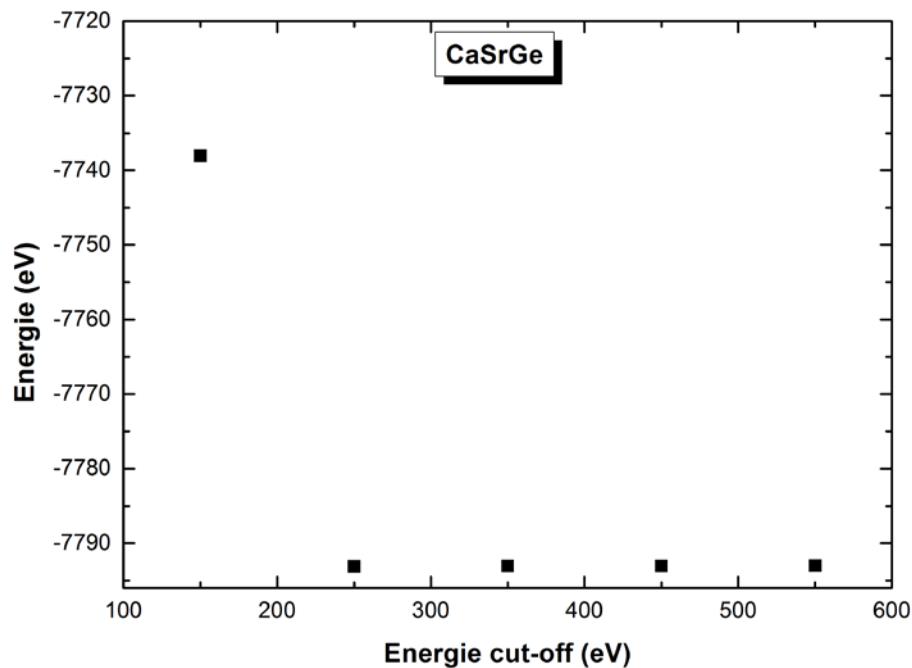


Figure II. 1 : Evolution de l'Énergie de la maille primitive de CaSrGe avec le cut-off.

La référence est l'énergie du calcul de cut-off le plus élevé est à 550 eV.

La **figure II.2** présente la convergence de l'énergie totale de la maille primitive de CaSrGe en fonction de l'échantillonnage en points K de la ZB. On remarque des balancements de l'énergie autour de la valeur $4 \times 6 \times 4$, pour cela nous avons choisi un échantillonnage de $4 \times 6 \times 4$ pendant notre étude.

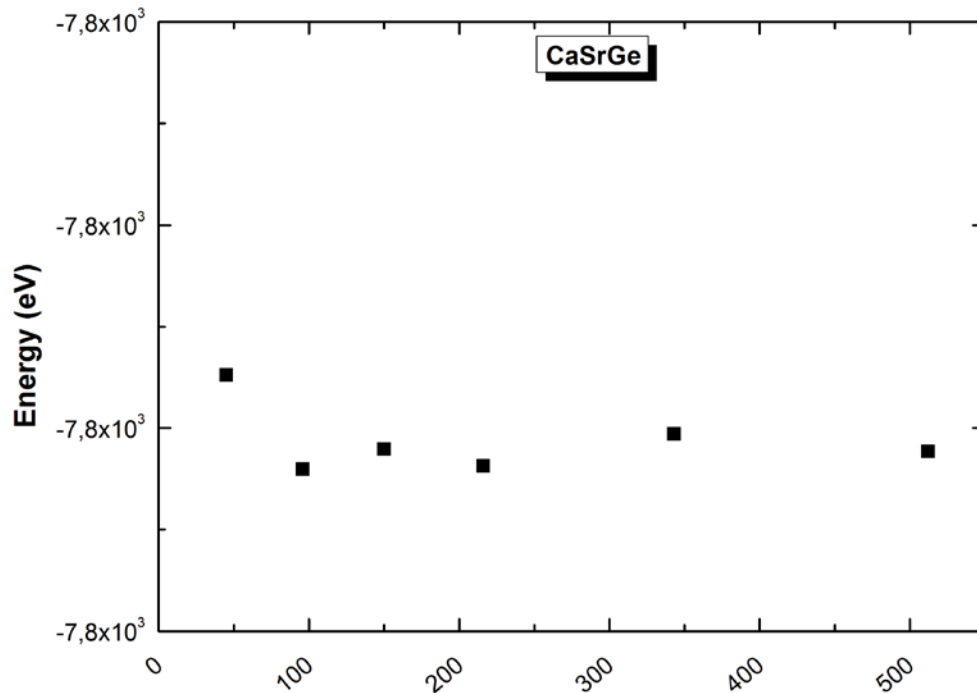


Figure II. 2 : Evolution de la différence d'énergie totale de CaSrGe avec le nombre de points K contenus dans la première ZB de la maille primitive de CaSrGe, la référence étant prise pour $(8 \times 8 \times 8)$ points K.

II. 4. 4 Élasticité linéaire, propagation des ondes

Quand une force est appliquée à un milieu continu, chaque point de ce milieu est influencé par cette force. Il en existe deux types : les forces de volume, qui, comme leur nom l'indique, sont proportionnelles au volume et à la masse de l'objet qui leur est soumis, et les forces de contact qui dépendent quant à elles de la surface sur laquelle elles opèrent. L'exemple le plus connu de force de volume est sans doute l'accélération de gravité.

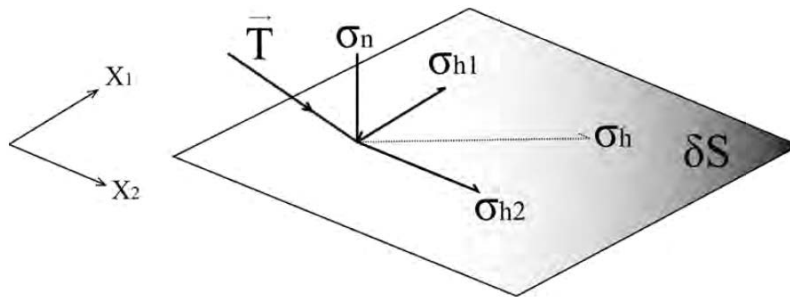


Figure II. 3: Schéma présentant les composantes de la contrainte agissant sur la surface δS . Modifié d'après Wüstefeld [41].

En général, toute force appliquée à un milieu continu va induire une déformation de ce milieu. Les forces internes, propres à chaque système, tendent cependant à résister à cette déformation. En conséquence, et pour de petites quantités de déformation, le milieu va retrouver sa forme et son volume initial une fois les forces extérieures retirées. Si ce retour à l'état initial est parfait, le milieu est dit élastique. Il existe donc une relation entre la contrainte appliquée et la déformation subie par le milieu : cette relation est appelée Loi de Hooke.

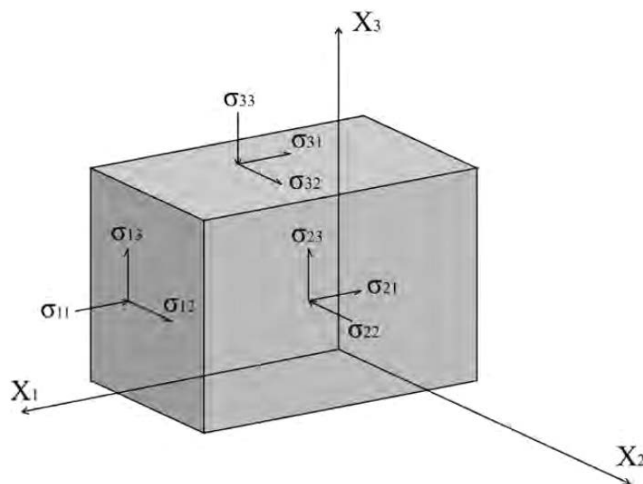


Figure II. 4: Représentation de la contrainte agissant sur un bloc élémentaire infinitésimal. Modifié d'après Wüstefeld [41].

On commence d'abord par quantifier l'état de contrainte résultant d'une force \vec{F} en un point P. Pour ce faire, considérons P comme un volume infinitésimal dont chaque face est nommée δS . La traction \vec{T} résultant de cette force et qui s'applique à la surface du volume

peut être décomposée en une contrainte normale (σ_n) et tangentielle (σ_h) à cette surface (**figure II. 3**). La composante tangentielle peut aussi être exprimée en fonction de composantes parallèles aux axes des coordonnées. Si on extrapole à un cas tridimensionnel, comme proposé sur la **figure II. 4**, une contrainte σ_{ij} est définie comme agissant sur le plan i le long de la direction j . En conséquence, les composantes présentant des indices égaux correspondent aux contraintes normales et celles présentant des indices différents, aux contraintes tangentielles. Si le milieu est en équilibre statique, la somme de toutes les composantes de la contrainte ainsi que le moment total sont nuls. Il en résulte que :

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} \quad (\text{II. 31})$$

Seuls six paramètres du tenseur de contraintes suffisent donc à définir complètement l'état de contrainte en tout point P du milieu continu :

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad \text{avec : } i, j = 1, 2, 3 \quad (\text{II. 32})$$

La déformation \mathcal{E} induite sur ce milieu par un état de contrainte donné est définie par le tenseur de déformation infinitésimal :

$$\mathcal{E}_{ij} = \begin{pmatrix} \mathcal{E}_{11} & \mathcal{E}_{12} & \mathcal{E}_{13} \\ \mathcal{E}_{21} & \mathcal{E}_{22} & \mathcal{E}_{23} \\ \mathcal{E}_{31} & \mathcal{E}_{32} & \mathcal{E}_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{E}_{11} & \mathcal{E}_{12} & \mathcal{E}_{13} \\ \mathcal{E}_{12} & \mathcal{E}_{22} & \mathcal{E}_{23} \\ \mathcal{E}_{13} & \mathcal{E}_{23} & \mathcal{E}_{33} \end{pmatrix} \quad \text{avec : } i, j = 1, 2, 3 \quad (\text{II. 33})$$

La symétrie du tenseur permet une nouvelle fois de se limiter à six paramètres pour décrire la déformation en tout point du milieu :

$$\mathcal{E}_{ij} = \mathcal{E}_{ji} \quad (\text{II. 34})$$

II. 4. 4. 1 Loi de Hooke

La loi de Hooke montre que, pour une quantité infinitésimale de déformation, il existe une relation linéaire entre la contrainte et la déformation. Un milieu répondant à une telle caractéristique est dit linéaire élastique. La Loi de Hooke est décrite sous sa forme générale par :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad \text{avec } : i, j, k, l = 1, 2, 3 \quad (\text{II. 35})$$

Le tenseur de quatrième ordre C_{ijkl} , appelé tenseur élastique, est composé de 81 paramètres. Il définit, comme son nom l'indique, les propriétés élastiques d'un milieu. Sous sa forme complète, la manipulation de ce tenseur se révèle relativement compliquée (81 paramètres), cependant le jeu des symétries permet de réduire fortement le nombre de paramètres indépendants qui chute alors à 36 :

$$C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk} = C_{jilk} \quad (\text{II. 36})$$

La centrosymétrie du milieu permet de réduire le nombre de paramètres indépendant de 36 à 21 :

$$C_{ijkl} = C_{klij} \quad (\text{II. 37})$$

Le cristal est généralement considéré comme la plus petite entité matérielle et de lui vont dépendre les propriétés physiques du milieu. Or, ils sont rarement isotropes élastiquement et présentent des symétries qui vont permettre de réduire encore le nombre de paramètres nécessaires à décrire complètement le tenseur élastique. Il existe en tout sept symétries cristallines différentes, chacune associée à un nombre précis de paramètres élastiques indépendants. La plus faible symétrie est le système triclinique caractérisé par les 21 paramètres du tenseur élastique. Par ordre de symétrie croissant on va ensuite trouver : le système monoclinique (13 paramètres), orthorhombique (9 paramètres), tétragonal (7 ou 6 paramètres), trigonal (7 ou 6 paramètres), hexagonal (5 paramètres), cubique (3 paramètres) et cubique isotrope (2 paramètres). Afin de simplifier au maximum la manipulation du tenseur élastique.

II. 4. 4. 2 Milieu isotrope

L'isotropie est encore aujourd'hui le comportement élastique le plus couramment utilisé pour décrire la Terre, notamment dans les études à grande échelle telles que les tomographies globales. En effet, C_{ijkl} , étant dans ce cas, invariant quelle que soit la direction, le nombre de paramètres indépendant est alors réduit à deux, ce qui simplifie énormément les équations :

$$C_{ijkl} = \lambda \delta_{ij} \delta_{kl} + \mu (\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{il} \delta_{kj}) \quad (\text{II. 38})$$

λ et μ sont les coefficients de Lamé et δ correspond au symbole de Kronecker. μ définit le module de cisaillement et décrit la résistance du milieu au cisaillement :

$$\sigma_{ij} = 2 \cdot \mu \cdot \varepsilon_{ij} \quad \text{avec } i \neq j \quad (\text{II. 39})$$

Le module d'élasticité isostatique B (bulk modulus en anglais) est défini comme le rapport entre la contrainte isostatique et le changement de volume induit :

$$\frac{1}{3} \sigma_{ij} = B \cdot \varepsilon_{ij} \quad (\text{II. 40})$$

Dans le cas de contraintes uniaxiales ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} \neq 0$), le module de Young E relie la contrainte imposée au milieu à la déformation dans la même direction :

$$\sigma_{ij} = E \cdot \varepsilon_{ii} \quad (\text{II. 41})$$

Finalement, le coefficient de Poisson ν , également soumis aux contraintes uniaxiales, est le rapport entre la déformation horizontale et la déformation verticale :

$$\nu = -\frac{\varepsilon_{ij}}{\varepsilon_{ii}} \quad (\text{II. 42})$$

Ces différents paramètres sont reliés les uns aux autres par les relations suivantes :

$$\lambda = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} \quad (\text{II. 43})$$

$$\mu = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (\text{II. 44})$$

$$\nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \quad (\text{II. 45})$$

$$\frac{1}{E} = \frac{\lambda + \mu}{\mu(3\lambda + 2\mu)} \quad (\text{II. 46})$$

Tableau II.1 : Les relations entre les constantes élastiques :

	E	ν	B	μ	λ
E, ν	E	ν	$\frac{E}{3(1-2\nu)}$	$\frac{E}{2(1+\mu)}$	$\frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}$
E, B	E	$\frac{3B-E}{6B}$	B	$\frac{3BE}{9B-E}$	$\frac{3B(2B-E)}{9B-E}$
E, μ	E	$\frac{E-2\mu}{2\mu}$	$\frac{\mu E}{3(3\mu-E)}$	μ	$\frac{\mu(E-2\mu)}{3\mu-E}$
E, λ	E	$\frac{2\lambda}{E+\lambda+R}$	$\frac{E+3\lambda+R}{6}$	$\frac{E-3\lambda+R}{4}$	λ
ν, B	$3B(1-2\nu)$	ν	B	$\frac{3B(1-2\nu)}{2(1+\nu)}$	$\frac{2B\nu}{1+\nu}$
ν, μ	$2\mu(1+\nu)$	ν	$\frac{2\mu(1+\nu)}{3(1-2\nu)}$	μ	$\frac{2\mu\nu}{1-2\nu}$
ν, λ	$\frac{\lambda(1+\nu)(1-2\nu)}{\nu}$	ν	$\frac{\lambda(1+\nu)}{3\nu}$	$\frac{\lambda(1-2\nu)}{2\nu}$	λ
B, μ	$\frac{9B\mu}{6B+\mu}$	$\frac{3B-2\mu}{6B+2\mu}$	B	μ	$B - \frac{2}{3}\mu$
B, λ	$\frac{9B(B-\lambda)}{3B-\lambda}$	$\frac{\lambda}{3B-\lambda}$	B	$\frac{3}{2}(B-\lambda)$	λ
μ, λ	$\frac{\mu(3\lambda+2\mu)}{\lambda+\mu}$	$\frac{\lambda}{2(\lambda+\mu)}$	$\frac{3\lambda+2\mu}{3}$	μ	λ

avec : $R = \sqrt{E^2 + 9.\lambda^2 + 2.E.\lambda}$, μ et ν sont les constantes de Lamé.

Dans le cas d'un milieu linéaire élastique isotrope, le module d'élasticité isostatique, le module de cisaillement et la masse volumique ρ définissent les vitesses des ondes de compression V_P et des ondes de cisaillement V_S :

$$V_p = \sqrt{\frac{B + \frac{4}{3}\mu}{\rho}} \quad (\text{II. 47})$$

$$V_s = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \quad (\text{II. 48})$$

Dans les relations qui vont suivre il est plus pratique d'exprimer le tenseur élastique C_{ijkl} dans la convention de Voigt qui permet de transformer le tenseur 3x3x3x3 en une matrice 6x6 :

$$C_{mn} = \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1113} & C_{1112} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2213} & C_{2212} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3323} & C_{3313} & C_{3312} \\ C_{2311} & C_{2322} & C_{2333} & C_{2323} & C_{2313} & C_{2312} \\ C_{1311} & C_{1322} & C_{1333} & C_{1323} & C_{1313} & C_{1312} \\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1223} & C_{1213} & C_{1212} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{II. 49})$$

Comme nous l'avons dit plus haut, ce tenseur peut être exprimé à l'aide de deux paramètres dans le cas d'un milieu isotrope, ces paramètres étant les coefficients de Lamé λ et μ :

$$C_{mn} = \begin{pmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{pmatrix} \quad (\text{II. 50})$$

II. 4. 4. 3 Milieu anisotrope

La formulation anisotrope introduit un peu plus de complexité dans la formulation du tenseur élastique. Le comportement d'un milieu stratifié étant assimilable à une symétrie orthorhombique.

Les milieux à symétrie orthorhombique se caractérisent par trois axes de symétrie orthogonaux. Si les axes de coordonnées sont alignés avec les axes de symétrie du système, le tenseur élastique peut s'écrire de la manière suivante :

$$C_{mn}^{ortho} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{II. 51})$$

II. 4. 4. 4 Propagation d'une onde plane

Les ondes planes supposent que le déplacement ne varie que dans la direction de propagation de l'onde. Le déplacement \vec{u} à la position \vec{x} vaut :

$$\vec{u}(\vec{x}, t) = \vec{f}(t - \vec{s}\vec{x}) \quad (\text{II. 52})$$

Où $\vec{s} = \frac{\hat{n}}{V}$ correspond au vecteur lenteur dont la magnitude est l'inverse de la vitesse V

\hat{n} est un vecteur unitaire, t est le temps et \vec{f} est une fonction arbitraire correspondant à la forme d'onde. Une onde plane harmonique ayant une vitesse angulaire ω , peut ainsi être écrite :

$$\vec{u}(\vec{x}, t) = \vec{A}(\omega) e^{-i\omega \left(\frac{\hat{n}\cdot\vec{x}}{V-t} \right)} \quad (\text{II. 53})$$

La propagation de l'onde élastique étant gouvernée par la Loi de Hooke, une écriture en équation différentielle permet d'exprimer l'onde plane par :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} - C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} = 0 \quad (\text{II. 54})$$

où ρ est la masse volumique du milieu, u_i le vecteur déplacement et x_j les coordonnées cartésiennes. Notons que l'anisotropie est introduite dans cette équation par le tenseur élastique C_{ijkl} . En insérant ce résultat dans l'équation différentielle on obtient l'équation de Christoffel :

$$(M_{ik} - \rho V^2 \delta_{ik}) E_k = 0 \quad (\text{II. 55})$$

M_{ik} est la matrice de Christoffel qui va être fonction des propriétés du matériel et de la direction de propagation de l'onde :

$$M_{ij} = C_{ijkl} n_j n_l \quad (\text{II. 56})$$

Les valeurs propres sont déterminées par :

$$\det(M_{ij} - \rho V^2 \delta_{ij}) = 0 \quad (\text{II. 57})$$

La solution de cette équation conduit à trois valeurs possibles du carré de la vitesse V : la vitesse de l'onde P et celles de deux ondes S (S_H et S_V). Comme nous l'avons vu plus haut, les deux ondes S sont identiques en milieu isotrope, on a donc :

$$\alpha = V_P^{iso} = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}} \quad (\text{II. 58})$$

$$\beta = V_S^{iso} = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \quad (\text{II. 59})$$

Bibliographies

- [1] F. Bassani and G. Pastori Parravicini, in *Electronic States and Optical Transition in Solids*, edited by B. Pamplin and R. Ballinger (Pergamon Press), (1975).
- [2] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84: 457, (1927).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev B* 136.864, (1964).
- [4] W.Kohnet and L.J.Sham. *Phys. Rev.*41: 7892, (1965).
- [5] D.M.Ceperley and B.J. Adler, *Phys.Rev. Lett.* 45, 566, (1980).
- [6] R.O. Jonesand ,O. Gunnarsson, *Reviews of Modern Physics* 61,689(1989).
- [7] J.Kübler and V.Eyert, *Electronic structure calculations dans: Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics* (K.H.J.Buschow (VCH Verlagsgesellschaft) , Weinheim , 1992).
- [8] J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof, *Phys.Rev.Lett.*77, 3865 (1996).
- [9] G. Garcia, C. Elsässer, S. Louie, and M. Cohen, *Phys. Rev.* B46, 9829 (1992).
- [10] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J.P. Perdew, *Phys. Rev.* B58, 11266 (1998).
- [11] J.P. Perdew and K. Burke, *Int. J. Quant. Chem* 57, 309(1996).
- [12] A. D. Becke, *Phys. Rev.* A38, 3098 (1988).
- [13]J.P.Perdew and Y.Wang, *Phys.Rev.* B45, 13244 (1992).
- [14] D. R. Hamann, M. Schluter et C.Chiang, *Phys. Rev. Lett* 43, 1494 (1979).
- [15] D. Vanderbilt, *Phys. Rev.* B41,7892(1990).
- [16] S. Goedecker, M. Teter et J. Hutter, *Phys.Rev.*B54, 1703(1996).
- [17] J. C. Phillips and L. Kleinman, , *Phys Rev.*116, 287 (1959).
- [18] D. Brust, *Phys Rev B.*4 .10, 3501 (1971).
- [19] G. Martinez, M. Schluter and M. L. Cohen , *Phys Rev B* 1.11, 2, 651 (1975).
- [20] W. Potz and P. Vogl , *Phys Rev B*, 24, 4, 2025 (1981).
- [21] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen , *Phys Rev B* .14, 2, 556(1976).
- [22] M. A. Gell, ,*Phys Rev B*, 38, 11, 7535 (1988).
- [23] P. Friedel, M. S. Hybertsen and M. Schluter , *Phys Rev B*. 39,11, 7974 (1989).
- [24] M. M. Rieger and P. Vogl , *Phys Rev B*48,19, 14276 (1993).
- [25] M. V. Fischetti and S. E. Laux, *Jour of App Phys* .80, 4, 2234 (1996).
- [26] B. Delley. *Jour of Chem Phys* 92, 508(1990).
- [27] G. Kresse and J. Furthmuller. *Phys Rev B* 54, 11169. (1996).

-
- [28] X. Gonze, J. M. Beuken, R. Cracas, F. Detraux, M. Fuchs, G. M. Riganese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, P. Ghosez, J. Y Raty and D. C. Allan .Comp. Mat. Scie. 25, 478 . (2002).
- [29] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Arco and M. Lunnell, CRYSTAL09 User's Manual. University of Torino, Italy, and CLRC Daresbury Laboratory, U.K. (2010).
- [30] I. Genovese, M. Ospici, T. Deutsch, J-M. Méhaut, A. Neelov and S. Goedecker, Density Functional Theory Calculation on Many-cores Hybrid CPU-GPU Architectures. arXiv:0904.1543v1. (2009).
- [31] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos. Rev of Mod Phys 64. 1045. (1992).
- [32] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark & M. C. Payne, Jour of Phys: Con Matt 14, 2744. (2002)
- [33] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson& M. C. Payne. Zeitschrift für Kristallographie 220, 567, (2005).
- [34] K. Refson, communication personnelle sur le CASTEP Forum (<https://www.jiscmail.ac.uk/cgi-bin/webadmin?A0=CASTEP>) ; Re: About symmetry in CASTEP, 12 avril 2010. (2010)
- [35] P. Giannozzi , S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarroti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. DeGironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gou Goussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. pasquarello, L. Paulatto, C. Samos, N. Braccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umarti and R. M. Wentzcovitch ,Quantum ESPRESSO, Jour of Phys: Con Matt 21, 395502. (2009).
- [36] N. Marzari, D. Vanderbilt and M. C. Payne, Phys Rev Lett 79, 1337, (1997).
- [37] B. G. Pfrommer, M. Cote, S. G. Louie and M. L. Cohen, Jour of Comp Phys 131, 232, (1997).
- [38] S. G. Louie, S. Froyen and M. L. Cohen, Phys. Rev. B, 26, 1738, (1982).
- [39] H. Hellmann. Leipzig: Franz Deuticke. 285. (1937).
- [40] R. P. Feynman. Phys. Rev. 56, 340.(1939).
- [41] A. Wüstefeld, The East European Craton, 227, Université Montpellier 2, Montpellier. (2007).

Chapitre III :

Résultats et

discussions

III .1 Propriétés structurales

CaSrTt (Tt=Si, Sn, Ge et Pb) cristallise dans le type de structure pnma (groupe d'espace 62). Les paramètres de maille sont présentés dans le **tableau III.1**. Ensemble avec les données expérimentales [1]. Pas d'autres données théoriques sont disponibles pour notre comparaison. Il y a quatre atomes de calcium, quatre atomes de strontium et quatre atomes de silicium dans la maille élémentaire comme indiqué dans la **figure III.1**.

Les variations de Si à Pb dans la série des composés CaSrTt augmentent les paramètres des mailles et les volumes (**Tableau III.1**). Par exemple, les volumes de la maille varient en 364.21, 422.66, 370.94 et 435.77Å³. Une comparaison de nos résultats avec des résultats expérimentaux montre un très bon accord [1,2] (avec une erreur d'environ 1%). Ces résultats nous donnent confiance dans la précision des calculs premiers principes pour prédire les propriétés physiques de CaSrTt.

Tableau III. 1. Les paramètres structuraux à l'équilibre pour CaSrTt (Tt=Si, Sn, Ge et Pb) obtenue à partir de nos calculs. Les paramètres de maille a, b, et c sont en Å et le volume de la maille élémentaire d'équilibre (V_0) est en Å³.

	a	b	c	a/b	c/b	V_0
<u>Nos calculs</u>						
CaSrSi	8,100	4,926	9,128	1.644	1.853	364.21
CaSrSn	8,483	5,125	9,722	1.655	1.896	422.667
CaSrGe	8,152	4,952	9,189	1.646	1.855	370.948
CaSrPb	8,564	5,212	9,763	1.643	1.873	435.777
<u>Expérimentales</u>						
CaSrSi	8.108[2]	4.944[1]	9.170[2]	1.639	1.854	367.588
CaSrSn	8.421[2]	5.168[1]	9.685[2]	1.629	1.874	421.488
CaSrGe	8.124[2]	4.949[1]	9.184[2]	1.641	1.855	369.248
CaSrPb	8.509[2]	5.189[1]	9.740[2]	1.639	1.877	430.052

La structure des quatre composés CaSrTt (Tt = Si, Ge, Sn, Pb) peut être décrite par la structure de type inverse de PbCl₂ [3] avec trois sites cristallographiques caractéristiques occupés. Cette structure est illustrée dans la **figure III. 1** dans laquelle les atomes Ca, Sr, et Tt sont distingués comme des sphères verts et gris, respectivement.

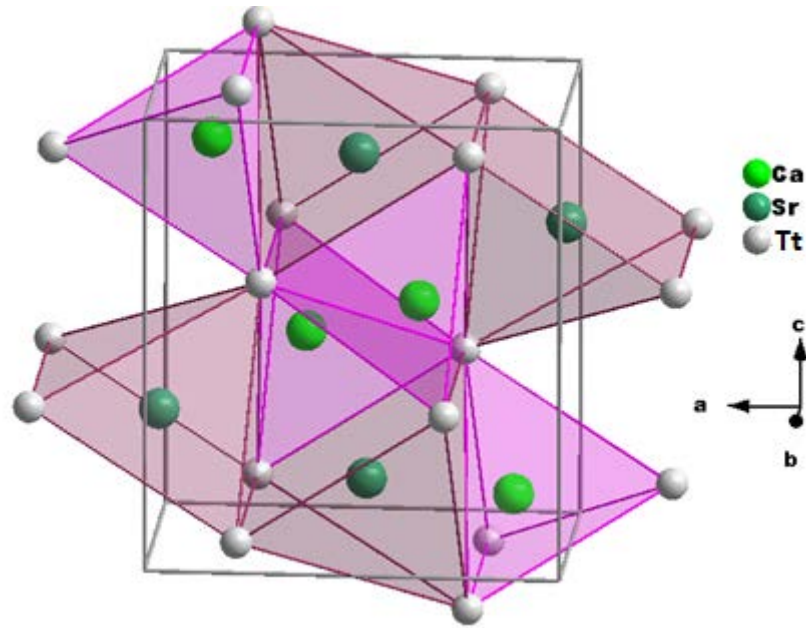


Figure III.1 : Maille élémentaire pour les composées CaSrTt (Tt=Si, Sn, Ge et Pb).

III .1.1 Equations d'état

Les équations d'état (EOS) [4] des matériaux fournissent un grand nombre de leurs propriétés thermodynamiques. Elles sont très fréquemment déduites à partir de techniques *ab-initio* et mesurées expérimentalement à l'aide d'outils très performants tels que les presses à enclume de diamant (presses diamond-anvil). Les propriétés de l'état fondamental de nos systèmes sont obtenues en employant la méthode du premier principe (PP-PW) décrite dans la première partie. Une méthode *ab-initio* basée sur l'approximation du pseudopotentiel, est actuellement une des meilleures approches pour traiter un système à grand nombre d'atomes. Les méthodes par ondes planes augmentées sont trop coûteuses en termes de ressources de calcul pour être employées sur des systèmes de taille conséquente. Nous utilisons le code CASTEP qui fait référence pour le traitement de la méthode PP-LAPW.

Les calculs *ab-initio* des équations d'état restent relativement faciles à exécuter pour des structures cristallographiques simples telles que la phase cubique centrée (cc) ou cubique à faces centrées (cfc) du fait de leurs symétries mais un peu difficile pour la structure orthorhombique. L'échantillonnage de la première zone de Brillouin requiert peu de points k . Les exemples les plus fréquents des grandeurs extraites de l'équation d'état sont le volume à l'équilibre (paramètre de maille), le module de compressibilité et l'énergie de cohésion.

III.1.2 Effet de la pression sur les propriétés structurales du CaSrSi

L'effet de la pression sur les paramètres structuraux est d'une grande importance dans les applications technologiques variantes. L'optimisation structurale s'effectue en calculant la variation de la pression en fonction du volume et du rapport des paramètres de mailles a/a_0 et b/b_0 et c/c_0 jusqu'à des pressions de l'ordre de 40GPa.

Le changement de la pression en fonction du volume est présenté sur la **figure III.2**, la gamme du changement de la pression variée de 0 jusqu'à 40GPa, le volume du composé CaSrSi subit une diminution de 43% par rapport au volume d'équilibre. Les valeurs de la pression en fonction du volume sont interpolées(le fit) par l'équation d'état de Birch-Murnaghan [5] donnée par :

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left\{ \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{5}{3}} \right\} \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B_0' - 4) \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (\text{III .1})$$

Où B et B' sont respectivement le module compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et V_0 le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.

Le fit donne un module de compression égal à 29.36 GPa et la valeur de la première dérivée du module de compression égale à 3.83.

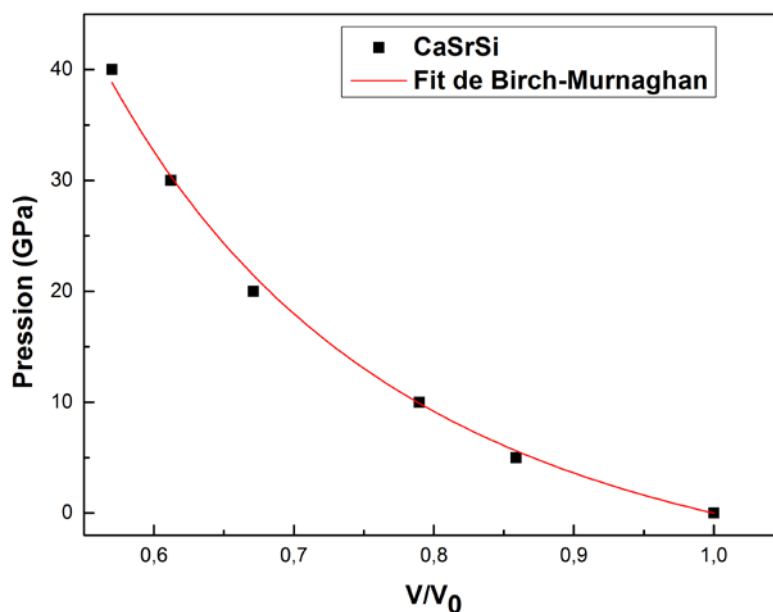


Figure III.2 : Changement de la pression en fonction du volume pour le composé CaSrSi.

Les composés CaSrTt (Tt=Si, Ge, Sn et Pb) cristallisent suivant une symétrie orthorhombique, donc la variation du volume est le résultat de la variation des trois paramètres du maille a, b et c en fonction de la pression. La **figure III.3** illustre le changement relative des trois paramètres du maille a, b et c. D'après la courbe, on constate que le paramètre b est plus résistant à la compression que les deux paramètres a et c, pour une gamme de pression change jusqu'à 40GPa, la contraction de b est 6.4%, c est 12.4% et 28.2% pour le paramètre a.

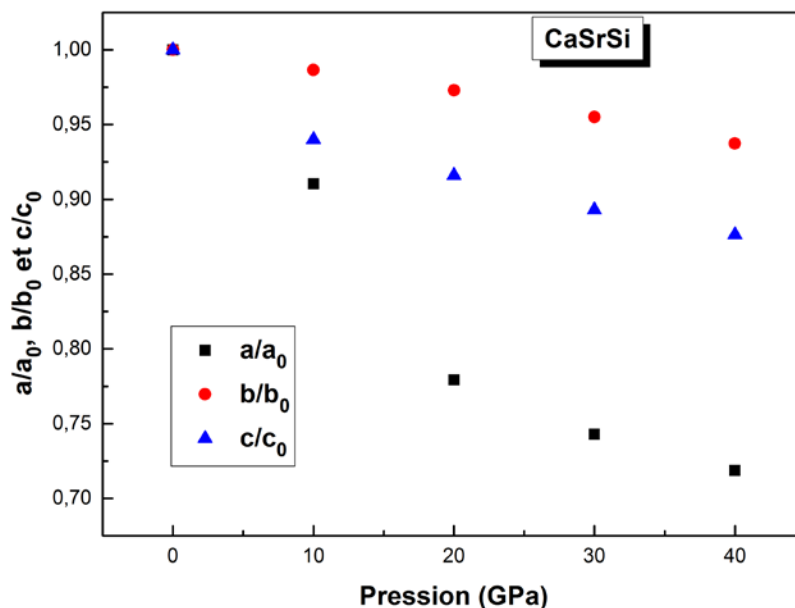


Figure III.3 : Variation relative des paramètres du maille a, b et c en fonction de la pression pour le composé CaSrSi.

Grace à une vue approfondie sur la structure cristallographique des composés CaSrTt, on constate que ces composés sont formés par des liaisons Tt-Ca et Tt-Sr plus que les liaisons entre Tt et Tt (Tt = Ca, Ge, Sn et Pb). Pour la compréhension de processus de compression à l'intérieur de ces composés, nous avons étudiés la réponse à l'effet de la pression sur les liaisons Si-Sr et Si-Ca. Nos résultats sont présentés dans la **figure III.4**, les liaisons Si-Sr sont plus dures que les liaisons entre Si-Sr. La contraction des liaisons est de l'ordre de 12.4%, 13.42% respectivement pour les deux liaisons Si-Ca et Si-Sr.

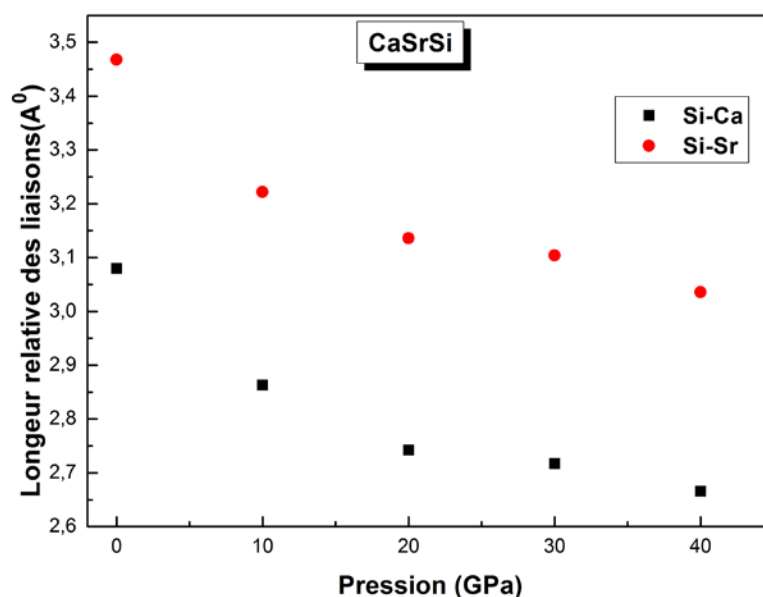


Figure III.4 : Variation relative des liaisons Si-Ca et Si-Sr en fonction de la pression pour le composé CaSrSi.

III. 1. 3 Effet de la pression sur les propriétés structurales du CaSrGe

Autour de 40GPa la diminution du volume est de l'ordre de 42% par rapport au volume d'équilibre pour CaSrGe comme le montre la **figure III.5**. Les valeurs de la pression en fonction du volume sont interpolées (le fit) par l'équation d'état de Birch-Murnaghan [5]

Le fit donne un module de compression égal à 32.74 GPa et la valeur de la première dérivée du module de compression égale à 3.56.

Le changement du volume est le résultat de la variation des trois paramètres du maille a , b et c en fonction de la pression. La **figure III.6** illustre la variation relative des trois paramètres du maille a , b et c . D'après la courbe, on constate que le paramètre b est plus résistant à la compression que les deux paramètres a et c , pour une gamme de pression change jusqu'à 40GPa, la contraction de b est 7%, c est 13% et 28% pour le paramètre a .

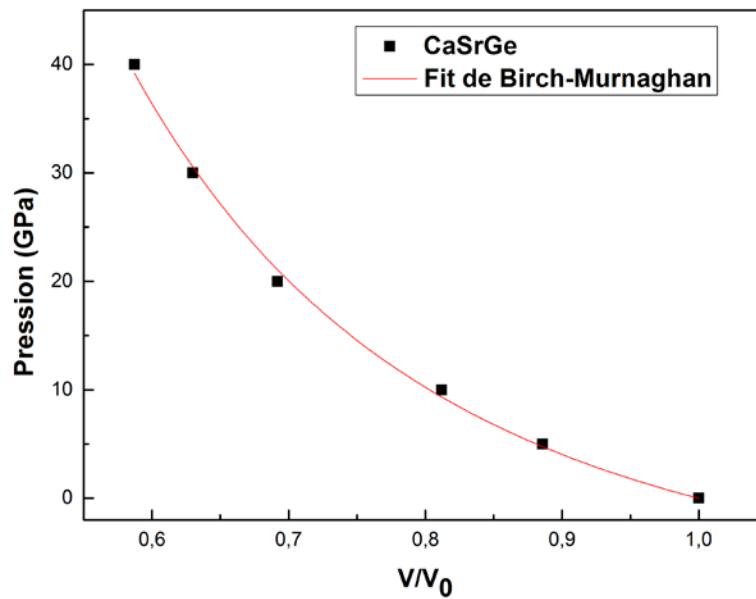


Figure III.5 : Changement de la pression en fonction du volume pour le composé CaSrGe.

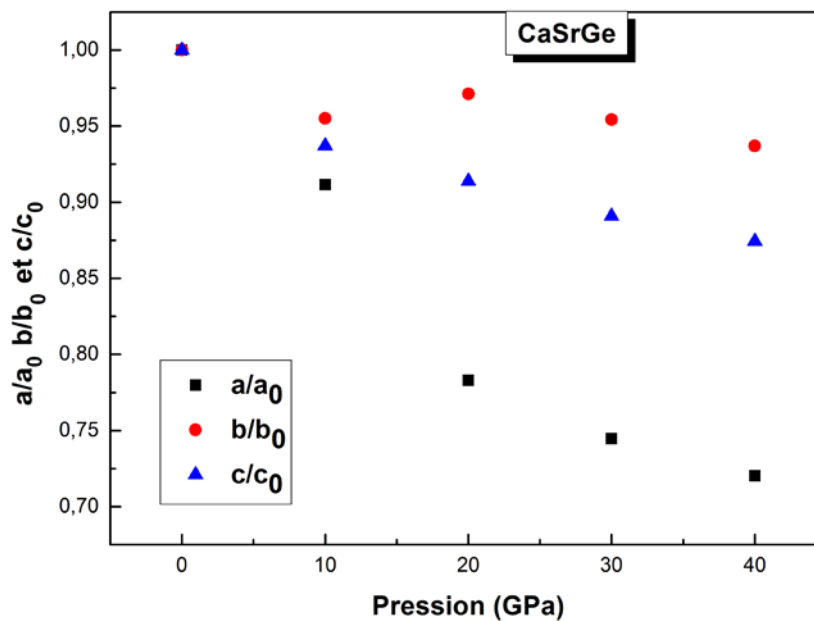


Figure III.6 : Variation relative des paramètres du maille a, b et c en fonction de la pression pour le composé CaSrGe.

La réponse à la compression des liaisons est présentée dans la **figure III.7**. On constate que les liaisons Ge-Ca répondent plus rapidement à la compression. L'ordre du

rétrécissement est 13.52%, mais il est de l'ordre de 12.32% pour les liaisons Ge-Sr. Par conséquent les liaisons Ge-Ca sont faibles devant les liaisons Ca-Sr, la nature de ces liaisons sera détaillée dans la partie sur les propriétés électroniques.

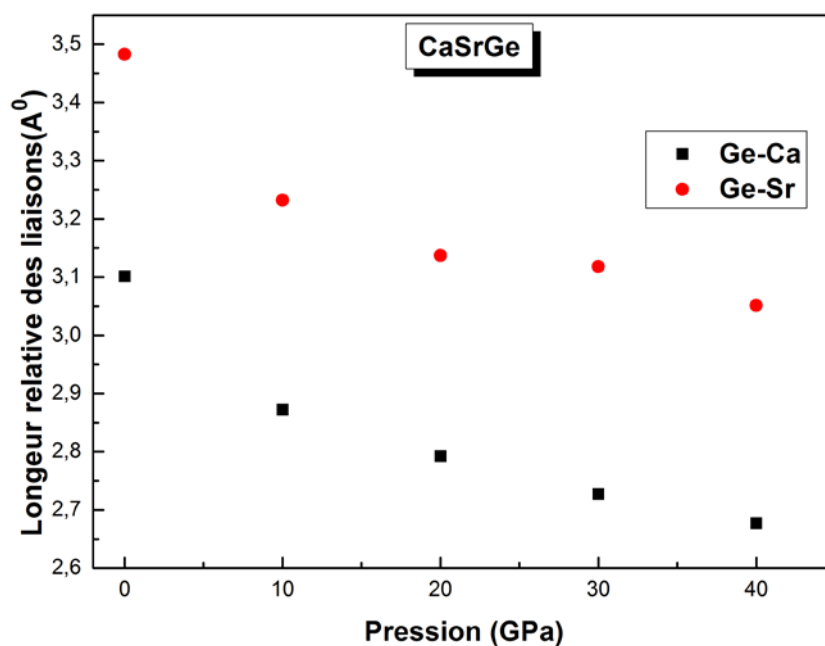


Figure III.7 : Variation relative des liaisons Ge-Ca et Ge-Sr en fonction de la pression pour le composé CaSrGe.

III. 1. 4 Effet de la pression sur les propriétés structurales du CaSrSn

La variation de volume en fonction de la pression est présentée sur la **figure III.8**, l'intervalle du changement de la pression variée de 0 jusqu'à 40GPa. Le volume du composé CaSrSn subit une diminution de 42 % par rapport au volume d'équilibre. Les valeurs de la pression en fonction du volume sont interpolées (le fit) par l'équation d'état de Birch-Murnaghan [5].

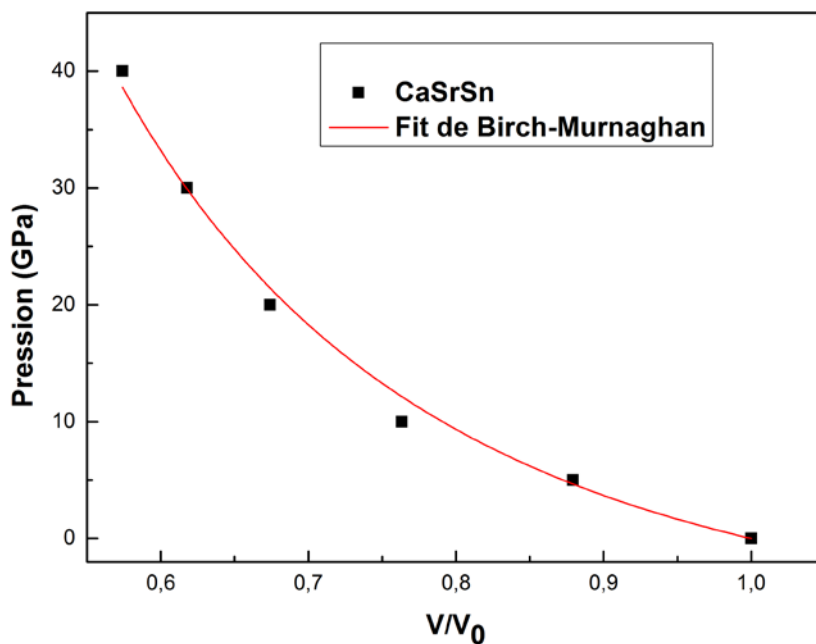


Figure III.8 : Changement de la pression en fonction du volume pour le composé CaSrSn.

La **figure III.9** montre l'évolution des rapports a/a_0 ; b/b_0 et c/c_0 avec la pression (les paramètres a_0 , b_0 et c_0 sont calculés à 0GPa et à 0K°).

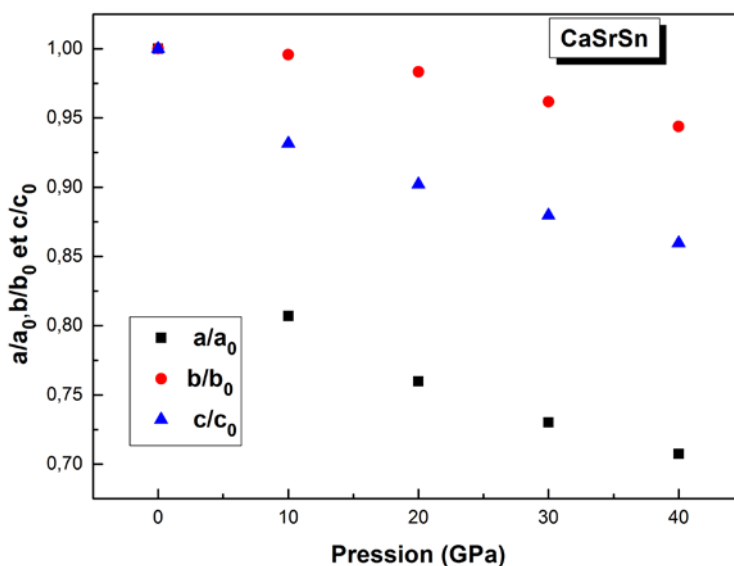


Figure III.9 : Variation relative des paramètres du maille a, b et c en fonction de la pression pour le composé CaSrSn.

À partir de cette dernière figure, on constate que la rigidité axiale décroît dans le sens $b \rightarrow c \rightarrow a$.

Pour la **figure III. 10**, on remarque que les liaisons Sn-Sr sont plus fortes que les liaisons Sn-Ca pour les composés CaSrSn, la diminution de la longueur des liaisons est 11.36% et 13.5% pour les liaisons Sn-Ca et Sn-Sr respectivement.

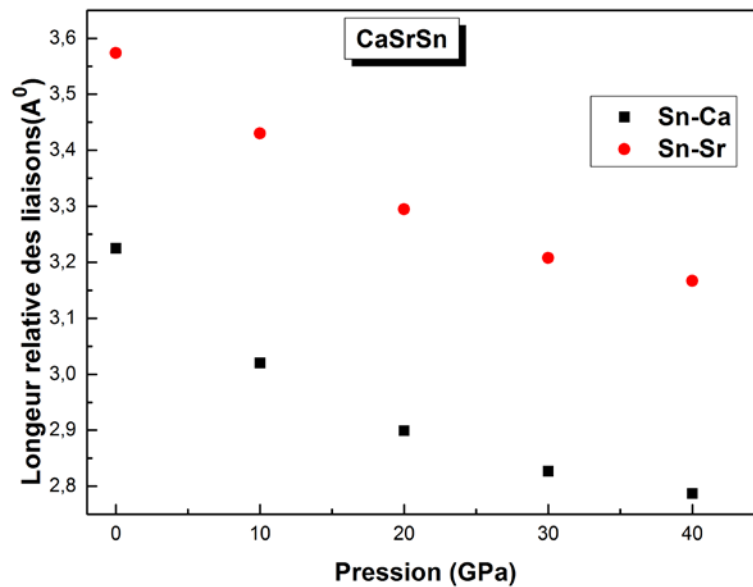


Figure III.10 : Variation relative des liaisons Sn-Ca et Sn-Sr en fonction de la pression pour le composé CaSrSn.

III. 1. 5 Effet de la pression sur les propriétés structurales du CaSrPb

Dans la gamme de pression de 0 à 40 GPa la diminution du volume est de l'ordre de 42% pour CaSrPb comme le montre la **figure III.11**. Le fit des résultats selon l'équation d'état (EOS) de *Birch-Murnaghan* [5] donne un module de compression B égal à 30.12 GPa pour le CaSrPb.

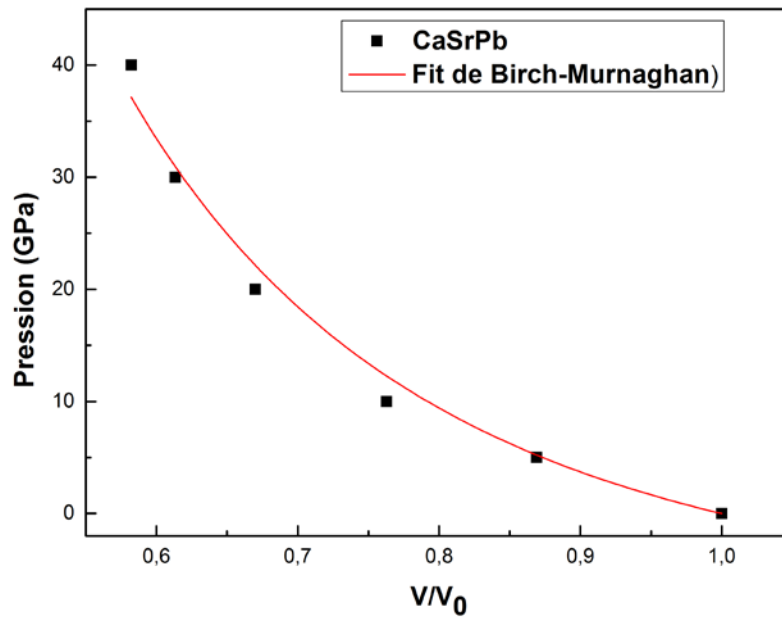


Figure III.11 : Changement de la pression en fonction du volume pour le composé CaSrPb.

Nous avons calculé la variation des paramètres des mailles a/a_0 , b/b_0 , c/c_0 en fonction de la pression d'une gamme de 0GPa à 40GPa pour le composé CaSrPb comme indiqué dans la **figure III.12**. Nos calculs effectués montrent qu'au cours de la variation dans la gamme de pression étudiée, les trois paramètres a/a_0 , b/b_0 , c/c_0 décroissent respectivement de 28%, 05% et 12% pour CaSrPb, donc le paramètre b est le plus dur à la compression par rapport aux deux paramètres a et c .

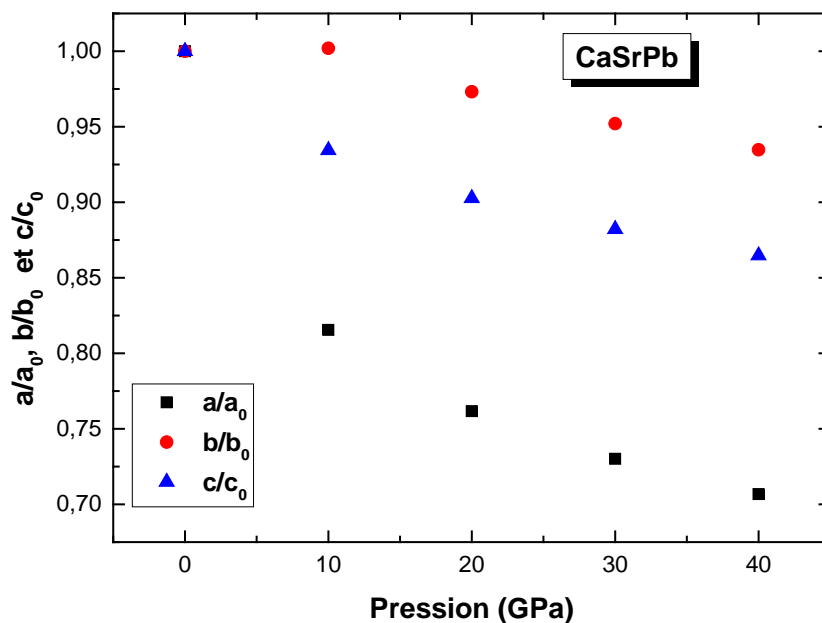


Figure III.12 : Variation relative des paramètres du maille a, b et c en fonction de la pression pour le composé CaSrPb.

Les liaisons Pb-Sr illustrent une forte résistance à la compression que les liaisons Pb-Ca, l'ordre de rétrécissement est 13,46% et 14,72% respectivement pour Pb-Sr et Pb-Ca.

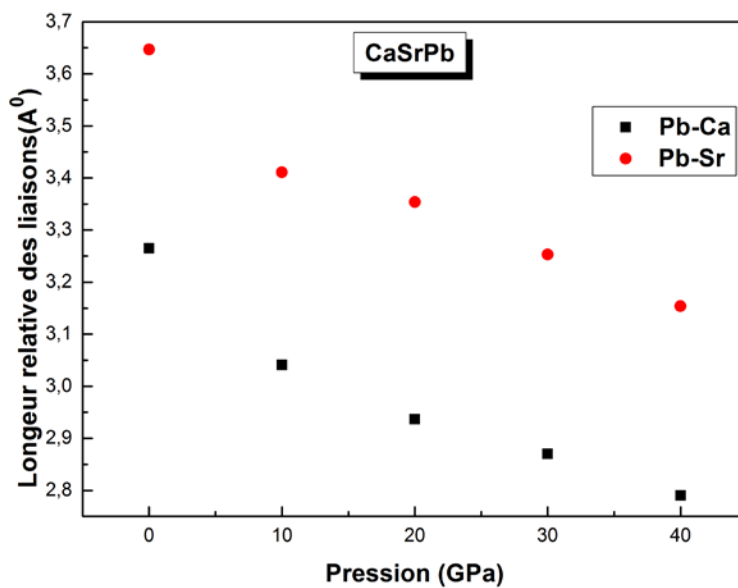


Figure III.13 : Variation relative des liaisons Pb-Ca et Pb-Sr en fonction de la pression pour le composé CaSrPb.

III. 1. 6 Conclusion sur les propriétés structurales de CaSrTt (Tt= Si, Ge, Sn et Pb)

Comme conclusion de cette partie ; dans les quatre composés la direction **b** est plus résistante à la compression que les directions **a** et **c**. Les valeurs calculées pour les paramètres de maille en utilisant la méthode GGA s'accorde parfaitement avec les données expérimentales. On a constaté que les liaisons Tt-Sr sont plus fortes que les liaisons Tt-Ca.

III. 2 Propriétés élastiques des composés CaSrTt (Tt=Si, Sn, Ge et Pb)

III. 2. 1 Constantes élastiques C_{ij} à pression nulle

Les constantes élastiques des monocristaux peuvent être estimées à partir des calculs du premier principe (First Principal Calculations) avec une précision raisonnable [6].

Décrivant le comportement élastique d'un cristal de symétrie orthorhombique requis neuf coefficients élastiques indépendants : C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} et C_{23} [7]. les trois premières constantes élastiques C_{11} , C_{22} , C_{33} représentent les résistances à la compression unidirectionnelle respectivement le long des directions principales [100], [010] et [001] (i.e., suivant les axes principales a, b et c). D'autre part les six constantes élastiques qui restent C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} et C_{23} définissent les résistances aux contraintes de cisaillement. Les valeurs des constantes élastiques pour nos composés CaSrTt (Tt=Si,Ge, Sn et Pb) en phase orthorhombique à partir des deux approximations GGA sont présentées sur le **tableaux III.2**. Il est connu que l'approximation GGA sous-estime les modules d'élasticités par contre l'approximation LDA surestime ces modules. On constate, d'après les valeurs des constantes élastiques pour les quatre composés qu'ils sont caractérisés par une anisotropie élastique. La rigidité suivant la direction [010] est plus élevée pour les quatre composés par rapport aux deux directions [100] et [001] ; $C_{22} > C_{33} > C_{11}$. Les valeurs élevées de la constante élastique C_{22} (C_{22} est la résistance au compression suivant la direction [010]), comparées aux valeurs des constantes élastiques C_{11} et C_{33} quantifiant les résistances à la compression suivant les

deux directions [100] et [001] respectivement, peuvent être attachées de type des liaisons covalentes entre les atomes du Ca et Tt (Tt = Si, Ge, Sn et Pb).

Dans le tableau III.2, on peut constater la grande résistance à la compression comparée à la résistance du cisaillement pour les composés CaSrTt.

Tableau III.2: Constantes élastiques anisotropes, C_{ij} (en GPa), pour *CaSrSi*, *CaSrGe*, *CaSrSn* et *CaSrPb* en phase orthorhombique, calculées à 0 GPa dans le cadre de l'approximation GGA.

	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}
CaSrSi	58.8	66.6	60.1	22.1	19.7	29.7	16.9	18.9	24.1
CaSrGe	57.2	64.7	58.2	21.8	18.9	29.1	16.1	18.0	22.7
CaSrSn	49.0	58.9	58.0	20.5	18.6	25.5	17.4	14.5	22.9
CaSrPb	43.7	53.0	48.2	21.1	15.9	22.9	14.5	12.1	17.8

III. 2. 2 Effet de la pression sur les modules d'élasticités de CaSrSi

III. 2. 2. 1 Effet de la pression sur les constantes élastiques de CaSrSi

Dans la partie suivante, on va faire des études sur les modules d'élasticités dans une gamme de pression qui varie entre 0GPa et 40GPa. Après une optimisation géométrique, les constantes élastiques ont été déterminées à partir d'un ajustement linéaire de la fonction contrainte-déformation calculée selon la loi de Hooke [7,8].

La théorie du module d'élasticité polycristallin est déterminée à partir des constantes élastiques indépendantes ci-dessus. La **figure III.14** présente nos résultats des constantes élastiques, on observe qu'il y a une dépendance quasi-linéaire des constantes élastiques en fonction de la pression hydrostatique appliquée (pression hydrostatique = même pression appliquée sur toutes les directions). Un fit linéaire montre l'augmentation des constantes élastiques C_{ij} , les modules C_{11} , C_{22} et C_{33} suivant les directions [100], [010] et [001] respectivement restent les plus grands. Avec l'augmentation de la pression, l'écart entre C_{22} ,

C_{33} et C_{11} devient un peu important, les résistances en compression (C_{11} , C_{22} et C_{33}) selon les trois directions [100], [010] et [001] sont plus importants par rapport à la résistance aux cisaillements (C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} et C_{23}). L'impact de la pression est plus important sur C_{11} , C_{22} et C_{33} que C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} et C_{23} .

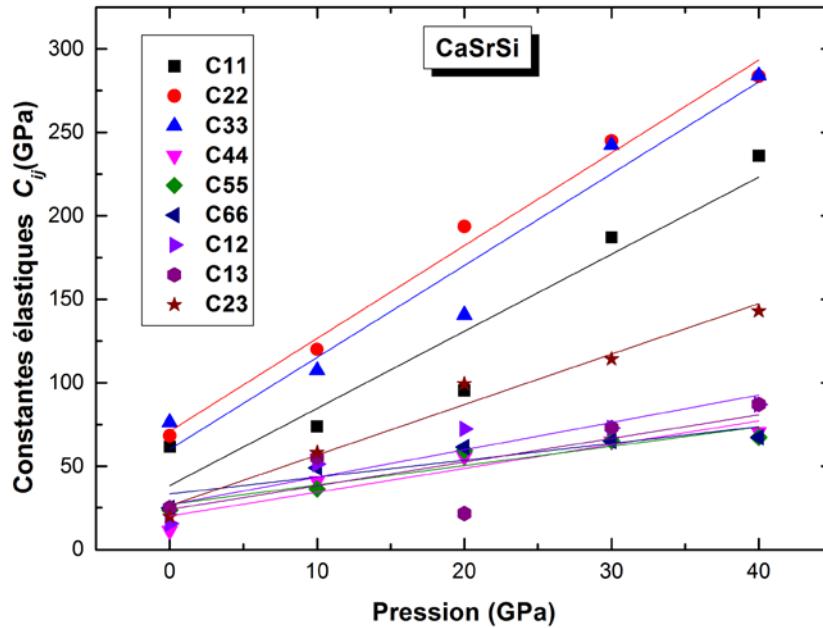


Figure III. 14: Variation des constantes élastiques C_{ij} en fonction de la pression pour CaSrSi.

Il existe deux méthodes d'approximation pour calculer le module polycristallin, à savoir la méthode de Voigt [9] et la méthode de Reuss [10].

Pour la CaSrSi, les modules de compression et les modules de cisaillement de Voigt (B_V , G_V) et Reuss (B_R , G_R) sont donnés par les expressions suivantes :

$$B_V = \frac{1}{9} [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad \text{(III. 2)}$$

$$G_V = \frac{1}{15} [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad \text{(III. 3)}$$

$$B_R = \Delta [C_{11}(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) + C_{22}(C_{33} - 2C_{13}) - 2C_{33}C_{12} + C_{12}(2C_{23} - C_{12}) + C_{13}(2C_{12} - C_{13}) + C_{23}(2C_{13} - C_{23})]^{-1} \quad \text{(III. 4)}$$

$$G_R = 15\{4[C_{11}(C_{22} + C_{33} + C_{23}) + C_{22}(C_{33} + C_{13}) + C_{33}C_{12} - C_{12}(C_{23} + C_{12}) - C_{13}(C_{12} + C_{13}) - C_{23}(C_{13} + C_{23})]/\Delta + 3[(1/C_{44}) + (1/C_{55}) + (1/C_{66})]\}^{-1}$$

(III. 5)

Où Δ est défini comme étant

$$\Delta = C_{13}(C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22}) + C_{23}(C_{12}C_{13} - C_{23}C_{11}) + (C_{11}C_{22} - C_{12}^2) \quad \text{(III. 6)}$$

Les valeurs moyennes de Voigt-Reuss-Hill (VRH) pour le module de cisaillement (G) et le module de compression (B) sont [11]

$$G = \frac{(G_R + G_V)}{2}, \quad B = \frac{(B_R + B_V)}{2} \quad \text{(III. 7)}$$

Le module d'Young E et le coefficient de Poisson σ sont liés à la dureté des matériaux polycristallins. Ces quantités sont données par [12] :

$$E = \frac{3BG}{3B+G}, \quad \sigma = \frac{1}{2} \left(\frac{3B-E}{3B} \right) \quad \text{(III. 8)}$$

En outre, à partir de l'équation (III. 7), l'utilisation de nos constantes élastiques, le module de compression B de CaSrSi à 0 GPa et 0 K (**Tableau III. 3**) est 36 GPa.

Pour prédire le comportement fragile et ductile des matières solides, Pugh [13] on présente une relation simple qui donne le rapport entre le module de compression et le module de cisaillement (B/G) est associé à des caractères ductiles ou fragiles d'un matériau. Si $B/G < 1.75$, le matériau à un comportement fragile, autrement, d'une manière ductile. Pour le CaSrSi à 0 K et 0 GPa, la valeur calculée de B/G est de 1.5, ce qui indique que le CaSrSi est fragile. Le **tableau III.3** montre que la valeur calculée B/G de CaSrSi augmente avec l'augmentation de la pression, indiquant que la CaSrSi démontre la fragilité quand la pression est inférieure à 20 GPa, et présente une ductilité sous pression plus élevée. D'autre part, Frantsevich et al. [14] ont rapporté que les comportements ductile/fragile des matériaux pourraient être liés empiriquement à leurs constantes élastiques par le rapport de Poisson σ . Si $\sigma < 1/3$, le matériau à un comportement fragile, autrement, le matériau à un comportement

ductile. Du point de vue, le rapport de Poisson de CaSrSi indique également le caractère de fragilité des matériaux.

Il est reconnu que le module de compression ou module de cisaillement permet de mesurer la dureté de la matière d'une manière indirecte [15].

Tableau III.3 : constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa), module de compression B (GPa) et le module de cisaillement G (GPa), B/G et le rapport de Poisson σ de CaSrSi sous pression P (GPa) jusqu'à 40 GPa à 0 K.

P	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	B	G	B/G	σ
0	58,9	66,6	60,2	16,9	18,9	24,1	22,2	19,7	29,7	36,0	20,6	1,5	0,259
10	73,8	120,0	107,4	51,2	55,1	58,2	41,0	36,3	48,9	67,9	31,9	2,1	0,296
20	129,2	188,9	185,1	58,7	65,6	87,8	56,4	60,1	60,1	100,3	54,1	1,6	0,271
30	187,1	244,9	242,4	72,8	73,1	114,2	64,8	65,2	65,0	130,3	66,3	1,9	0,282
40	235,9	283,6	283,9	86,9	87,1	142,9	70,6	67,1	67,2	157,5	72,8	2,2	0,299

Dans la **figure III.15**, nous présentons la dépendance de la pression du module de compression B , le module de cisaillement G et le module d'Young E . De toute évidence, le module de compression augmente graduellement avec l'augmentation de la pression, ce qui indique que CaSrSi devient plus difficile à comprimer avec la pression croissante. Le module de cisaillement G et le module d'Young E montrent également une augmentation quasi-linéaire avec l'augmentation de la pression.

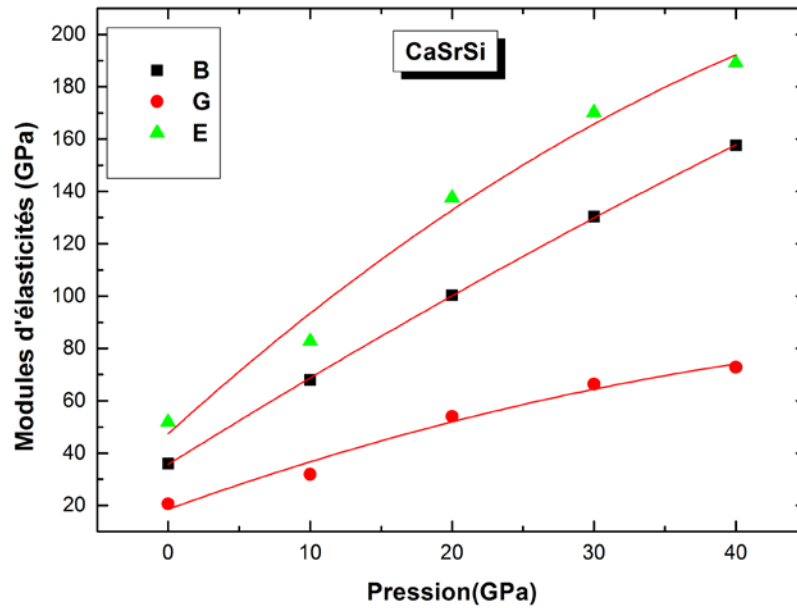


Figure III. 15 : Module de compression B , module de cisaillement G et module de Young E en fonction de la pression pour CaSrSi à 0K.

III. 2. 2. 2 Stabilité mécanique de CaSrSi

Les conditions de stabilité mécaniques dans les structures orthorhombiques peuvent être exprimées en termes des constantes élastiques comme suit [16] :

$$C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0 \quad (\text{III. 9})$$

$$[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0 \quad (\text{III. 10})$$

$$[C_{11} + C_{22} - 2C_{12}] > 0, [C_{11} + C_{33} - 2C_{13}] > 0,$$

$$[C_{22} + C_{33} - 2C_{23}] > 0, \quad (\text{III. 11})$$

Ainsi, dans ce travail, nous avons déjà calculés les constantes élastiques de 0 GPa à 40 GPa d'un pas de 10 GPa à 0 K. On a trouvé que les constantes élastiques de CaSrSi répondent aux conditions de stabilité mécanique (**Equations (III.9- III.11)**) à une pression P inférieure à 40GPa.

III. 2. 2. 3 Température de Debye θ_D et les vitesses d'ondes élastiques de CaSrSi

La température de Debye peut être calculée à partir des constantes d'élasticité en utilisant la vitesse d'onde élastique moyenne v_m , par l'équation suivante [17] :

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{\rho N_A}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (\text{III. 12})$$

où h est la constante de Planck, k est la constante de Boltzmann, N_A est le nombre d'Avogadro, n est le nombre d'atomes par molécule, M est la masse moléculaire par molécule, et ρ est la masse volumique. La vitesse d'onde moyenne v_m est donnée par

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{III. 13})$$

où v_t et v_l sont la vitesse d'onde élastique transversale et la vitesse d'onde élastique longitudinale des matériaux polycristallins respectivement et sont donnés par l'équation de Navier comme suit [18] :

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad v_l = \sqrt{\frac{B+(4/3)G}{\rho}} \quad (\text{III. 14})$$

Grâce à la méthode décrite ci-dessus, nous avons étudié les propriétés élastiques de certains matériaux [19-20]. En outre, à partir de nos constantes élastiques, nous obtenons également la température de Debye (θ_D) car la température de Debye est un paramètre important lié à de nombreuses propriétés physiques des solides, telle que la chaleur spécifique, les constantes élastiques, et la température de fusion. Dans la **figure III.16**, nous illustrons le changement de la température de Debye (θ_D) en fonction de la pression. Pour notre composé CaSrSi à 0 K et 0 GPa, on a $\theta_D=280.14K$. Il est montré sur la **figure III.16** que la température de Debye augmente de façon régulière avec la croissance de la pression jusqu'à 40 GPa.

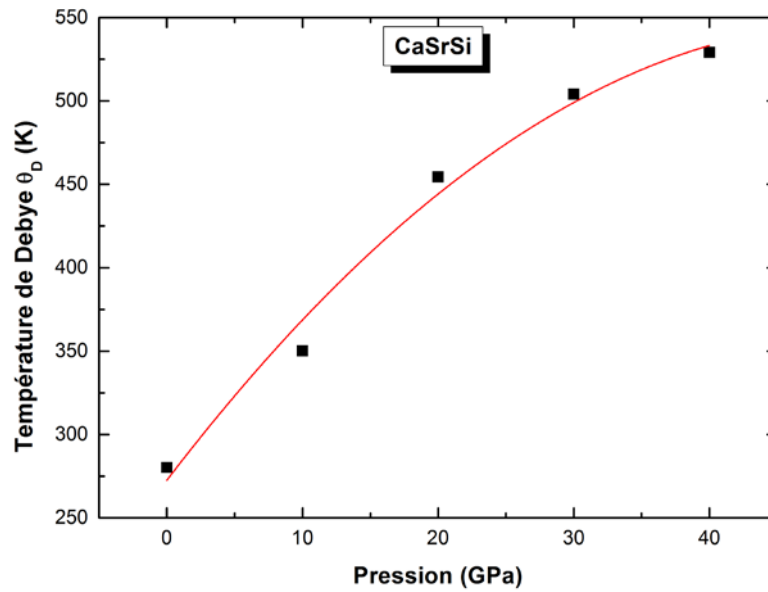


Figure III. 16 : Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la pression pour CaSrSi.

Nous obtenons également la vitesse d'onde élastique transversale et la vitesse d'onde élastique longitudinale du CaSrSi sous pression, qui sont représentés sur la **figure III.17**. Il est montré que, avec l'augmentation de la pression, les vitesses des ondes longitudinales augmentent d'abord, puis doucement. La vitesse d'onde transversale change lentement avec la pression élevée. Malheureusement on n'a pas des travaux expérimentaux ou théoriques pour la comparaison.

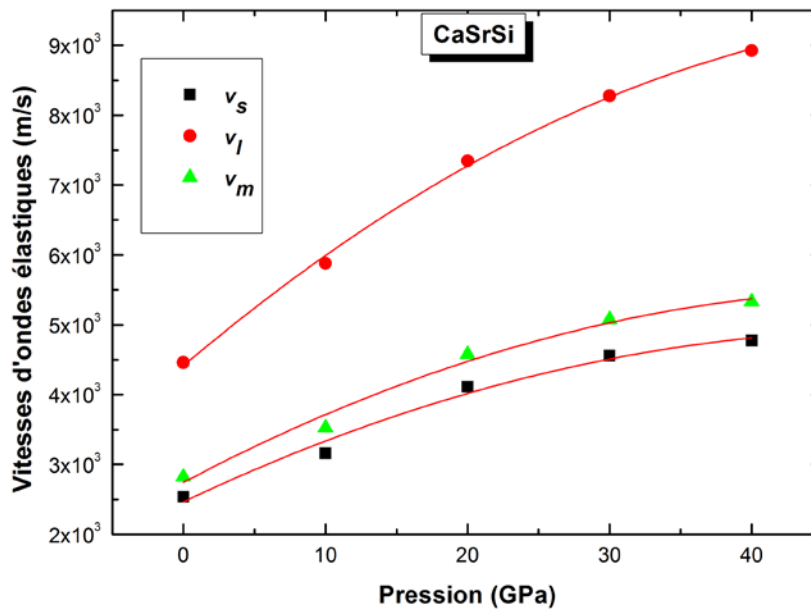


Figure III. 17 : L'onde élastique transversale v_t , l'onde élastique longitudinale v_l , et la vitesse d'onde élastique moyenne v_m du CaSrSi en fonction de la pression à 0 K.

III. 2. 2. 4 Anisotropie élastique du CaSrSi

Il est reconnu depuis longtemps que le comportement de déformation de nombreux matériaux dépend de l'orientation, c'est-à-dire, la réponse en contrainte-déformation d'un échantillon prélevé à partir du matériau dans une direction sera différente si l'échantillon a été pris dans une direction différente.

Le terme anisotrope est généralement utilisé pour décrire de tels comportements. Les premiers chercheurs de ces phénomènes ont été motivés par la réponse naturelle des matériaux anisotropes tels que le bois et les solides cristallins [21].

Le comportement d'anisotrope élastique à une implication importante dans les sciences de l'ingénierie ainsi que dans l'étude cristallographique de la physique. Une mesure du degré d'anisotropie peut être fournie par les facteurs anisotropes de cisaillement dans la liaison entre les atomes dans des plans différents. Les facteurs d'anisotropie du cisaillement pour les plans de cisaillement (1 0 0), (0 1 0) et (0 0 1) sont donnés comme suit [22] :

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{(C_{11}+C_{33}-2C_{13})} \quad (\text{III. 15})$$

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{(C_{22}+C_{33}-2C_{23})} \quad (\text{III. 16})$$

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{(C_{11}+C_{22}-2C_{12})} \quad (\text{III. 17})$$

Tableau III.4: Facteurs d'anisotropie de cisaillement (A_1 , A_2 et A_3), le module de compression linéaire (B_a , B_b et B_c) le long des axes a, b et c, ainsi que des facteurs d'anisotropie (A_{Bb} , A_{Bc}) de CaSrSi sous pression P (GPa).

Pression(GPa)	A_1	A_2	A_3	B_a	B_b	B_c	A_{Bb}	A_{Bc}
0	0,564	1,004	1,296	87,51	115,69	104,67	0,756	0,904
10	0,562	1,305	2,145	107,31	341,72	339,80	0,314	0,994
20	0,506	1,213	1,198	184,19	391,89	441,29	0,470	1,126
30	0,450	1,006	0,907	265,61	497,10	489,45	0,534	0,984
40	0,407	0,953	0,777	338,51	572,94	575,84	0,590	1,005

Dans le **Tableau III.4**, nous avons les facteurs d'anisotropie obtenue A_1 , A_2 , et A_3 de 0 à 40 GPa. Pour un cristal isotrope, les facteurs A_1 , A_2 et A_3 doit être égal à un. Tout écart à partir de l'unité correspond au degré d'anisotropie élastique. Il est montré dans le **Tableau III.4** que, lorsque la pression appliquées augmente, A_1 et A_2 sont presque stable et A_3 diminue avec l'augmentation de la pression, comme cela est dû au fait que les constantes élastiques C_{11} , C_{33} , C_{44} et C_{13} sont affectés par la pression. Les anisotropies élastiques sont différentes en raison des variations des constantes élastiques sous pression.

D'autre part, pour un cristal orthorhombique, l'anisotropie élastique résulte de l'anisotropie linéaire du module de compression, en plus de l'anisotropie de cisaillement. L'anisotropie du module compression linéaire le long des axes a , b et c , c'est à dire B_a , B_b et B_c exprimé sous la forme [23] :

$$B_a = a \frac{dP}{da} = \frac{\Lambda}{1+\alpha+\beta} \quad (\text{III. 18})$$

$$B_b = b \frac{dP}{db} = \frac{B_a}{\alpha} \quad (\text{III. 19})$$

$$B_c = c \frac{dP}{dc} = \frac{B_a}{\beta} \quad (\text{III. 20})$$

dans laquelle Λ , α et β sont définis comme suit:

$$\Lambda = C_{11} + 2C_{11}\alpha + C_{22}\alpha^2 + 2C_{13}\beta + C_{33}\beta^2 + 2C_{23}\alpha\beta \quad (\text{III. 21})$$

$$\alpha = \frac{(C_{11}-C_{12})(C_{33}-C_{13})-(C_{23}-C_{13})(C_{11}-C_{13})}{(C_{33}-C_{13})(C_{22}-C_{12})-(C_{13}-C_{23})(C_{12}-C_{23})} \quad (\text{III. 22})$$

$$\beta = \frac{(C_{22}-C_{12})(C_{11}-C_{13})-(C_{11}-C_{12})(C_{23}-C_{12})}{(C_{22}-C_{12})(C_{33}-C_{13})-(C_{12}-C_{23})(C_{13}-C_{23})} \quad (\text{III. 23})$$

L'anisotropie du module de compression le long de l'axe a et l'axe c par rapport à l'axe b sont exprimée comme $A_{Bb} = B_a/B_b$, $A_{Bc} = B_c/B_b$.

Dans le **Tableau III.4**, nous listons aussi notre B_a , B_b , B_c , A_{Bb} et A_{Bc} du CaSrSi sous différentes pressions. On voit que B_a , B_b et B_c augmentent avec l'augmentation de la pression. La variation du module de compression le long des axes b et c sont les plus grandes par rapport à la variation du module de compression suivant l'axe a , ce qui implique que les axes b et c sont moins compressible et l'axe a est la plus compressible à une pression appliquée. Comme la pression augmente, les anisotropies linéaire du module de compression A_{Bb} diminue, et les anisotropies de A_{Bc} change tout le contraire.

III. 2. 3 Effet de la pression sur les modules d'élasticités de CaSrGe

III. 2. 3. 1 Effet de la pression sur les constantes élastiques de CaSrGe

Sous haute pression, les constantes élastiques C_{ij} augmentent avec la pression (**Figure III.18**). On observe qu'il y a une dépendance quasi-linéaire des constantes élastiques en fonction de la pression hydrostatique appliquée (pression hydrostatique = même pression appliquée sur toutes les directions). Un fit linéaire montre l'augmentation des constantes élastiques C_{ij} , les modules C_{11} , C_{22} et C_{33} suivant les directions [100], [010] et [001] respectivement restent les plus grands. Avec l'augmentation de la pression, l'écart entre C_{22} , C_{33} et C_{11} devient un peu important, les résistances en compression (C_{11} , C_{22} et C_{33}) selon les trois directions [100], [010] et [001] sont plus importants par rapport à la résistance aux cisaillements (C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} et C_{23}). L'impact de la pression est plus important sur C_{11} , C_{22} et C_{33} que C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} et C_{23} .

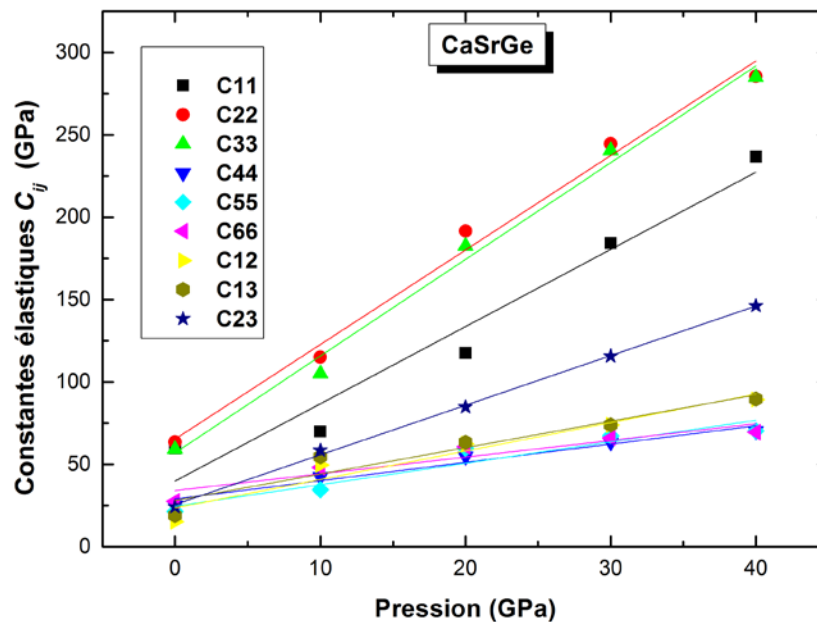


Figure III. 18: Variation des constantes élastiques C_{ij} en fonction de la pression pour CaSrGe.

De plus, à partir de l'équation (III. 7), l'utilisation de nos constantes élastiques, le module de compression B de CaSrGe à 0 GPa et 0 K (Tableau III. 4) est 36 GPa.

Pour le CaSrGe à 0 K et 0 GPa, notre valeur calculée de B/G est de 1,45, ce qui indique que le CaSrSi est fragile. Le tableau III.5 montre que la valeur calculée B/G de CaSrGe augmente avec l'augmentation de la pression, indiquant que la CaSrGe démontre la fragilité quand la pression est inférieure à 10 GPa, et présente une ductilité sous pression plus élevée. D'autre part, Frantsevich et al. [14] ont rapporté que les comportements ductile/fragile des matériaux pourraient être liés empiriquement à leurs constantes élastiques par le rapport de Poisson σ . Si $\sigma < 1/3$, le matériau à un comportement fragile, autrement, le matériau à un comportement ductile. De ce point de vue, notre rapport de Poisson de CaSrGe indique également le caractère de fragilité des matériaux dans le même ordre que B/G .

Il est reconnu que le module de compression B ou module de cisaillement G permet de mesurer la dureté de la matière d'une manière indirecte [15].

Tableau III.5 : Constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa), module de compression B (GPa) et le module de cisaillement G (GPa), B / G et le rapport de Poisson σ de l CaSrGe sous pression P (GPa) jusqu'à 40 GPa à 0 K.

P	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	B	G	B/G	σ
0	59,6	63,5	59,1	15,3	19,1	24,3	25,2	21,5	27,7	33,2	22,8	1,45	0,220
10	69,9	115,1	105,1	49,6	54,6	58,5	42,4	34,6	48,1	66	30,7	2,14	0,298
20	117,6	191,7	182,5	62,4	63,4	84,9	54,8	59,8	60,7	97,8	52,9	1,85	0,271
30	184,3	244,5	240,5	73,9	74,0	115,6	63,3	67,3	66,0	130,4	66	1,97	0,283
40	236,6	285,6	284,8	89,4	89,6	146,2	70,3	70,3	69,4	159,7	73,5	2,87	0,300

Dans la figure III.19, nous présentons la dépendance de la pression du module de compression B , le module de cisaillement G et le module d'Young E . De toute évidence, le module de compression augmente graduellement avec l'augmentation de la pression, ce qui indique que CaSrGe devient plus difficile à comprimer avec la croissance de la pression, et on observe aussi que le module de compression B est plus dépendant à la pression. Le module de cisaillement G et le module d'Young E montrent également une augmentation quadratique avec l'augmentation de la pression. A une pression de 40GPa, l'ordre d'augmentation de B et

E est respectivement 80% et 70%. La dépendance de G à la pression est faible par rapport au B et E , l'augmentation de G est de l'ordre de 69%.

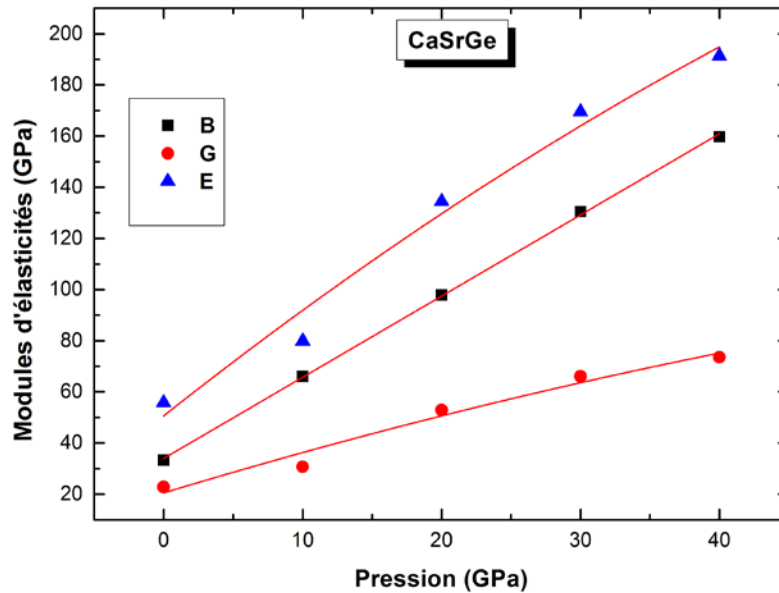


Figure III.19 : Module de compression B , module de cisaillement G et module de Young E en fonction de la pression pour CaSrGe à 0K.

III. 2. 3. 2 Stabilité mécanique de CaSrGe

Selon les critères de stabilité mécanique des constantes élastiques de la structure orthorhombique (**Equations (III.9- III.11)**). Nous pouvons constater que les constantes élastiques dans le **tableau III.5** satisfassent toutes ces conditions de stabilité au cours de la gamme de pression, ce qui indique que CaSrGe est mécaniquement stable.

III. 2. 3. 3 Température de Debye θ_D et les vitesses d'ondes élastiques de CaSrGe

Les valeurs calculées de la température de Debye θ_D en fonction de la pression de CaSrGe est donnée dans la **figure III.20**. A partir de nos constantes élastiques, nous avons calculé la température de Debye (θ_D) car la température de Debye est un paramètre important

lié à de nombreuses propriétés physiques des solides, telle que la chaleur spécifique, les constantes élastiques, et la température de fusion. Pour CaSrGe à 0 K et 0 GPa, on a $\Theta_D=254K$. Il est montré sur la **figure III.20** que la température de Debye augmente de façon régulière avec la croissance de la pression jusqu'à 40 GPa, l'augmentation de Θ_D est de l'ordre de 45%.

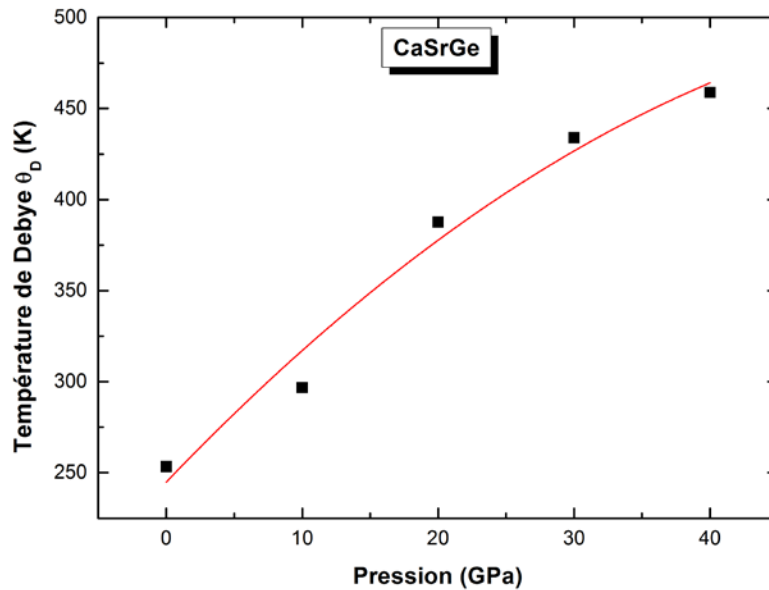


Figure III.20 : Variation de la température de Debye Θ_D en fonction de la pression pour CaSrGe.

Les résultats de nos calculs pour la vitesse d'onde élastique longitudinale v_l , la vitesse d'onde élastique transversale v_t et la vitesse d'onde moyenne v_m du CaSrGe sont présentés dans la **figure III.21**. Il est montré qu'avec l'augmentation de la pression, les vitesses des ondes longitudinales augmentent d'abord, puis doucement. La vitesse d'ondes longitudinales et la vitesse d'ondes moyenne change lentement avec la pression élevée, l'ordre d'augmentation de v_l , v_t et v_m est 50%, 43.5% et 45%. Malheureusement on n'a pas des travaux expérimentaux ou théoriques pour la comparaison.

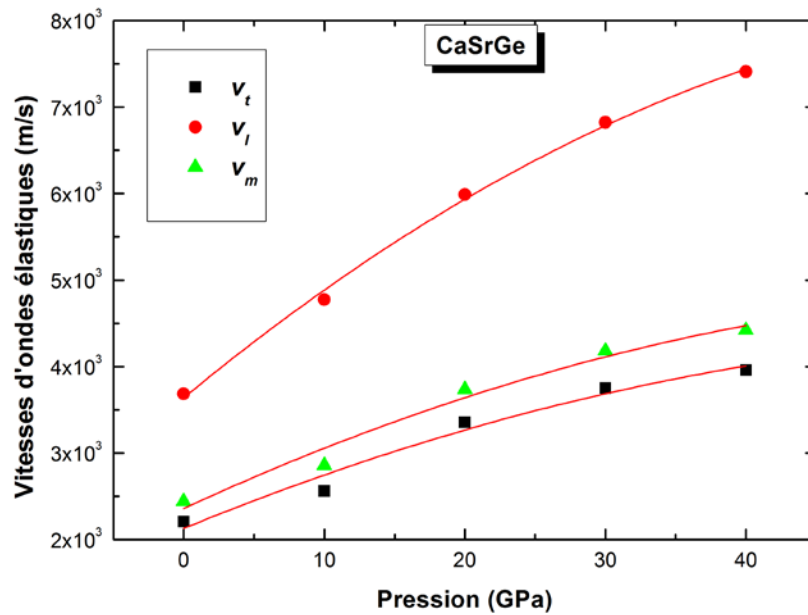


Figure III.21 : L'onde élastique transversale v_t , l'onde élastique longitudinale v_l , et la vitesse d'onde élastique moyenne v_m du CaSrGe en fonction de la pression à 0 K.

III. 2. 3. 4 Anisotropie élastique du CaSrGe

Les facteurs d'anisotropies de cisaillement calculés A_1 , A_2 et A_3 sont donnés dans le **tableau III.6** à une pression allant de 0 à 40GPa. L'anisotropie se traduit par la déviation de facteurs anisotropies à partir de 1.

Dans le **tableau III.6**, nous avons présenté aussi B_a , B_b , B_c , A_{Bb} et A_{Bc} du CaSrGe sous différentes pressions. On voit que B_a , B_b et B_c augmentent avec l'augmentation de la pression. La variation du module de compression le long des axes b et c sont les plus grandes par rapport à la variation du module de compression suivant l'axe a, ce qui implique que les axes b et c sont moins compressible et l'axe a est le plus compressible à une pression appliquée. Comme la pression augmente, les anisotropies linéaire du module de compression A_{Bb} diminue, et les anisotropies de A_{Bc} change tout le contraire.

Tableau III.6:Facteurs d'anisotropies de cisaillement (A_1 , A_2 et A_3), Le module de compression linéaire (B_a , B_b et B_c) le long des axes a, b et c, ainsi que des facteurs d'anisotropie (A_{Bb} , A_{Bc}) de CaSrGe sous pression P (GPa).

Pression(GPa)	A_1	A_2	A_3	B_a	B_b	B_c	A_{Bb}	A_{Bc}
0	0,642	1,160	1,198	88,07	106,00	106,76	0,831	1,007
10	0,597	1,341	2,241	98,34	332,41	390,96	0,296	1,176
20	0,514	1,171	1,3165	164,78	454,00	426,25	0,363	0,938
30	0,442	1,060	0,939	262,00	506,67	491,58	0,517	0,970
40	0,401	1,011	0,809	341,05	585,72	584,30	0,582	0,997

III. 2. 4 Effet de la pression sur les modules d'élasticités de CaSrSn

III. 2. 4. 1 Effet de la pression sur les constantes élastiques de CaSrSn

La **figure III.22**, présentent la variation des neuf constantes élastique indépendantes C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} et C_{23} en fonction de la pression pour CaSrSn . Les valeurs obtenues des différentes constantes élastiques affichent généralement un comportement quasi-linéaire. Un fit linéaire montre l'augmentation des constantes élastiques C_{ij} . Les module C_{11} , C_{22} et C_{33} suivant les directions [100], [010] et [001] respectivement restent toujours les plus grands. Lorsque la pression augmente, l'écart entre C_{22} , C_{33} et C_{11} restent le même, les résistances en compression (C_{11} , C_{22} et C_{33}) selon les trois directions [100], [010] et [001] sont plus importants par rapport à la résistance aux cisaillements (C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} et C_{23}). L'effet de la pression est plus important sur C_{11} , C_{22} et C_{33} que C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} et C_{23} .

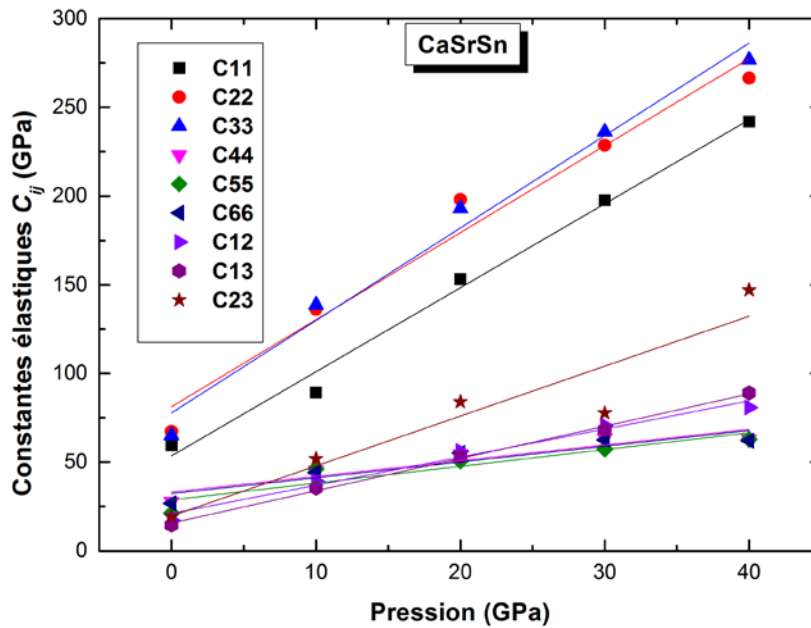


Figure III.22: Variation des constantes élastiques C_{ij} en fonction de la pression pour CaSrSn.

Le module de compression B est calculé à partir de l'équation (III. 7) pour CaSrSn, à 0GPa et 0K, la valeur minimale du module de compression égal à 32.6GPa (Tableau III.7).

Selon le critère de Pugh [5], une valeur élevée B/G indique une tendance à la ductilité. Si $B/G > 1.75$, puis le comportement ductile existe, sinon le matériau se comporte de manière cassante. Le rapport B/G de CaSrSn est de 1,33, ce qui indique que le CaSrSn est fragile. Comme le montre le tableau III.7, le B/G de CaSrSn augmente avec la pression et atteint à peu près 1,57 à 10 GPa. Les résultats indiquent que le CaSrSn est fragile inférieure à 15 GPa, et fortement ductile à une pression supérieure à 15 GPa.

Le rapport de Poisson de CaSrSn indique également le caractère de fragilité des matériaux pour toute la gamme de la pression parce que $\sigma < 1/3$.

Tableau III.7 : constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa), module de compression B (GPa) et le module de cisaillement G (GPa), B/G et le rapport de Poisson σ de CaSrSn sous pression P (GPa) jusqu'à 40 GPa à 0 K.

P	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	B	G	B/G	σ
0	59,5	67,3	65,0	17,2	14,5	19,3	27,8	21,3	26,8	32,6	24,4	1,33	0,200
10	89,1	136,3	138,7	39,3	35,4	51,8	45,5	46,0	44,1	66,6	42,5	1,57	0,237
20	153,1	197,9	193,1	56,2	53,0	84,0	54,5	50,7	55,0	101,8	55,2	1,84	0,270
30	197,7	228,5	236,2	70,6	68,3	77,7	63,6	57,4	62,6	121,3	66,0	1,84	0,269
40	241,9	266,4	276,7	80,8	89,0	147,0	63,0	62,9	62,0	155,9	67,8	2,30	0,310

Nous avons calculé la variation des modules d'élasticité B , G et E en pression hydrostatique. Les diagrammes $B(P)$, $G(P)$ et $E(P)$ obtenus dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le CaSrSn sont regroupés dans la **figure III.23**. On constate une augmentation quasi-linéaire des paramètres B , G et E en fonction de la pression. Les différents lignes représentés sur la **figure III.23** sont les résultats des lissages des data numériques $B-P$, $G-P$ et $E-P$ à l'aide d'une équation quadratique. Pour des pressions allant jusqu'à 40 GPa, le module de compressibilité B est plus élevé en valeur comparé au module de cisaillement G . Par conséquent, les matériaux étudiés sont plus résistifs au changement de forme (cisaillement) qu'au changement de volume (compression). En outre, le module d'Young E montrent également une augmentation quadratique importante avec l'augmentation de la pression.

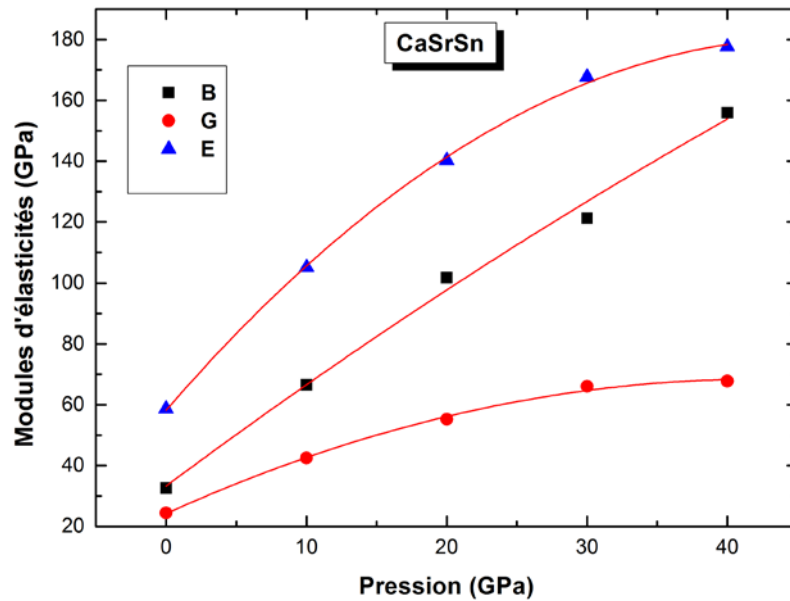


Figure III.23 : Module de compression B , module de cisaillement G et module de Young E en fonction de la pression pour CaSrSn à 0K.

III. 2. 4. 2 Stabilité mécanique de CaSrSn

Les critères de stabilité mécanique des cristaux orthorhombiques sont donnés par les équations précédentes (III.9, III.10 et III.11), La structure orthorhombique pour le CaSrSn obéit aux conditions de stabilité mécanique au cours de la gamme de pression considérée montrant donc sa stabilité mécanique.

III. 2. 4. 3 Température de Debye θ_D et les vitesses d'ondes élastiques de CaSrSn

La température de Debye peut être estimée à partir de la vitesse d'onde élastique moyenne v_m à l'aide de l'équation (III. 12). Le résultat de nos calculs pour θ_D est récapitulé dans la figure III.24. A 0 K et 0 GPa pour CaSrSn , on a $\theta_D=252K$. Il est montré sur la figure III.24 que la température de Debye augmente de façon régulière avec la croissance de la pression jusqu'à 40 GPa, l'augmentation de θ_D est de l'ordre de 41%.

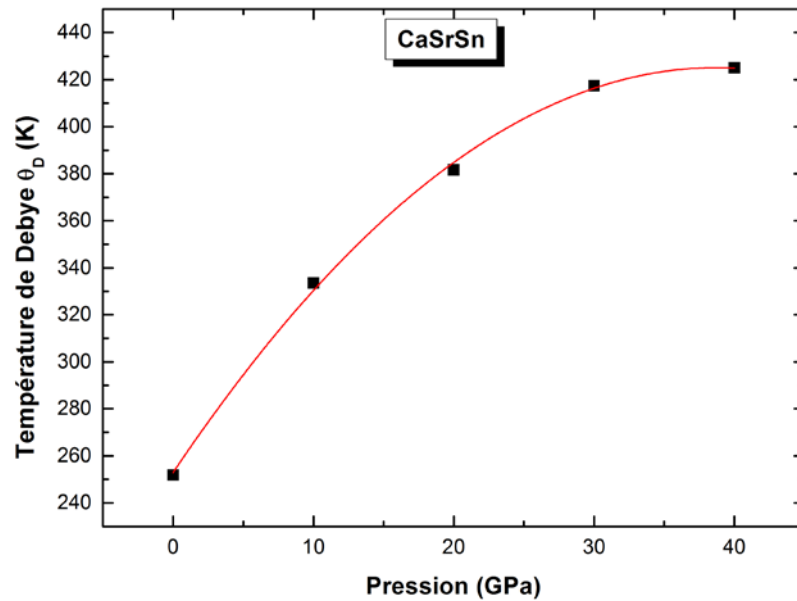


Figure III.24 : Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la pression pour CaSrSn.

Les résultats des trois vitesses : vitesse d'onde élastique longitudinale v_l , la vitesse d'onde élastique transversale v_t et la vitesse d'onde moyenne v_m du CaSrSn sont illustrés dans la **figure III.25**. Il est clair que, avec l'augmentation de la pression, les vitesses des ondes longitudinales v_l augmentent jusqu'à 20GPa, puis deviennent un peu lentes. La vitesse d'ondes longitudinales et la vitesse d'ondes moyenne changent lentement avec la pression élevée, l'ordre d'augmentation de v_l , v_t et v_m est 48.5%, 39.5% et 40.5% respectivement.

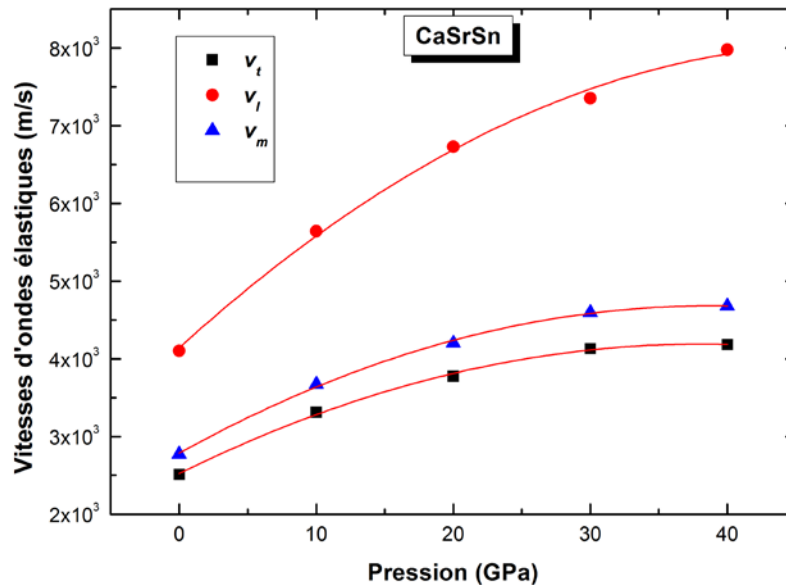


Figure III.25 : L'onde élastique transversale v_t , l'onde élastique longitudinale v_l , et la vitesse d'onde élastique moyenne v_m du CaSrSn en fonction de la pression à 0 K.

III. 2. 4. 4 Anisotropie élastique du CaSrSn

Les facteurs d'anisotropies de cisaillement calculés sont donnés dans le **tableau III.8**. Le facteur d'anisotropie de cisaillement A_1 de CaSrSn est plus grand que ceux de CaSrSi et CaSrGe et le A_3 de CaSrSi est relativement plus grand que ceux de CaSrSn et CaSrGe. Le facteur A_2 de CaSrSn est plus petit que celui de CaSrSi et CaSrGe. Avec l'augmentation de la pression, A_2 est presque stable mais A_1 et A_3 diminue avec l'augmentation de la pression, comme cela est dû au fait que les constantes élastiques C_{11} , C_{33} , C_{44} et C_{13} sont affectés par la pression. Les anisotropies élastiques sont différentes en raison des variations des constantes élastiques sous pression.

Le **tableau III.8** montre le module de compression le long des axes a, b et c pour CaSrSn. On voit que B_a , B_b et B_c augmentent avec l'augmentation de la pression. Le changement du module de compression le long des axes b et c sont les plus grandes par rapport à la variation du module de compression suivant l'axe a, ce qui implique que les axes b et c sont moins compressible et l'axe a est la plus compressible à une pression appliquée. Pour le cristal élastiquement isotrope, les facteurs de module de compression sont égale à un. Les valeurs calculées de A_{Bb} et A_{Bc} pour CaSrSn sont de 0,76 et 0,887. Il est clair d'après le

tableau III.8 que le module de compression linéaire de CaSrSn est qualitativement similaire à celle de CaSrSi mais plus faible que celui de CaSrGe.

Tableau III.8:Facteurs d'anisotropies de cisaillement (A_1 , A_2 et A_3), le module de compression linéaire (B_a , B_b et B_c) le long des axes a, b et c, ainsi que des facteurs d'anisotropie (A_{Bb} , A_{Bc}) de CaSrSn sous pression P (GPa).

Pression(GPa)	A_1	A_2	A_3	B_a	B_b	B_c	A_{Bb}	A_{Bc}
0	0,723	0,908	1,162	85,06	111,82	99,16	0,760	0,887
10	0,610	1,075	1,201	122,80	282,35	262,70	0,435	0,930
20	0,482	0,909	0,922	216,17	391,87	357,19	0,552	0,911
30	0,446	0,742	0,879	301,93	396,89	408,86	0,760	1,030
40	0,361	1,010	0,715	348,49	505,59	610,08	0,689	1,207

III. 2. 5 Effet de la pression sur les modules d'élasticités de CaSrPb

III. 2. 5. 1 Effet de la pression sur les constantes élastiques de CaSrPb

Neuf constantes élastiques de CaSrPb sont déterminées en fonction de la pression pouvant atteindre 40 GPa à partir des relations contrainte-déformation. Ces constantes élastiques à des pressions élevées (jusqu'à 40 GPa) sont schématisées sur la **figure III.26**. Nous trouvons $C_{22} = C_{33} > C_{11}$; $C_{44} = C_{66} > C_{55}$ et $C_{23} > C_{12} > C_{13}$ à 0 GPa qui changent respectivement à $C_{33} = C_{22} > C_{11}$; $C_{55} > C_{44} = C_{66}$ et $C_{23} > C_{12} = C_{13}$ à des pressions d'environ 40 GPa. Les résistances en compression (C_{11} , C_{22} et C_{33}) selon les trois directions [100], [010] et [001] sont plus importantes par rapport à la résistance aux cisaillements (C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} et C_{23}). L'influence de la pression est plus importante sur C_{11} , C_{22} et C_{33} que C_{44} , C_{55} ,

C_{66} , C_{12} , C_{13} et C_{23} . Il apparaît, d'après les valeurs des C_{ij} , que les quatre matériaux CaSrTt (Si, Ge, Sn et Pb) sont caractérisés par une anisotropie élastique.

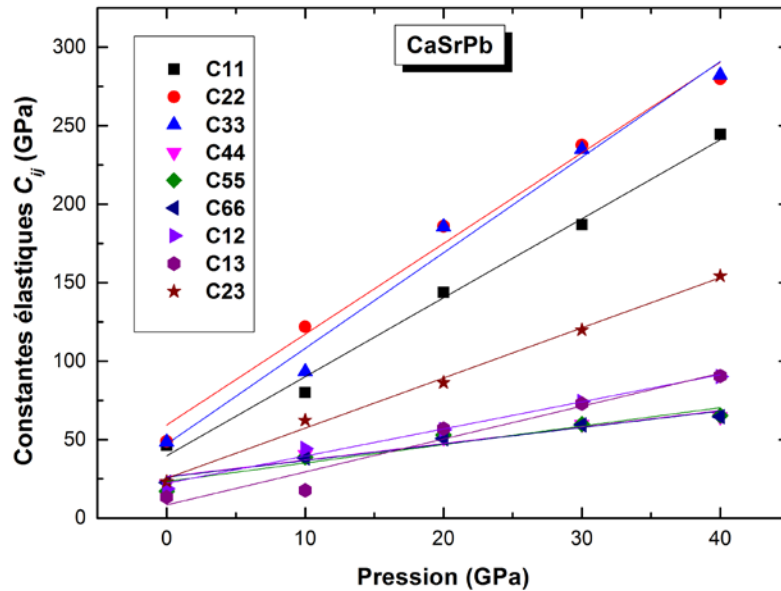


Figure III.26: Variation des constantes élastiques C_{ij} en fonction de la pression pour CaSrPb.

En outre, à partir de l'équation (III. 7), d'après l'application des constantes élastiques, le module de compression B de CaSrPb à 0 GPa et 0 K (tableau III. 9) est 28.1 GPa.

Ductilité et fragilité sont associées à des valeurs haute et basse de (B/G) respectivement. La valeur critique de ~ 1.75 sépare le comportement ductile et fragile des matériaux. La valeur de B/G est 1,58 à été obtenue pour CaSrPb à 0GPa, ce qui suggère la nature fragile pour CaSrPb, mais avec l'augmentation de la pression la nature devient ductile à partir d'une pression de 20GPa. D'autre part, les valeurs du coefficient de Poisson de CaSrPb dans le tableau III.9 augmentent avec l'augmentation de la pression.

Tableau III.9 : constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa), module de compression B (GPa) et le module de cisaillement G (GPa), B/G et le rapport de Poisson σ de CaSrPb sous pression P (GPa) jusqu'à 40 GPa à 0 K.

P	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	B	G	B/G	σ
0	46,3	48,8	48,4	18,6	13,3	23,2	21,5	17,0	22,6	28,1	17,7	1,58	0,239
10	80,0	121,9	93,3	44,4	17,7	62,4	40,3	38,9	38,3	56,2	33,2	1,69	0,252
20	143,7	185,9	185,6	56,4	57,1	86,3	51,1	53,0	50,6	99,9	51,8	1,93	0,279
30	186,9	237,6	234,9	74,2	73,0	119,8	59,7	59,9	59,4	130,3	61,6	2,11	0,295
40	244,5	279,9	282,3	90,2	90,5	154,3	64,5	65,3	64,8	162,1	69,4	2,33	0,312

Le module de Young et le rapport de Poisson sont déterminés à partir de B et G via les expressions (III.8). Pour modules élastiques B , G et E , leurs variations en fonction de la pression sont illustrées par la **figure III.27** pour CaSrPb. Nous constatons une croissance quadratique des modules G et E avec l'augmentation de la pression. Par contre, pour le module de compression B , une évolution linéaire est aussi constatée. Le comportement de l'évolution des modules élastiques des quatre composés CaSrTt est parait relativement identique.

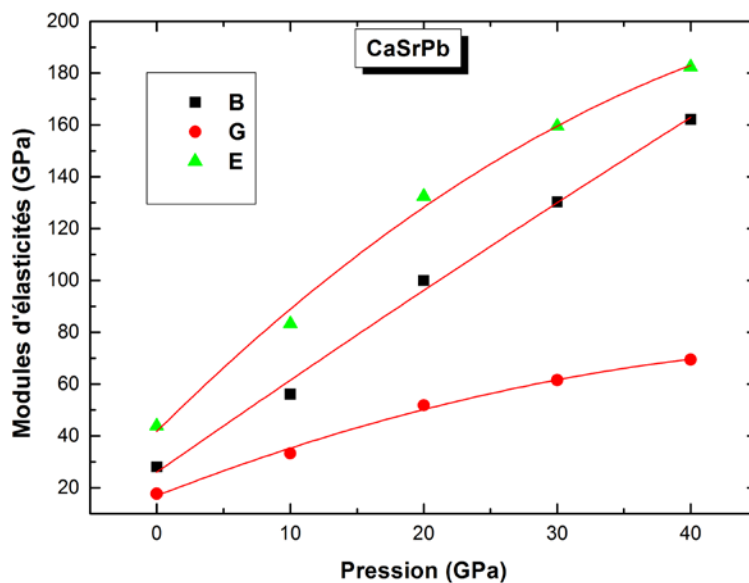


Figure III.27 : Module de compression B , module de cisaillement G et module de Young E en fonction de la pression pour CaSrPb à 0K.

III. 2. 5. 2 Stabilité mécanique de CaSrPb

Les critères de stabilité mécanique des cristaux orthorhombiques sont donnés par les équations précédentes (**III.9**, **III.10** et **III.11**), La généralisation de ces critères a permis le test de la stabilité mécanique en cas de dilatation ainsi en compression, À travers nos calculs on déclare qu'aucune transition de phase n'est signalée pour ces matériaux dans la gamme de pression considérée.

III. 2. 5. 3 Température de Debye θ_D et les vitesses d'ondes élastiques de CaSrPb

Dans cette étape nous avons étudié le comportement de la température de Debye θ_D sous pression. L'évolution de θ_D avec la pression pour CaSrPb est illustrée sur **Figure III.28**. Comme le montre cette figure, la température de Debye donne un même comportement sous pression similaire pour les quatre composés CaSrTt : il apparaît que θ_D augmente linéairement jusqu'à 20 GPa puis devient non-linéaire au-delà de 20GPa. La progression de la température de Debye avec la pression s'explique par la décroissance du volume des composés étudiés sous l'application de la pression, le même comportement est présenté par le constant élastique anisotrope. La température de Debye θ_D décroît aussi dans l'ordre croissant du paramètre de maille : $\theta_D(\text{CaSrSi}) > \theta_D(\text{CaSrGe}) > \theta_D(\text{CaSrSn}) > \theta_D(\text{CaSrPb})$.

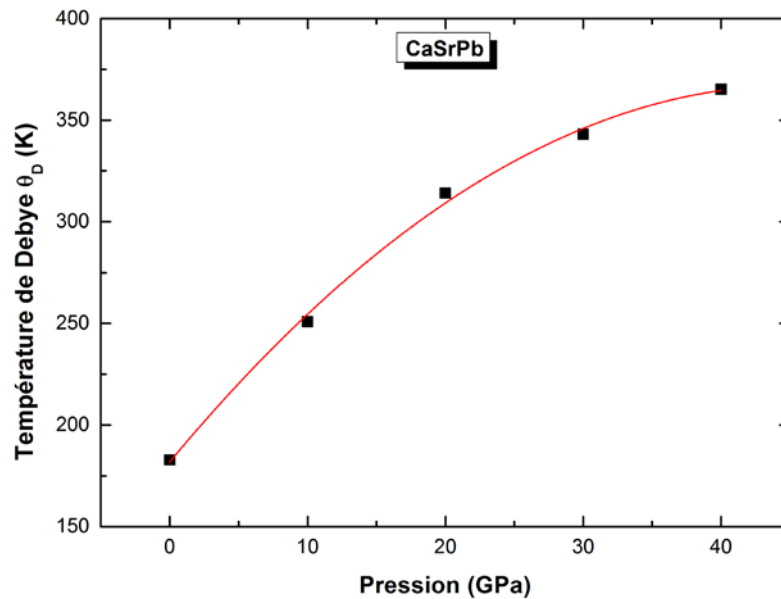


Figure III.28 : Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la pression pour CaSrPb.

Les courbes des ondes élastiques v_l , v_t et v_m calculés dans ce travail à partir des modules élastiques polycristallins de CaSrPb sont reportées dans la **figure III.29**. Il est montré qu'avec l'augmentation de la pression, les vitesses des ondes longitudinales augmentent d'abord nettement, puis de manière plus douce. La vitesse d'ondes longitudinales et la vitesse d'ondes moyenne change lentement avec la pression élevée, l'ordre d'augmentation de v_l , v_t et v_m est 55%, 50% et 50% respectivement. Malheureusement, comme nous le savons, il n'y a pas de données dans la littérature sur ces paramètres pour la comparaison.

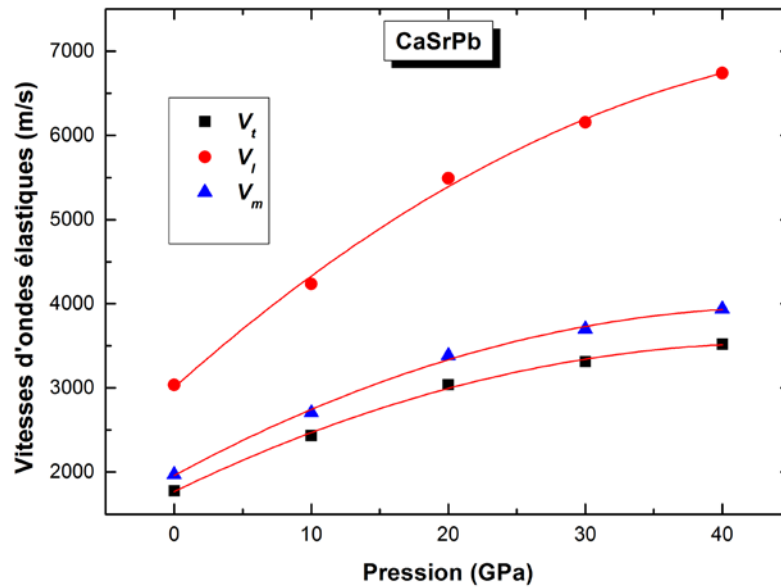


Figure III.29 : L'onde élastique transversale v_t , l'onde élastique longitudinale v_l , et la vitesse d'onde élastique moyenne v_m du CaSrPb en fonction de la pression à 0 K.

III. 2. 5. 4 Anisotropie élastique du CaSrPb

Les facteurs d'anisotropies de cisaillement pour la phase orthorhombique de CaSrPb sont présentés dans le **tableau III.10**. D'après le **tableau III.10**, la phase orthorhombique de CaSrPb est anisotrope si le degré d'anisotropie varie en fonction de la direction de l'étude. Étant donné qu' A_2 est grand que A_1 et A_3 signifie que la contraction est plus facile dans une direction [010]. En outre, le CaSrPb est anisotrope dans toutes les directions selon les valeurs indiquées dans le **tableau III.10**.

Tableau III.10: Facteurs d'anisotropies de cisaillement (A_1 , A_2 et A_3), le module de compression linéaire (B_a , B_b et B_c) le long des axes a, b et c, ainsi que des facteurs d'anisotropie (A_{Bb} , A_{Bc}) de CaSrPb sous pression P (GPa).

Pression(GPa)	A_1	A_2	A_3	B_a	B_b	B_c	A_{Bb}	A_{Bc}
0	0,710	1,342	1,561	69,62	109,36	81,25	0,636	0,743
10	0,773	1,720	1,354	93,83	-5207,67	113,39	-0,018	-0,022
20	0,461	1,065	0,934	206,07	373,78	377,29	0,551	1,009
30	0,421	1,028	0,860	266,75	502,69	481,24	0,530	0,957
40	0,365	1,030	0,753	353,85	578,01	591,74	0,612	1,023

III. 2. 6 Conclusion sur les propriétés élastiques des CaSrTt (Tt= Si, Ge, Sn et Pb)

Comme conclusion de la partie élastique, d'après les valeurs des constantes élastiques pour les quatre composés sont caractérisés par une anisotropie élastique. La rigidité suivant la direction [010] est plus élevée pour les quatre composés par rapport aux deux directions [100] et [001] ; $C_{22} > C_{33} > C_{11}$. Les valeurs élevées de la constante élastique C_{22} , comparées aux valeurs des constantes élastiques C_{11} et C_{33} quantifiant les résistances à la compression suivant les deux directions [100] et [001] respectivement. Les composés à base de Silicium possèdent les plus grands module de compression et les composés à base d'Etain contiennent les modules de cisaillement les plus grands. Le module de Young décroît dans l'ordre suivant : CaSrSn, CaSrGe, CaSrSi et CaSrPb. Les facteurs d'anisotropie en compression suivant la direction c est plus important que la direction b pour les composés CaSrTt.

La vitesse longitudinale v_l est d'environ 43% supérieur que la vitesse transversale v_t , la vitesse moyenne décroît avec la dureté de nos composés. Le composé CaSrSi possède la plus grande température de Debye θ_D .

Jusqu'à une pression d'ordre 40GPa les composés étudiés ont un comportement élastique. Le taux d'augmentation des modules de compression unidirectionnelle C_{33} et C_{22} est plus élevé à la résistance aux cisaillements (C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} et C_{23}).

Le module de Young est plus dépendant à la pression que le module de compression pour le composé CaSrSn plus ce que les autres composés. Le module de cisaillement présente la plus faible dépendance à la pression et la faible résistance des composés CaSrTl aux contraintes de cisaillement. Le facteur d'anisotropie en compression suivant la direction c est plus dépendant à la pression que le facteur d'anisotropie en compression suivant la direction b. Le rapport de Poisson augmente légèrement avec la pression.

III. 3 Propriétés thermodynamiques

III. 3. 1 Propriétés thermodynamique du CaSrSi

III. 3. 1. 1 Température de Debye θ_D

La température de Debye θ_D est un paramètre fondamental important et liée à de nombreuses propriétés physiques des solides, telle que la chaleur spécifique et la température de fusion.

Nos mesures de la capacité thermique, la température de Debye ont été faites à différentes températures (entre 0 et 1500 K) et à des pressions différentes (0, 10, 20 et 30 GPa). On constate que lorsque la pression appliquée varie de 0 à 30 GPa, la température de Debye augmente de 30%, 32%, 35% et 37% à 0, 500, 1000 et 1500 K. Alors qu'à une pression donnée, la température de Debye (θ_D) diminue légèrement avec l'augmentation de la température sur un large régime de température, comme le montre la **figure III.30**. On observe que la température de Debye augmente plus lentement à haute pression qu'à basse pression.

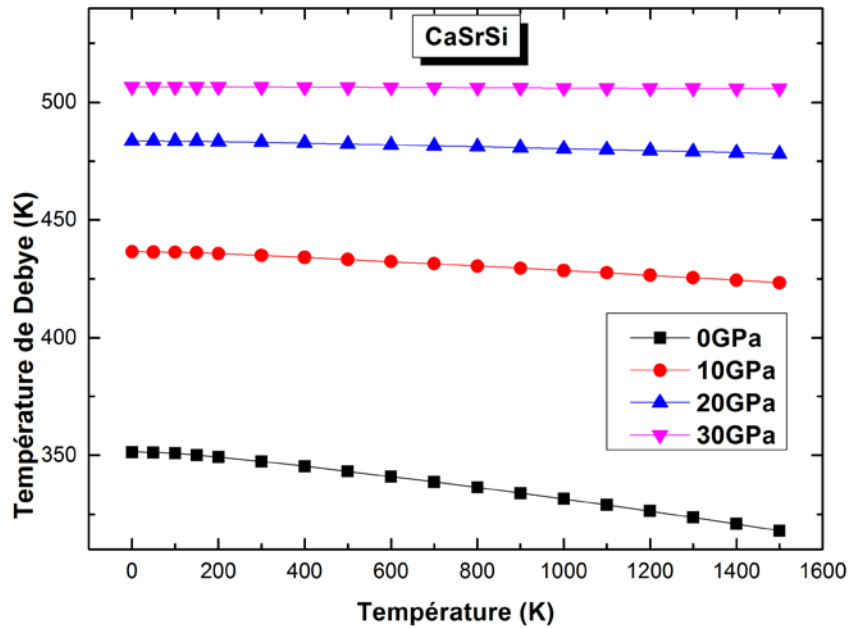


Figure III. 30 : Température de Debye de CaSrSi en fonction de la température à des pressions différentes.

III. 3. 1. 2 Capacité calorifique et coefficient d'expansion thermique α

La connaissance de la capacité calorifique et d'expansion thermique pour CaSrSi est une information très essentielle pour de nombreuses applications. Les **figures III.31 et III.32** représentent la capacité thermique $C_v(T)$ et d'expansion thermique $\alpha(T)$ en fonction de la température à des pressions différentes, respectivement.

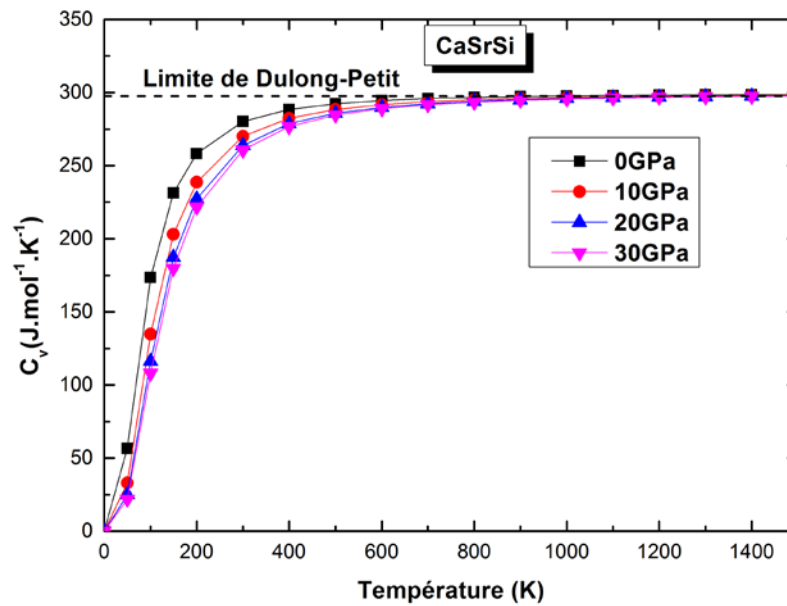


Figure III. 31 : la dépendance de la capacité calorifique C_v en température à différentes pressions pour CaSrSi.

Dans la **figure III.31**, les valeurs de C_v montrent une forte augmentation jusqu'à 200 K, et qui est proche d'une constante (environ 258 J / mol K) au-dessus de 600 K, ce qui est la limite dite Dulong-Petit [24].

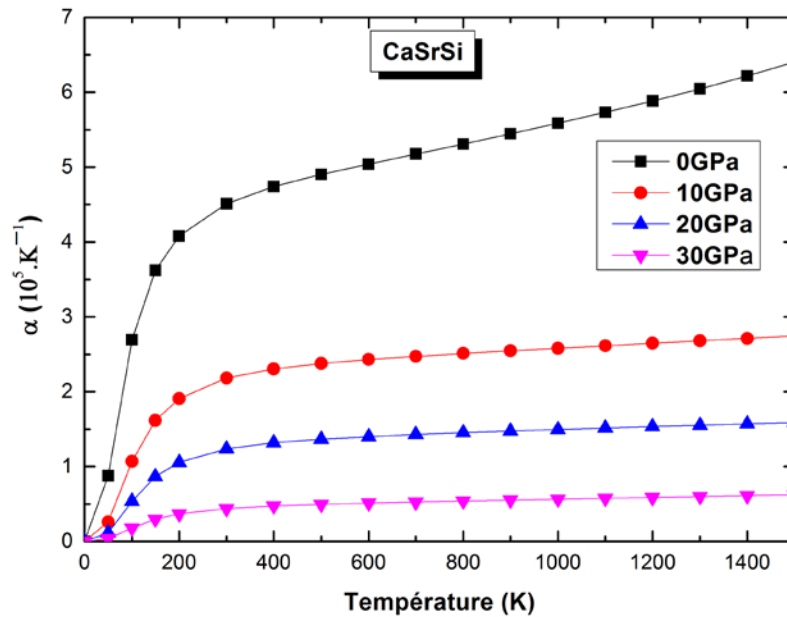


Figure III. 32 : Effet de la pression sur le coefficient d'expansion thermique α à différentes pressions pour CaSrSi.

Les relations entre la capacité thermique à pression constante C_p et la température sont essentiellement linéaires entre 0-200 K et sont à proximité d'une constante (environ 260 J / mol K), à l'exception de 0GPa au-dessus de 900K selon la **figure III.33**. Comme on le voit dans la **figure III.32**, le coefficient d'expansion thermique α de CaSrSi diminue lorsque la pression augmente à la même température.

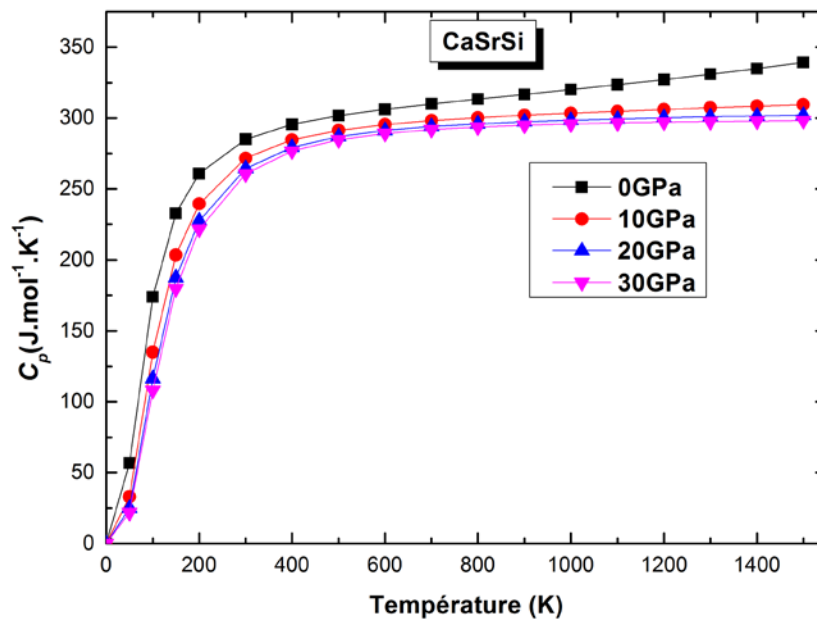


Figure III.33: Effet de la température sur la capacité calorifique C_p à différentes pressions pour CaSrSi.

III. 3. 1. 3. Effet de la température sur le module de compression B

Les relations entre le module de compression et la température sont indiquées dans la **figure III.34**. La variation du module de compression en fonction de la température de 0 à 1500K est presque linéaire à une même pression, à l'exception de 0 GPa, il est diminué de 58.27%, 59.96%, 61.98% et 64.61% pour les températures 0, 500, 1000 et 1500K respectivement. Le module de compression diminue légèrement lorsque la température augmente à une pression donnée et augmente lorsque la pression augmente à une température donnée.

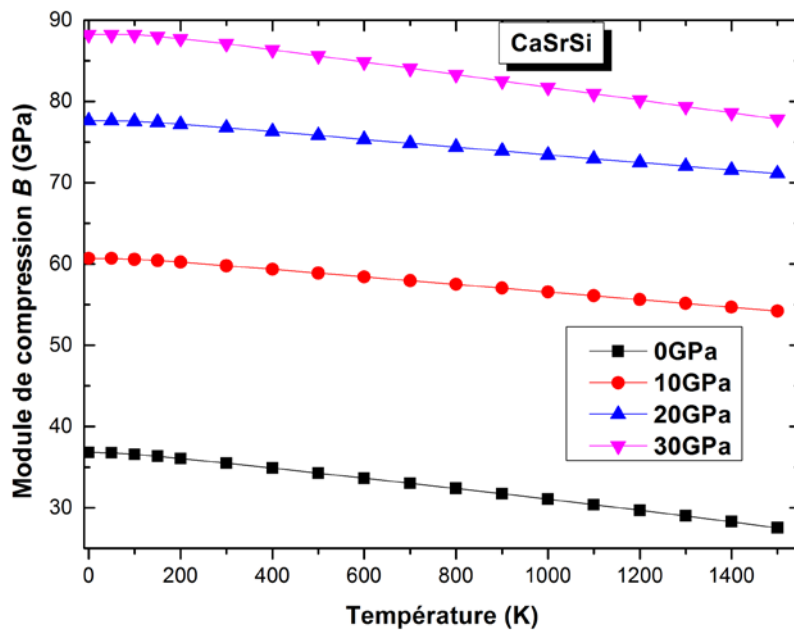


Figure III. 34: Effet de la température sur le module de compression de CaSrSi.

III. 3. 2 Propriétés thermodynamique du CaSrGe

III. 3. 2. 1 Température de Debye θ_D

Dans la **figure III.35** ; nous présentons la température de Debye à différentes températures (entre 0 et 1000 K) et à des pressions différentes (0, 10, 20 et 30 GPa). On constate que lorsque la pression appliquée varie de 0 à 30 GPa, la température de Debye augmente de 44.26%, 46.56% et 49.83% à 0, 500 et 1000 K respectivement. Cependant, à une pression donnée, la température de Debye (θ_D) diminue légèrement avec l'augmentation de la température sur un large régime de température (**Figure III.35**). On observe que la température de Debye augmente plus lentement à haute pression qu'à basse pression.

La température de Debye à 0GPa et 0K est égal à 274.14K calculée par le programme *GIBBS*, et 253.34K calculée à partir des constantes élastiques. On observe une différence de l'ordre de 7.58%.

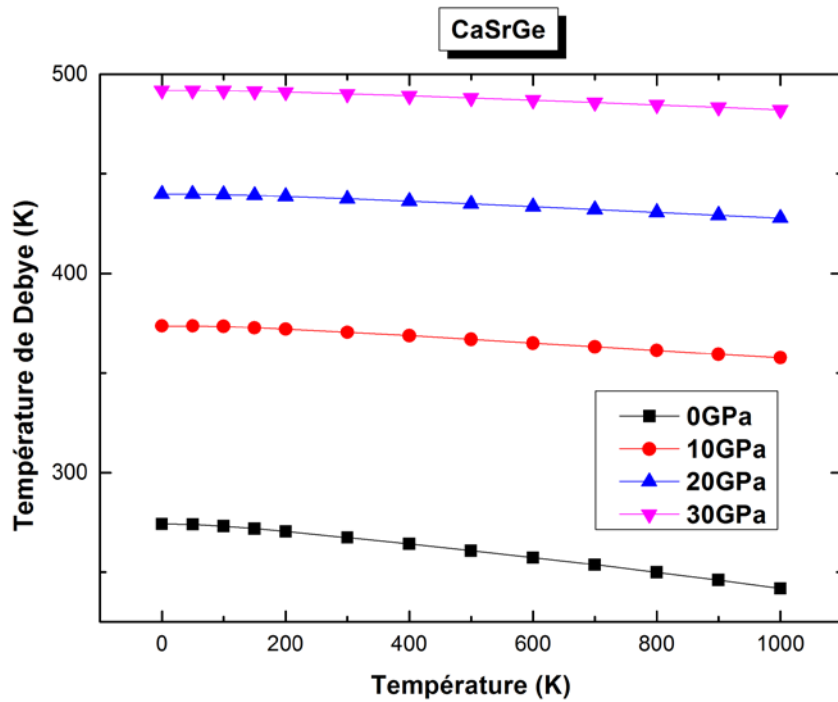


Figure III. 35 : Température de Debye de CaSrGe en fonction de la température à des pressions différentes.

III. 3. 2. 2 Capacité calorifique et coefficient d'expansion thermique

La variation de la capacité thermique à pression constante C_p et la capacité thermique à volume constant C_v en fonction de la température pour différents pressions du CaSrGe (0,10 ,20 et 30 GPa) sont présentées dans les **figures III.36** et **III.38**. Elle montre clairement que la différence entre le C_p et C_v est très faible à basse température (<200 K), le C_p et C_v augmentent rapidement avec l'augmentation de la pression. Cela est probablement dû aux approximations anharmoniques du modèle de Debye.

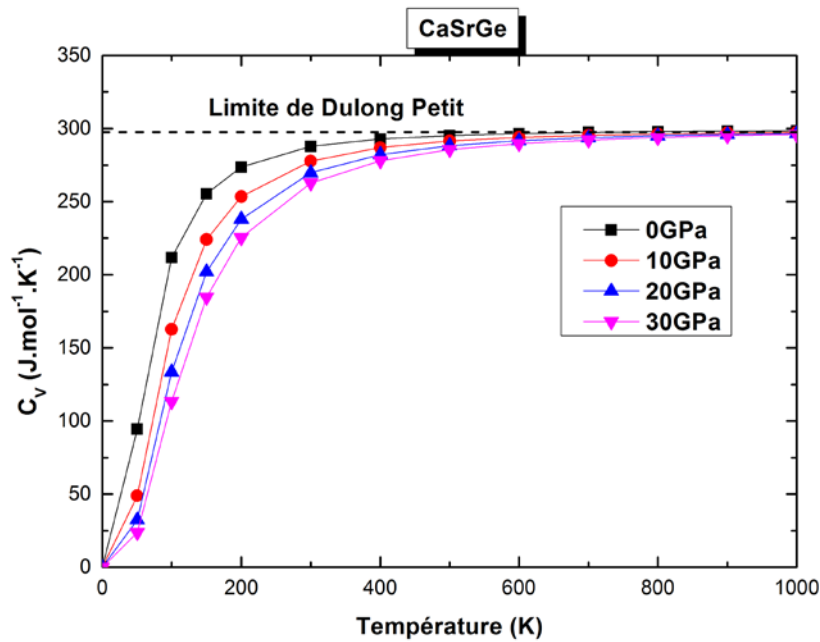


Figure III. 36 : la dépendance de la capacité calorifique C_V en température à différentes pressions pour CaSrGe.

Cependant, l'effet anharmonique sur C_V est supprimée à des températures élevées, et le C_V s'approche d'une valeur constante appelée la limite de Dulong-Petit ($C_V(T) \sim 3R$ ou bien $C_V(T) \sim 3N_A.k_B$ pour les solides monoatomiques) elle affirme que la contribution à la capacité thermique C_V par ion est égale à $3k_B$, dans lequel il y a $N_A = 6.023 \times 10^{23}$ ions par mole, on a $C_V = 297 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; ce comportement est commun à tous les solides à haute température. Le C_P augmente encore avec des augmentations de la température. En outre, on peut également voir que les deux C_P et C_V augmentent avec la température à une pression donnée et lorsque la pression diminue à une température donnée, Les influences de la température sur la capacité thermique sont beaucoup plus importantes que celle de la pression sur elles.

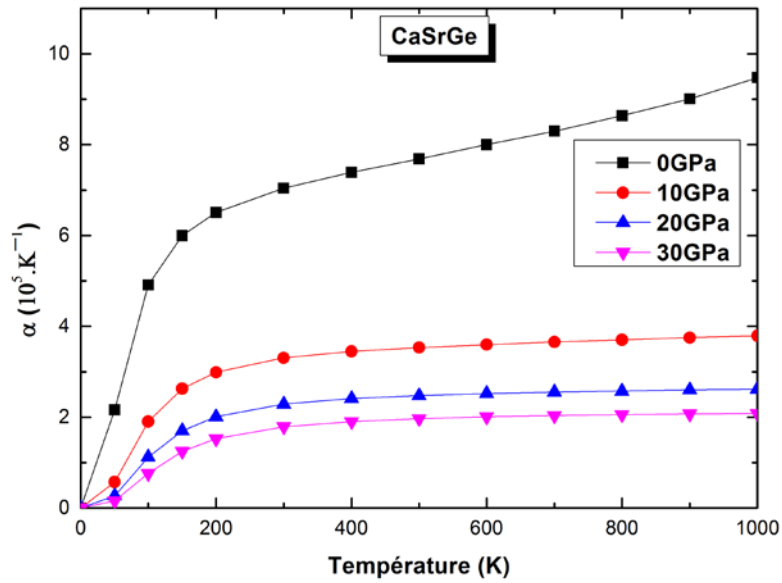


Figure III. 37 : Effet de la pression sur le coefficient d'expansion thermique α à différentes pressions pour CaSrGe.

La dépendance de la température avec le coefficient de dilatation thermique α de CaSrGe est également illustrée dans la **figure III.37**. On montre que le coefficient de dilatation thermique α augmente fortement à basse température en particulier à 0 GPa puis suit une augmentation linéaire à haute température. Il peut être constaté que le coefficient de dilatation thermique α converge vers une valeur constante à des températures et des pressions élevées.

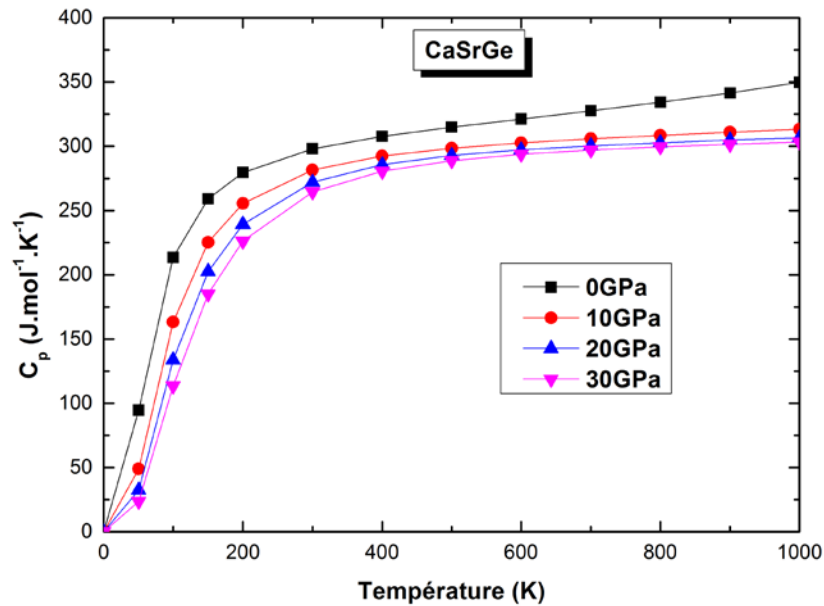


Figure III. 38: Effet de la température sur la capacité calorifique C_p à différentes pressions pour CaSrGe.

III. 3. 2. 3 Effet de la température sur le module de compression B

La relation entre le module de compression B et la température pour CaSrGe est représentée sur la **figure III.39**. Cette relation entre 0-1000 K est presque linéaire à une même pression, à l'exception de 0 GPa. Le module de compression B diminue légèrement lorsque la température augmente à une pression donnée et augmente lorsque la pression augmente à une température donnée. Toutefois, le module de compression de CaSiSi est inférieur à celle de CaSrGe à la même température et à la même pression.

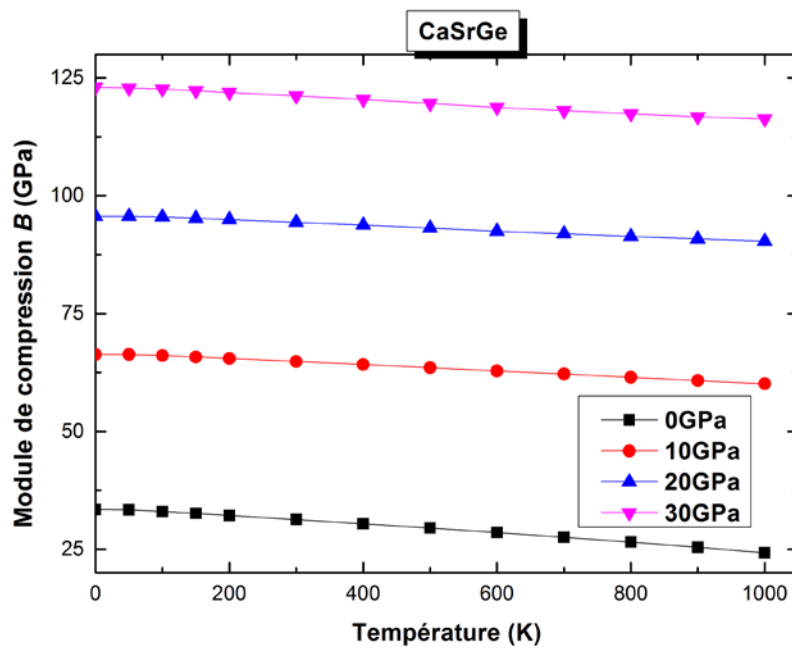


Figure III. 39: Effet de la température sur le module de compression de CaSrGe.

III. 3. 3 Propriétés thermodynamique du CaSrSn

III. 3. 3. 1 Température de Debye θ_D

A 0GPa et 0K, la température de Debye calculée en utilisant les constantes élastiques (251.83K) est d'environ 4.16% supérieure à celle calculée par le programme *GIBBS* (241,34K). A basse température ($T < 200K$), **figure III.40**, la température θ_D est presque indépendante de la température et prend les valeurs 243, 337, 400 et 448K pour des pressions 0, 10, 20 et 30GPa respectivement. Pour des températures supérieures à 300K, θ_D diminue linéairement avec l'augmentation de la température, la diminution de θ_D est de l'ordre de 15%, 5%, 3% et 2% pour les pressions 0, 10, 20 et 30GPa respectivement, la température de Debye θ_D à la température ambiante et à 0GPa est d'environ 13% supérieure à celle calculée à 1200K.

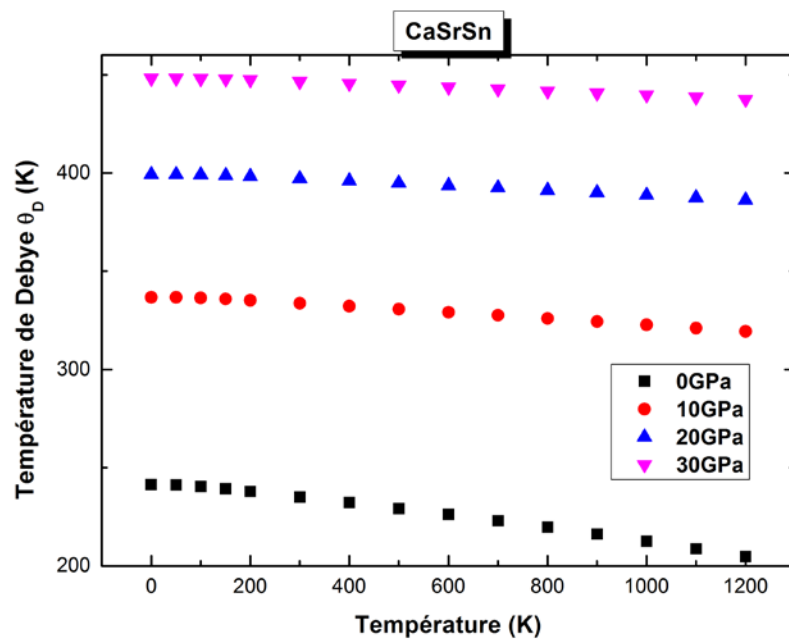


Figure III. 40 : Température de Debye du CaSrSn en fonction de la température à des pressions différentes.

III. 3. 3. 2 Capacité calorifique et coefficient d'expansion thermique α

Les capacités thermiques à volume constant C_V , et à pression constante C_P sont présentées dans les **figures 41** et **42**. C_V augmente rapidement avec la température jusqu'à 600K où elle devient presque constante et légèrement dépendante de la pression. L'augmentation de la pression fait éloigner le point de saturation (limite de *Dulong-Petit*) $C_V = 297 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

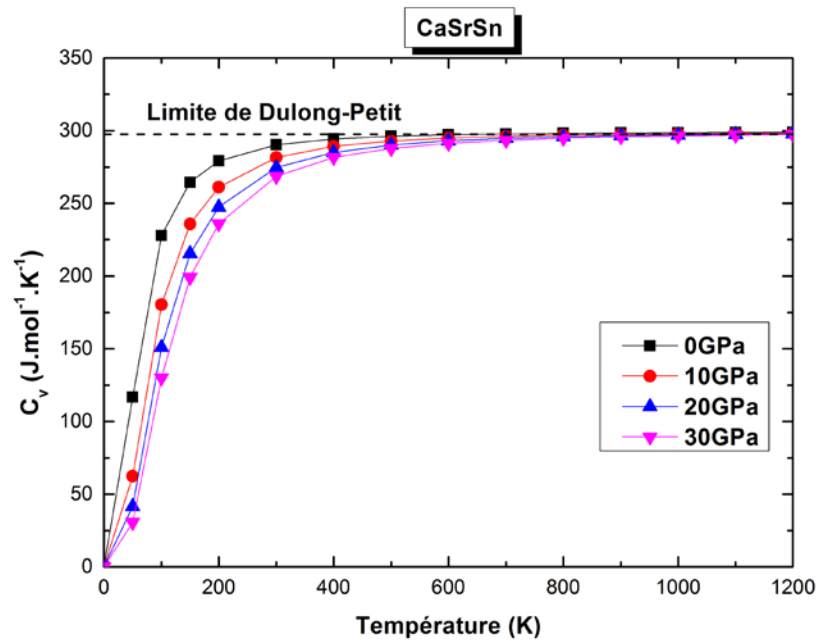


Figure III. 41 : Dépendance de la capacité calorifique C_V de la température à différentes pressions pour CaSrSn.

La capacité thermique à pression constante C_P devient faiblement dépendante de la température pour $T > 600\text{K}$. L'effet de la pression reste toujours très faible même à haute température.

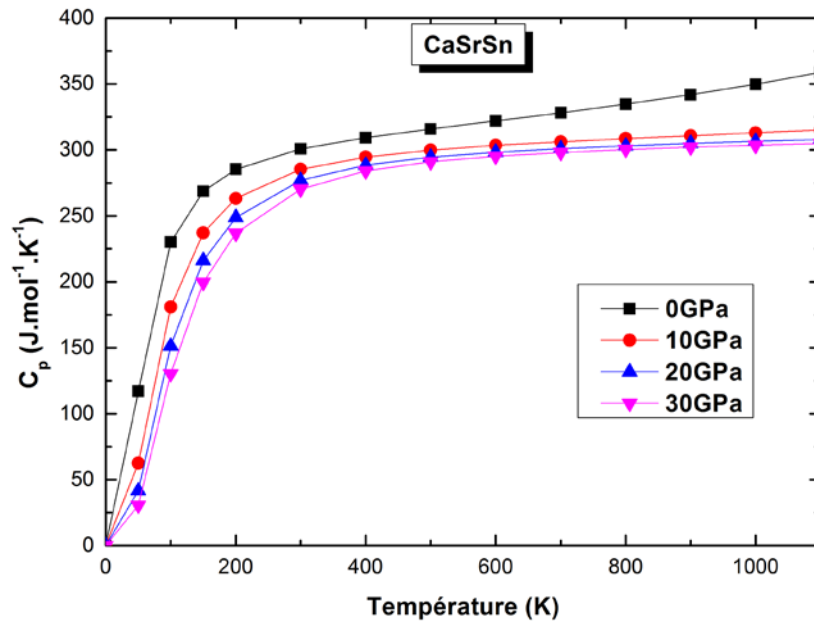


Figure III. 42: Effet de la température sur la capacité calorifique C_p à différentes pressions pour CaSrSn.

Le coefficient d'expansion thermique α à différentes pressions est présenté dans la **figure III.43**, pour une température $T < 300\text{K}$, l'expansion thermique α est très rapide ; 7, 3.21, 2.18, $1.7 \times 10^{-5}\text{K}^{-1}$ pour les pressions suivantes : 0, 10, 20, 30 GPa respectivement. A 1100 K l'expansion thermique α est maximale $9.7 \times 10^{-5}\text{K}^{-1}$ pour une pression égale à 0GPa. L'effet de la pression sur α est très important, le coefficient d'expansion α atteint la saturation rapidement pour des pressions supérieures à 10GPa.

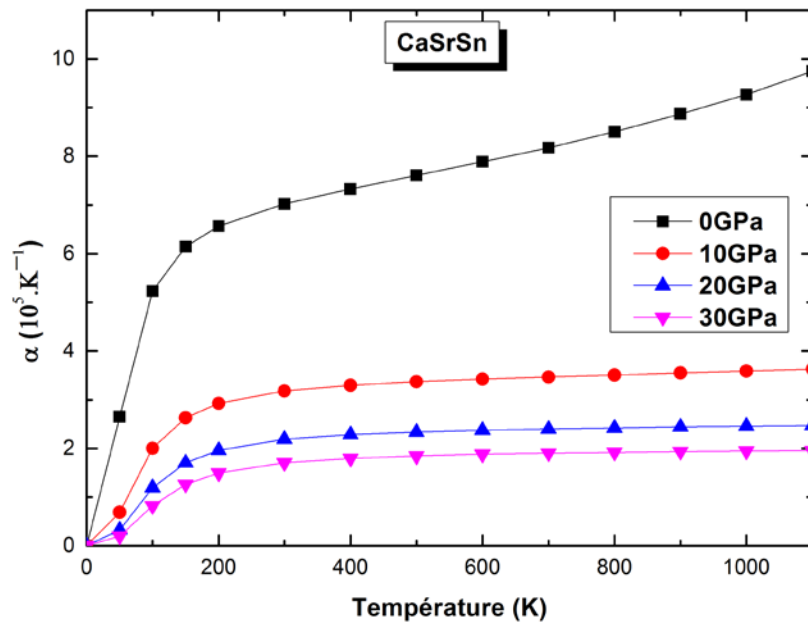


Figure III. 43 : Effet de la pression sur le coefficient d'expansion thermique α à différentes pressions pour CaSrSn.

III. 3. 3. 3 Effet de la température sur le module de compression

L'effet de température sur le module de compression B de CaSrSn est présenté dans la **figure III.44**. Pour des températures inférieures à 200K, le module de compression B est presque indépendant de T , au-delà de 300K, il diminue linéairement avec l'augmentation de la température. La diminution du module de compression est de l'ordre de 30.8%, 9.7%, 5.8% et 5.3% pour 0, 10, 20 et 30 GPa respectivement. Dans ce cas-là, l'effet de la température sur ce module diminue avec l'augmentation de la pression.

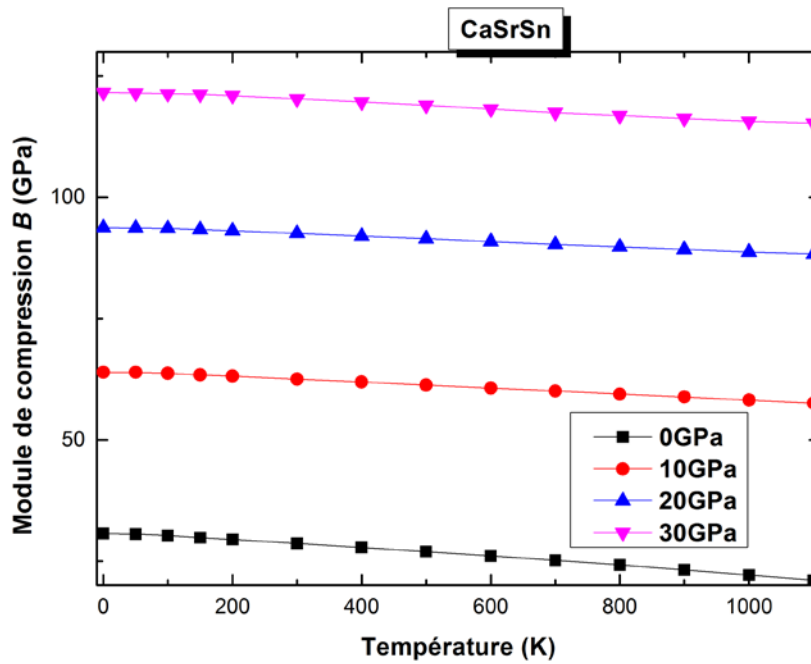


Figure III. 44: Effet de la température sur le module de compression de CaSrSn.

III. 3. 4 Propriétés thermodynamique du CaSrPb

III. 3. 4. 1 Température de Debye θ_D

Dans la **figure III.45** ; nous avons présenté la température de Debye à différentes températures (entre 0 et 1000 K) et des pressions différentes (0, 10, 20 et 30 GPa). On constate que lorsque la pression appliquée varie de 0 à 30 GPa, la température de Debye augmente de 46%, 48.3% et 51.4% à 0, 500 et 1000 K respectivement. Cependant, à une pression donnée, la température de Debye (θ_D) diminue légèrement avec l'augmentation de la température sur un large régime de température (**figure III.45**). On observe que la température de Debye augmente plus lentement à haute pression qu'à basse pression (0GPa).

La température de Debye à 0GPa et 0K est égale à 184.17K calculée par le programme *GIBBS*, et 182.78K calculée à partir des constantes élastiques, la différence est de l'ordre de 0.75%. Ces écarts observés sont probablement dû aux méthodes de calcul.

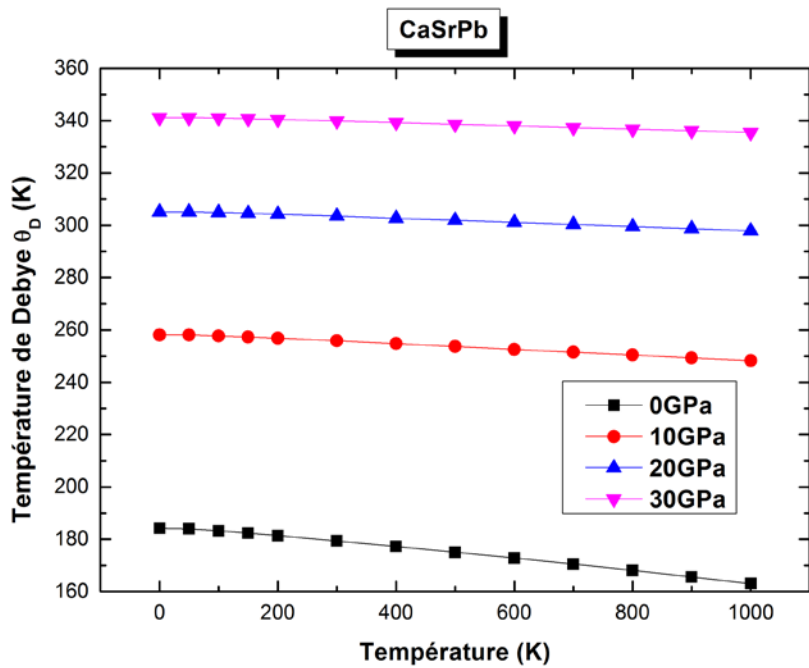


Figure III. 45 : Température de Debye du CaSrPb en fonction de la température à des pressions différentes.

III. 3. 4. 2 Capacité calorifique et coefficient d'expansion thermique α

La variation de la capacité thermique à pression constante C_p et la capacité thermique à volume constant C_v en fonction de la température pour différentes pressions (0,10,20 et 30 GPa) du CaSrPb sont présentées dans les **figures III.46** et **III.47**. Elles montrent clairement que la différence entre le C_p et C_v est très faible à basse température (<200 K), le C_p et C_v augmentent rapidement avec l'augmentation de la pression que cela est dû aux approximations anharmoniques du modèle de Debye.

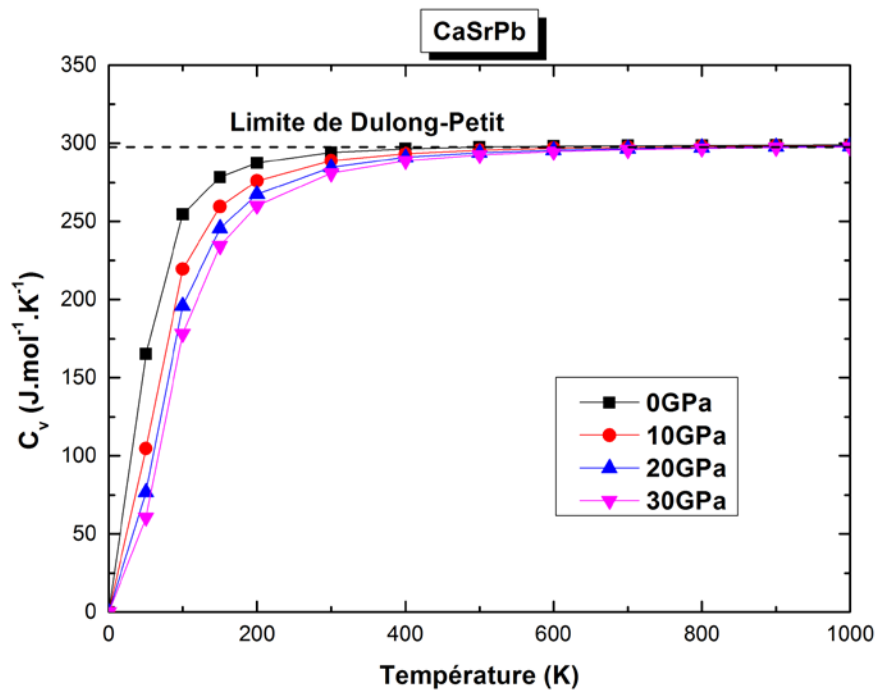


Figure III. 46 : la dépendance de la capacité calorifique C_V en température à différentes pressions pour CaSrPb.

Cependant, l'effet anharmonique sur C_V est supprimé à des températures élevées, et le C_V s'approche d'une valeur constante appelée la limite de Dulong-Petit ($C_V(T) \sim 3nR$ ou bien $C_V(T) \sim 3N_A.k_B$ pour les solides monoatomiques), Ceci confirme que la contribution à la capacité thermique C_V par ion est égale à $3k_B$, dans lequel il y a $N_A = 6.023 \times 10^{23}$ ions par mole, on a $C_V = 297 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; C_P augmente encore avec des augmentations de la température. En outre, on peut également voir que les deux C_P et C_V augmentent avec la température à une pression donnée et diminuent avec la pression à une température donnée, Les influences de la température sur la capacité thermique sont beaucoup plus importantes que celle de la pression sur eux.

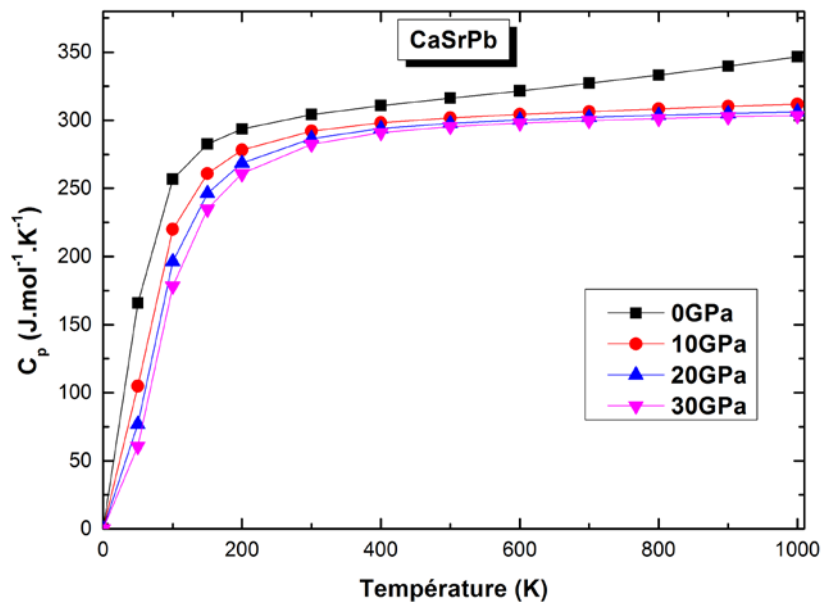


Figure III.47: Effet de la température sur la capacité calorifique C_p à différentes pressions pour CaSrPb.

La dépendance de la température avec le coefficient de dilatation thermique α de CaSrPb est également illustrée dans la **figure III.48**. On montre que le coefficient de dilatation thermique α augmente fortement à basse température en particulier à 0 GPa et atteint progressivement une augmentation linéaire à haute température. Il peut être constaté que le coefficient de dilatation thermique α converge vers une valeur constante à des températures et des pressions élevées.

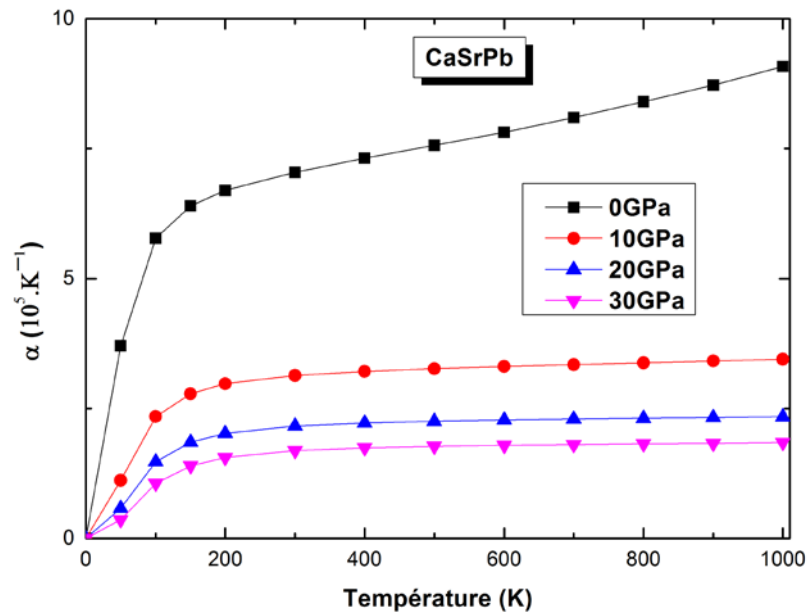


Figure III. 48 : Effet de la pression sur le coefficient d'expansion thermique α à différentes pressions pour CaSrPb.

III. 3. 4. 3 Effet de la température sur le module de compression

La relation entre le module de compression B et la température pour CaSrPb est représentée sur la **figure III.49**. Entre 0 et 1000K, B est presque linéaire à une même pression, à l'exception de 0 GPa. Il diminue légèrement lorsque la température augmente à une pression donnée et augmente lorsque la pression augmente à une température donnée. Toutefois, il est inférieur à celle de CaSrGe et CaSrSi à 0GPa et 0K.

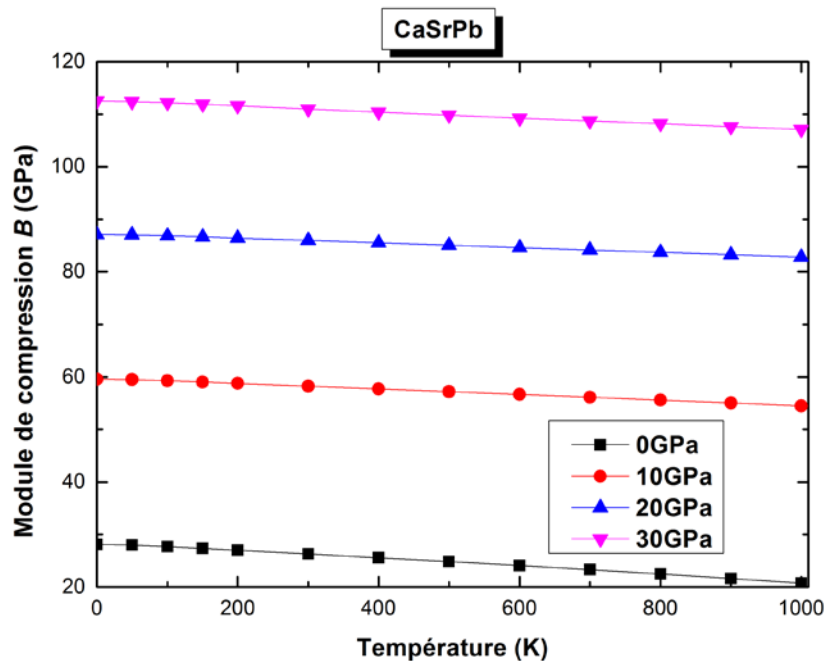


Figure III. 49: Effet de la température sur le module de compression de CaSrPb.

III. 3. 5 Conclusion sur les propriétés thermodynamiques des CaSrTt (Tt= Si, Ge, Sn et Pb)

Il a été trouvé que pour les différentes valeurs de pression, la température de Debye est presque constante entre 0 et 150 K et elle décroît linéairement avec la température quand T dépasse 200 K. Les courbes de la température de Debye θ_D montrent précisément la décroissance du taux de changement de la température de Debye quand la pression augmente, i.e., θ_D décroît plus rapidement en température à basse pression qu'à haute pression.

Il apparaît que C_V affiche le même comportement sous pression et température pour les quatre composés. La capacité calorifique C_V des systèmes étudiés, révèle deux comportements différents en fonction T dans la gamme considérée. A basse température, C_V augmente rapidement avec T . En revanche, à haute température elle augmente lentement et converge vers la limite de *Dulong-Petit*.

La variation de C_P pour les composés CaSrTt possède la même allure. Avec l'augmentation de la température, la variation de C_P à basse température est similaire à celle de C_V . Par contre, dans la gamme des hautes températures, le changement de C_P avec la température diffère de celui de C_V . À une température donnée, C_P diminue quand la pression augmente. En particulier, à pression nulle, C_P augmente plus rapidement à haute température.

Les figures de la variation du coefficient d'expansion thermique α en fonction de la température affichent un comportement identique pour le coefficient d'expansion thermique en fonction de la température dans les quatre composés CaSrSi, CaSrGe, CaSrSn et CaSrPb. Il se trouve que α dépend de tous deux la température et la pression. Le coefficient d'expansion thermique augmente plus rapide en température à pression nulle, tandis que le taux de leur croissance avec la température décroît considérablement quand la pression augmente comme la montre clairement les figures précitées.

Il peut être remarqué facilement à partir des figures du module de compression pour les composés CaSrTt que B décroît graduellement en fonction de la température. Pour des températures $T \geq 200 \text{ K}$, le module de compressibilité B décroît linéairement avec l'augmentation de la température.

III. 4 Propriétés électroniques

III. 4. 1 Propriétés électroniques du CaSrSi

La connaissance de la densité de charges électroniques revêt un intérêt primordial. Elle nous permet de connaître plusieurs propriétés chimiques et physiques des solides. A l'aide de la densité de charge, on peut connaître le type de liaisons qui s'établit entre les constituants du matériau, l'origine des propriétés optiques, électroniques et structurales.

Les théoriciens du solide ont consacré leur attention beaucoup plus sur les propriétés électroniques que sur les propriétés structurales. Récemment, avec le développement des moyens de calcul, il y a eu un intérêt pour les propriétés structurales et en particulier les propriétés de liaison des semi-conducteurs et des isolants [25]. A la différence de la structure de bandes qui sont étudiées dans l'espace réciproque, les densités de charge sont traitées dans l'espace direct et peuvent ainsi donner une idée réaliste des distributions de charges électroniques. Ils permettent le calcul, par exemple, de la charge de liaison, qui ne peut être calculée par d'autres méthodes.

Le caractère ionique ou covalent d'un solide est lié à la répartition de la charge entre les constituants. Ces deux caractères sont reliés par la relation suivante :

$$f_c + f_i = 1 \quad \text{(III. 24)}$$

Dans laquelle : f_c : désigne le facteur de covalonicité.

f_i : est le facteur d'ionicité.

Pauling [26] a défini l'ionicité d'une façon thermochimique, tandis que Coulson [27] et al ont employé la méthode des liaisons fortes (LCAO) pour la définition de l'ionicité. Le point de vue de Pauling est le suivant : plus la différence d'électronégativité entre les deux constituants dans un composé binaire est élevée, plus la liaison chimique est ionique et plus son énergie de formation est importante. Pauling définit alors l'électronégativité comme étant «le pouvoir d'un atome dans une molécule à attirer les électrons vers lui ».

Dans la partie des propriétés électroniques du CaSrSi, on va présenter et étudier la structure de bande (BS), la densité d'états totale (TDOS) et sa décomposition par sites et par orbitales (PDOS), la densité de charge électronique. L'analyse des densités d'états partielles est un outil plus précis que l'analyse de la répartition de la densité électronique. En effet les PDOS permettent de remonter aux différentes contributions des orbitales atomiques dans la conduction électrique et la construction des liaisons.

III. 4. 1. 1 Structure de bande et densités d'états (PDOS) et (TDOS) pour CaSrSi

Pour analyser la structure électronique et la liaison chimique, nous présentons les structures de bandes d'énergie, les densités partielles des états (PDOS) et les densités totales des états (TDOS) de CaSrSi dans les **figures III. 50** et **51** respectivement. Le niveau de Fermi est réglé sur 0 eV. Le calcul de la structure de bande électronique suggère que le composé CaSrSi est un semi-conducteur, en accord avec les données de la littérature pour leurs analogues Ae_2T_t [28]. Le pseudo-gap de bande estimée pour CaSrSi est d'environ 0.331 eV le long de la direction G.

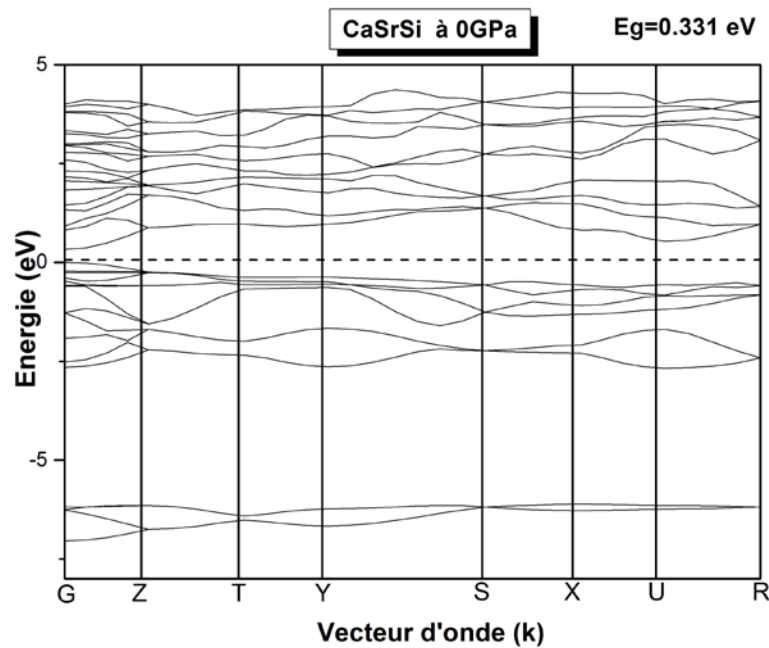


Figure III. 50: Structure de bande calculée de CaSrSi.

Les densités totales et partielles d'états (TDOS et PDOS) sont tracées dans une gamme d'énergie de -8 à 5 eV. La bande de valence peut être divisée en deux groupes séparés par un espace d'environ 3eV :

- 1- La plus basse bande allant de -7.9 à -6eV est composée des états Ca-d , Sr-d et Si-s avec peu de contribution des états Ca-p ,Ca-s,Sr-s et Sr-p.
2. La bande la plus élevée allant de -2.9 eV et jusqu'au niveau de Fermi est dominée par l'hybridation des états Ca-d+s, Sr-d+s et Si-p.

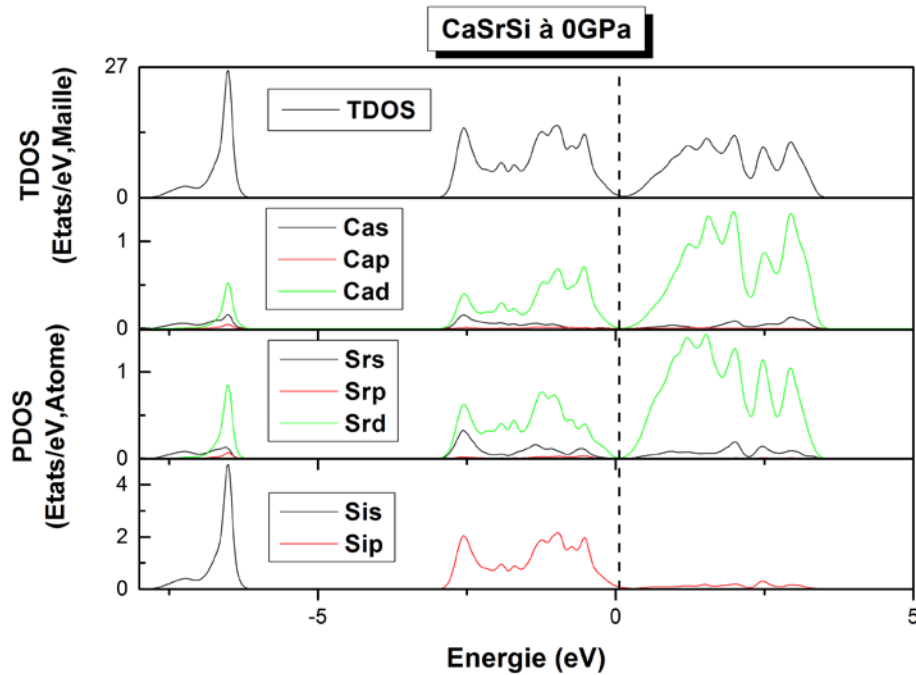


Figure III. 51: Calculs des densités totales et partielles d'états (TDOS et PDOS) pour CaSrSi.

La bande de conduction au-delà du niveau de Fermi est dominée par les états Ca-d et Sr-d, avec peu de contribution des états Si-p, Sr-s et Ca-s. De plus, les états Ca-d et Si-p hybridés apparaissent dans une gamme d'énergie plus faible. Ces résultats indiquent une forte interaction entre les atomes de Si et Ca. Pour les atomes Sr, il y a une hybridation partielle entre ses états s et états p de Si. L'hybridation inter-atomique et partielle pour les atomes Sr n'est pas aussi forte que Si-Ca. Donc, nous pouvons suggérer que la force des liaisons Si-Ca est plus forte que celle des liaisons Si-Sr.

III. 4. 1. 2 Densité de charges électroniques de CaSrSi

La **figure III.52** montre le contour de charges électroniques dans le plan (040) pour CaSrSi. Les cartes de densité de charge servent comme un outil complémentaire pour atteindre une bonne compréhension de la structure électronique du système étudié. Les états d'hybridation sont clairement observés par les liaisons covalente-ionique entre les atomes de Si et Ca, et la liaison ionique entre les atomes de Si et Sr.

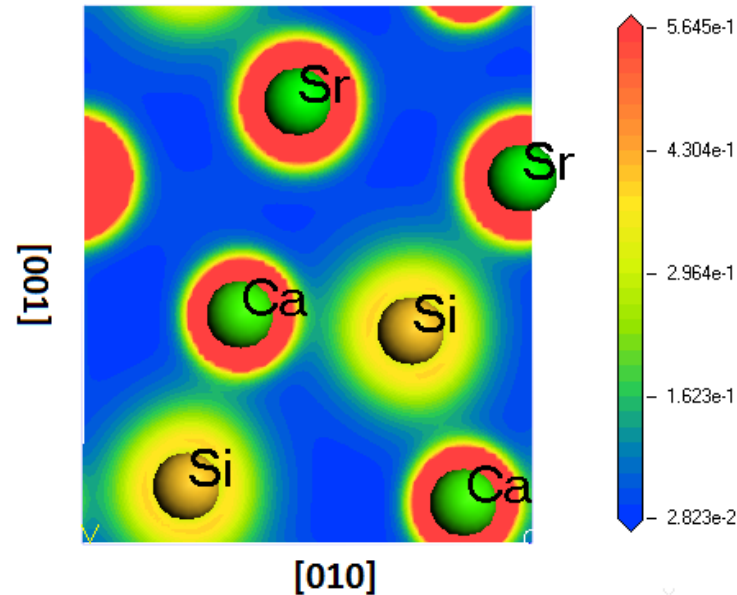


Figure III. 52 : Densité de charge électronique pour le composé CaSrSi dans le plan (040).

III. 4. 2 Propriétés électroniques du CaSrGe

III. 4. 2. 1 Structure de bande et densités d'états (PDOS) et (TDOS) pour CaSrGe

La structure de bande est donnée par la **Figure III.53** pour CaSrGe, la structure de bande est calculée selon huit lignes de haute symétrie incluant les points de l'espace réciproque G, Z, T, Y, S, X, U et R pour 69 points utilisés.

Par définition, le gap d'énergie fondamentale d'un matériau isolant intégré dans la famille des semi-conducteurs ou celle des diélectriques c'est la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction [29]. La structure de bande calculée pour CaSrGe présentée sur la **figure III.53** montre que le maximum de la bande de valence (MBV) et le minimum de la bande de conduction (MBC) qui apparaît simultanément au point G (centre de la zone de Brillouin), indiquant des gaps fondamentaux directs (G-G) d'environ 0.326 eV.

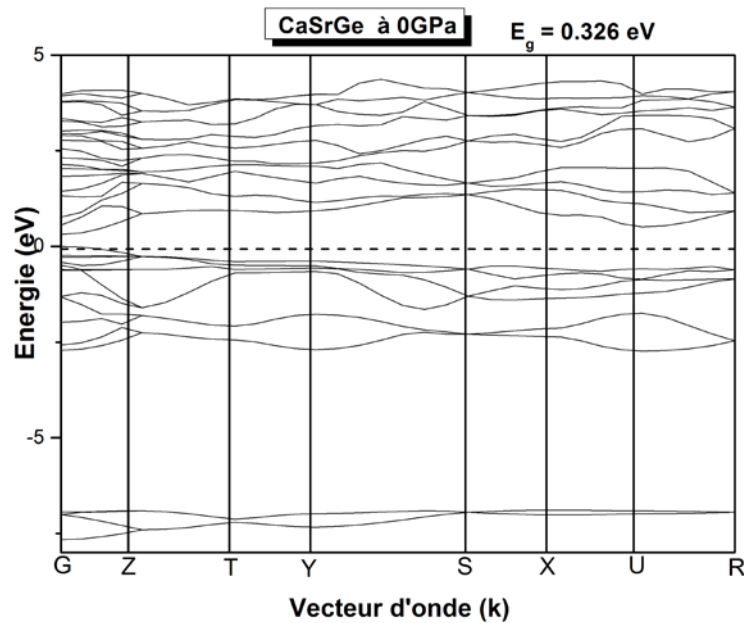


Figure III.53: Structure de bande calculée de CaSrGe.

La densité d'états totale (*TDOS*) et partielle (*PDOS*) obtenues par GGA de CaSrGe sont montrées sur la **figure III.54**. La densité d'état totale (*TDOS*) de nos composés peut être divisée en deux parties séparées entre eux par le gap fondamental. le pic intense situé dans la gamme d'énergie entre -2.5 eV et le niveau de Fermi est du principalement à l'hybridation des états Ge-p, Ca-d et Sr-d avec peu d'états de Ca-s et Sr-s, qui sont aussi accompagnés d'une faible mixture d'états électronique entre Ca-p et Sr-p. La partie électronique formant la bande de conduction localisée entre 0.326 eV et 5.3 eV prend son origine à partir de l'hybridation d'états de Ca-d et Sr-d mixtures par les états Ca-s, Sr-s et Ge-s avec peu d'électrons de Ca-p, Sr-p et Ge-p.

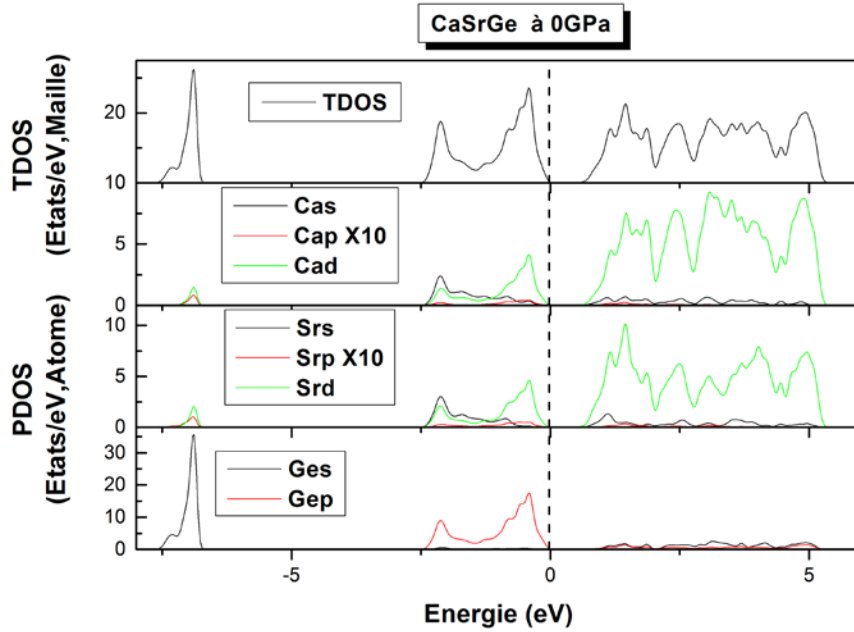


Figure III.54: Calculs des densités totales et partielles d'états (TDOS et PDOS) pour CaSrGe.

III. 4. 2. 2 Densité de charges électroniques de CaSrGe

La carte de la densité de charge est un outil complémentaire important utilisé pour décrire la redistribution électronique et la nature des liaisons chimiques dominantes entre les atomes du solide. Le caractère ionique est relatif au transfert de charge entre les cations et les anions [30]. La **figure III.55** montre le contour de la densité de charge dans le plan (040) pour le composé CaSrGe. Comme il est montré sur cette figure, une interaction de charges entre le Ge, Sr et Ca est observée. Elle prend son origine de l'hybridation des orbitaux Ge-p, Ca-d et Sr-d. Par conséquent, on a conclu qu'une liaison covalente-ionique se manifeste dans ce type de structure.

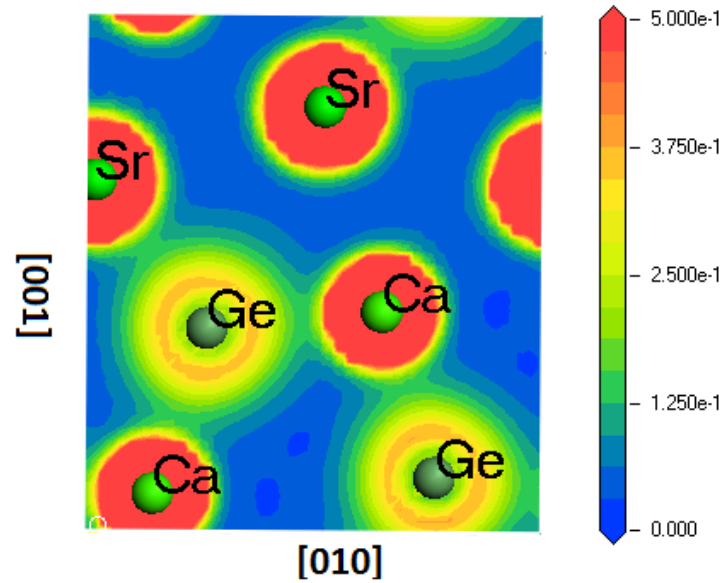


Figure III.55 : Densité de charge électronique pour le composé CaSrGe dans le plan (040).

III. 4. 3 Propriétés électroniques du CaSrSn

III. 4. 3. 1 Structure de bande et densités d'états (PDOS) et (TDOS) pour CaSrSn

Les résultats obtenus pour la structure des bandes de CaSrSn sont présentés dans la **figure III.56**. La bande de valence peut être divisée en deux parties séparées par un gap d'énergie de 3.2eV situé au-dessus de 6eV. La structure électronique de bandes montre que le CaSrSn est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point G. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 0.252 eV.

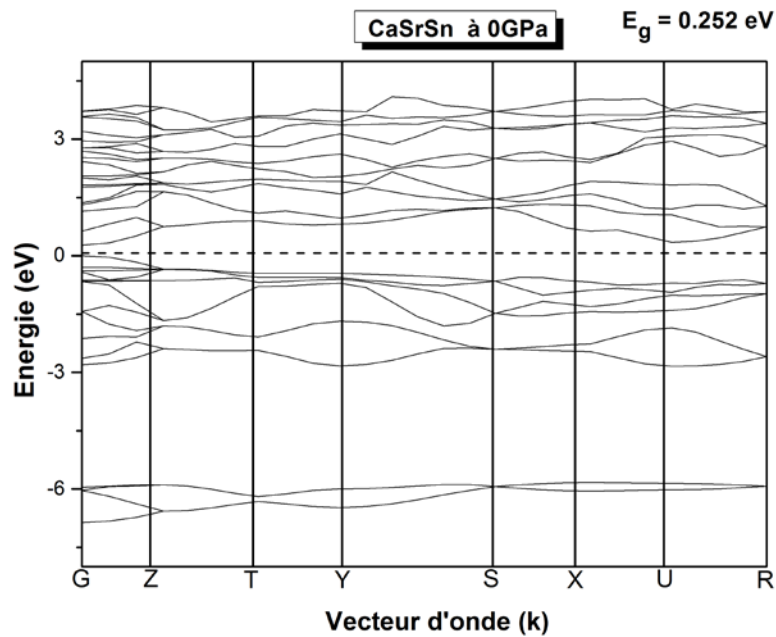


Figure III.56: Structure de bande calculée de CaSrSn.

Pour mieux comprendre les propriétés électroniques, il est indispensable de passer par l'étude des densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS). La partie située au-dessous de -6 eV de la bande de valence est constituée essentiellement des électrons s de l'atome Sn, avec une faible contribution des électrons d des atomes Ca et Sr. La région étendue de -2.5 eV jusqu'au niveau de Fermi, formée par des électrons p de Sn et d de Ca, Sr et peu des électrons s des atomes Ca et Sr. La bande de conduction au-dessus du niveau de Fermi est essentiellement constituée des états d des atomes Ca et Sr et une légère contribution des états s des atomes Ca et Sr avec les états p de Sn.

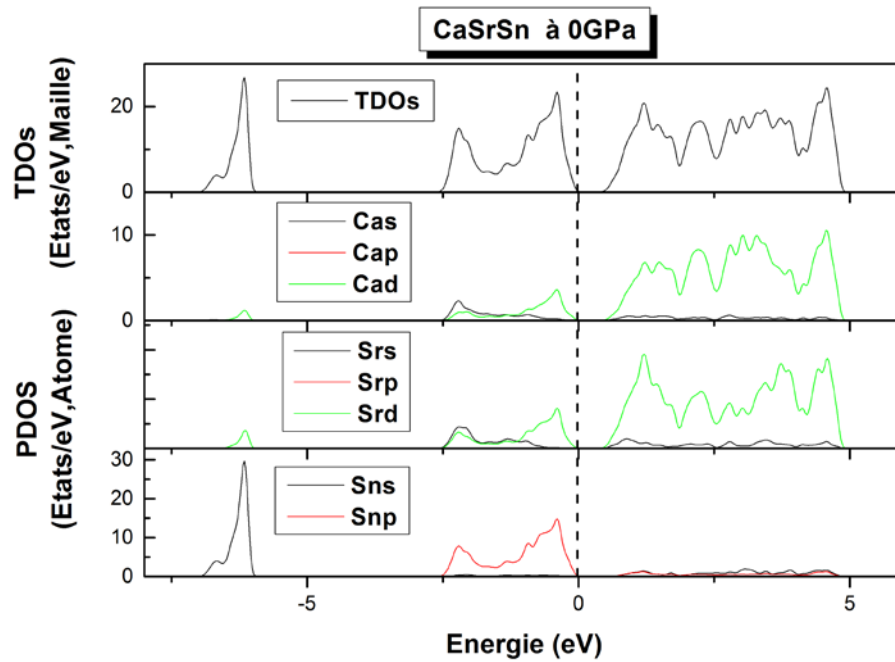


Figure III.57: Calculs des densités totales et partielles d'états (TDOS et PDOS) pour CaSrSn.

III. 4. 3. 2 Densité de charges électroniques de CaSrSn

La figure III.58 montre le contour de la densité de charges électroniques pour la somme des huit bandes de valence CaSrSn dans le plan (040) pour comprendre la structure électronique et la liaison chimique. Nous pouvons voir que les liaisons de Ca-Sn et Sr-Sn sont principalement ionique.

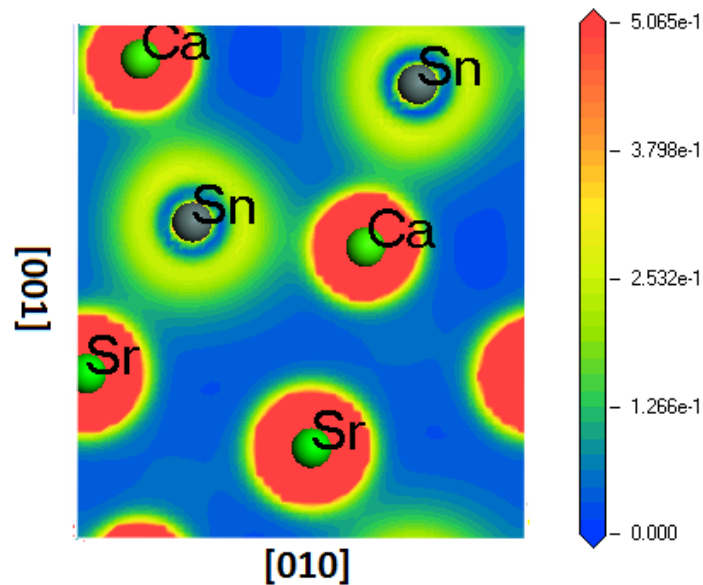


Figure III. 58 : Densité de charge électronique pour le composé CaSrSn dans le plan (040).

III. 4. 4 Propriétés électroniques du CaSrPb

III. 4. 4. 1 Structure de bande et densités d'états (PDOS) et (TDOS) pour CaSrPb

Sur la **figure III.59** est tracé les spectres de structure de bandes électroniques de CaSrPb . Ils sont calculés pour les géométries d'équilibre obtenues à 0 GPa et 0 K. Dans la gamme considérée pour l'énergie, de -9.7 à 5 eV, on observe deux bandes de valences entièrement séparées et une seule bande de conduction. Comme on peut le remarquer le composé CaSrPb se caractérise par une bande interdite relativement faible ($E_g = 0.029\text{eV}$) comparée à celle obtenues pour CaSrSi, CaSrSn et CaSrSn. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent sur le même point, le point G, indiquant par conséquent que CaSrPb est un semi-conducteur à gap direct G-G.

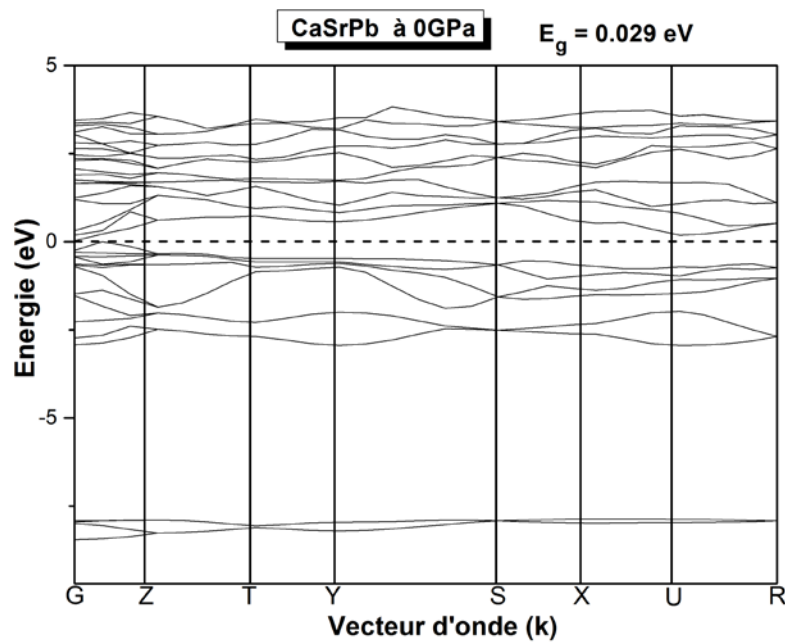


Figure III. 59: Structure de bande calculée de CaSrPb.

La densité d'états (DOS) joue un rôle important dans l'analyse des propriétés physiques des matériaux. La densité totale d'états (TDOS) et la densité partielle des états (PDOS) sont illustrés sur la **figure III.60** pour la gamme d'énergie allant de -8.5eV à 4.5eV. On observe que, la plus basse bande de valence est principalement apporté par l'état Pb-s; La bande de valence la plus élevée s'explique principalement par les hybridations d'état Pb-p, l'état Ca-d et l'état Sr-d. Les bandes de conduction au-dessus du niveau de Fermi sont presque dominées par les états Ca-d et Sr-d avec peu de contribution des états Ca-s, Sr-s et Pb-s.

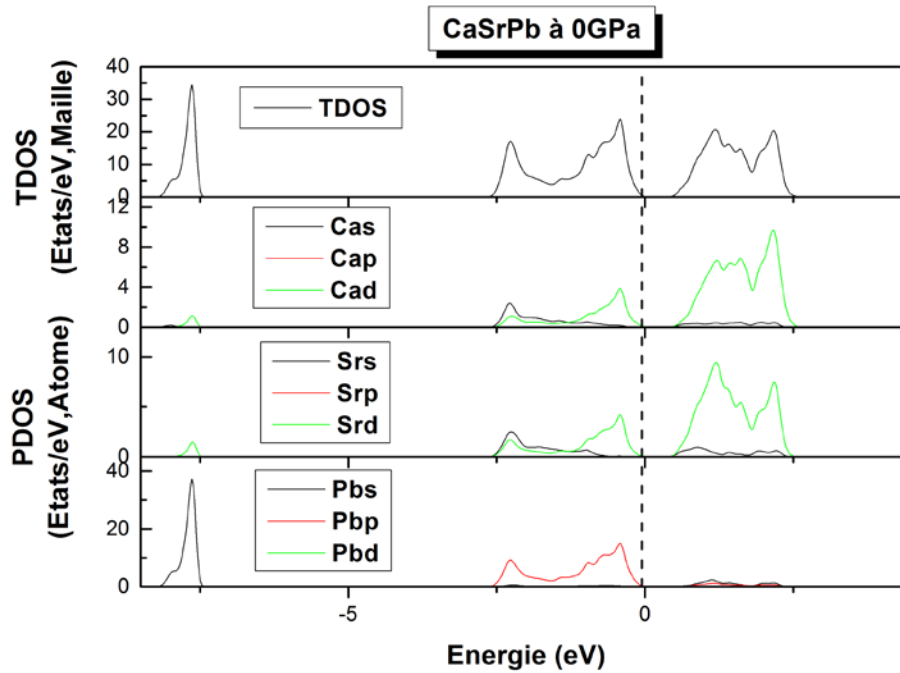


Figure III. 60: Calculs des densités totales et partielles d'états (TDOS et PDOS) pour CaSrPb.

III. 4. 4. 2 Densité de charges électroniques de CaSrPb

La **figure III.61**, montre les cartes de distribution de charges électroniques pour CaSrPb, dans le plan (040), On constate une augmentation observable de la densité de charges entre les atomes de Ca – Pb et Sr –Pb, Par conséquent, on a conclu que la liaison covalente-ionique se manifeste dans ce type de structure. D'autre part, il paraît qu'il y a des liaisons faibles entre les atomes de Ca et Sr.

D'autre part on observe toujours une distribution de charge relativement sphérique entre tous les atomes Ca, Sr et Tt (Tt = Si, Ge, Sn et Pb). Par conséquent, les liaisons Ca–Tt et Tt–Sr gardent toujours leur caractère covalente-ionique. Par ailleurs une autre constatation peut être faite, c'est qu'il n'y a presque aucune charge au niveau des atomes Ca et Sr.

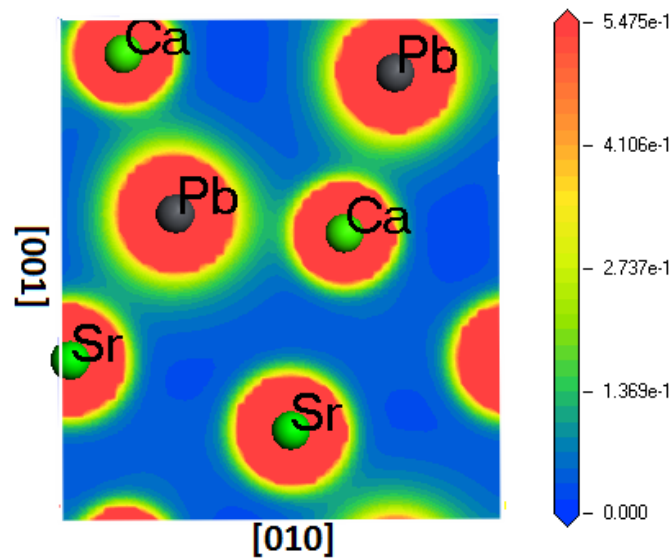


Figure III. 61 : Densité de charge électronique pour le composé CaSrPb dans le plan (040).

III. 4. 5 Charges transférées de Mulliken

Les orbitales moléculaires et la liaison de valence constituent les deux principales méthodes d'étude des molécules à l'origine de la chimie quantique. C'est Mulliken [31] qui introduit la notion d'orbitale moléculaire dans les années 30.

Dans les années 1950, Mulliken a développé une théorie détaillée complexe pour les électrons accepteurs-donneurs, en les classant en externes (qui sont très faibles avec peu de transfert de charge) ou internes (qui ont une vaste redistribution de charge) complexes [32-34]. La théorie de Mulliken a été utilisée pour décrire le mécanisme par lequel la formation de la liaison se produit dans les halogènes. La base expérimentale pour le développement de la théorie de Mulliken des complexes transferts de charge ont été fournis dans la littérature [35-36].

La liaison chimique résulte de la distribution de la charge électronique entre les atomes. Déterminer sa nature et son comportement dans un solide donné nécessite l'étude de la densité de charge électronique associée aux états de valence, qui jouent un rôle principal dans la détermination de l'ensemble des propriétés chimiques et de la stabilité du composé. Le caractère ionique d'un matériau peut être lié au transfert de charge entre les cations et les

anions qui le constituent. Pour cette raison, afin d'explorer les liaisons chimiques des quatre composés CaSrTt (Tt = Si, Ge, Sn et Pb), on a calculé la charge transférée entre les cations et les anions de chacun des quatre composés en se basant sur l'analyse de population de Mulliken. Les résultats de ce type de calcul : les charges partielles des orbitales, la charge totale pour chaque atome et la charge transférée entre les constituants des quatre composés, sont illustrées dans le **tableau III.10**. Ce tableau montre que les charges se transfèrent de Ca et Sr vers Tt (Si, Ge, Sn ou Pb).

Nos calculs montrent que,

- pour CaSrSi chaque atome Ca transfère une charge égale $0.71e$ et chaque atome de Sr transfère aussi une charge égale $0.26e$ où Si reçoit $0.97e$ de la charge totale transférée par les quatre atomes de Ca.
- Pour CaSrGe. Ca transfère une charge de $0.82e$ et Sr transfère $0.64e$ où Ge reçoit $1.46e$.
- Pour CaSrSn, Ca et Sr transfèrent $0.86e$, $0.71e$ respectivement où Sn reçoit $1.57e$.
- Pour le dernier cas de CaSrPb, les deux atomes de Ca et Sr donnent $0.92e$ et $0.74e$ respectivement alors que l'atome Pb reçoit une charge $1.66e$.

Il est à noter ici que les atomes Tt (Si, Ge, Sn et Pb) ont manqué trois électrons pour que leurs couches externes (la couche de valence) soient complètes, par contre le Calcium Ca et le Strontium possède deux électrons supplémentaires dans sa dernière couche électronique. Ainsi, les matériaux considérés possèdent l'état de valence $\text{Ca}^{+2}\text{Sr}^{+1}\text{Tt}^{-3}$. Nos résultats donnent les états de valence effectifs $\text{Ca}^{+0.71}\text{Sr}^{+0.26}\text{Si}^{-0.97}$, $\text{Ca}^{+0.82}\text{Sr}^{+0.64}\text{Ge}^{-1.46}$, $\text{Ca}^{+0.86}\text{Sr}^{+0.71}\text{Sn}^{-1.57}$ et $\text{Ca}^{+0.92}\text{Sr}^{+0.74}\text{Pb}^{-1.66}$. Par conséquent, à partir de ces résultats, on déduit que les liaisons des composés CaSrSi, CaSrGe, CaSrSn et CaSrPb ne sont pas purement ioniques.

Le caractère ionique d'un matériau peut être estimé à partir de la valence ionique effective (effective ionic valence), qui est définie par la différence entre la charge ionique formelle et la charge de Mulliken. Une valeur de zéro indique une liaison purement ionique, tandis que les valeurs supérieures à zéro indiquent des niveaux croissants de covalence [37]. La valence ionique effective de l'atome Ca égale à la différence entre sa charge formelle qui est égale à 2 électrons et la charge transférée de cet atome. Par conséquent, la valence ionique effective du cation Ca, égale $1.29e$, $1.18e$, $1.14e$ et $1.08e$ pour CaSrSi,

CaSrGe, CaSrSn et CaSrPb respectivement. Ces valeurs exposent un degré important de covalence pour nos composés.

Tableau III.11: Charges partielles et totales et charges transférées pour CaSrSi, CaSrGe, CaSrSn et CaSrPb, issues de l'analyse de population de Mulliken.

Nos composés		s(e)	p(e)	d(e)	Totale(e)	Charge(e)
CaSrSi	Ca	2.24	5.98	1.07	9.29	0.71
	Sr	2.40	5.96	1.39	9.74	0.26
	Si	1.49	3.48	-	4.97	-0.97
CaSrGe	Ca	2.41	5.99	0.78	9.18	0.82
	Sr	2.42	5.99	0.96	9.36	0.64
	Ge	1.85	3.61	-	5.46	-1.46
CaSrSn	Ca	2.41	5.99	0.74	9.14	0.86
	Sr	2.37	5.99	0.92	9.29	0.71
	Sn	1.90	3.67	-	5.57	-1.57
CaSrPb	Ca	2.38	6.00	0.70	9.08	0.92
	Sr	2.40	5.99	0.87	9.26	0.74
	Pb	1.96	3.68	10.02	15.66	-1.66

III. 4. 6 Conclusion sur les propriétés électroniques des CaSrTt (Tt= Si, Ge, Sn et Pb)

Les calculs effectués sur la structure électronique, à travers la structure de bandes électroniques et les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS), ont montré que les quatre composés CaSrSi, CaSrGe, CaSrSn et CaSrPb se comportent comme des semiconducteurs .

En se basant sur l'analyse de population de Mulliken, le calcul des distributions de charges électroniques, ainsi que l'analyse des spectres de densités d'états atomiques (PDOS),

nous avons montré que les liaisons chimiques dans les quatre composés peuvent être décrites par une mixture de liaisons covalente-ionique.

III. 5 Propriétés Optiques

Les propriétés optiques des solides fournissent un outil important pour étudier la structure de bande d'énergie, les niveaux d'impuretés, excitons, défauts localisés, les vibrations du réseau, et certaines excitations magnétiques.

Aujourd'hui, la recherche sur les propriétés optiques des matériaux concerne non seulement les physiciens, qui avaient l'habitude d'être les chercheurs traditionnels habituels dans ce domaine, mais également sur des autres scientifiques et ingénieurs ayant des disciplines largement différentes.

Les propriétés optiques d'un matériau changent ou affectent les caractéristiques de la lumière passant par lui en modifiant son vecteur ou son intensité de propagation. L'indice de réfraction n et le coefficient k d'extinction sont deux des propriétés optiques les plus importantes, qui s'appellent génériquement *les constantes optiques*; bien que quelques auteurs incluent d'autres coefficients optiques dans cette terminologie du fait que par exemple le coefficient k d'extinction se trouve lié au coefficient d'atténuation ou d'absorption α .

Pour cette partie, les propriétés optiques fondamentales des composés CaSrTt (Tt = Si, Ge, Sn et Sr) étudiés dans cette thèse seront présentées et discutées en faisant recours aux propriétés électronique entamées auparavant afin d'expliquer l'origine des valeurs optiques obtenues.

III. 5. 1 Propriétés Optiques du CaSrSi

Les propriétés optiques d'un matériau sont généralement décrits par certains paramètres physiques tels que la fonction diélectrique, coefficient d'absorption α , l'indice de réfraction, le coefficient de réflectivité, de la conductivité optique, et ainsi de suite. Tous ces paramètres optiques peuvent être théoriquement calculés à partir de la fonction diélectrique dépendant de la fréquence :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad \text{(III. 25)}$$

en utilisant les formules connues [38-40].

III. 5. 1. 1 Fonction Diélectrique de CaSrSi

La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ peut être calculée à partir de la connaissance de la structure de bande électronique du matériau considéré. La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega) = Im(\varepsilon(\omega))$ de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est calculée numériquement par une évaluation directe des éléments de matrice entre les états électroniques occupés et inoccupés [41]. La partie réelle $\varepsilon_1(\omega) = Re(\varepsilon(\omega))$ est calculée à partir de $\varepsilon_2(\omega)$ utilisant les relations de Kramerse-Krönig :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III. 26})$$

où P implique la valeur principale de l'intégrale.

La réponse du système linéaire à un champ électromagnétique externe avec un petit vecteur d'onde est mesurée par la fonction diélectrique complexe Dans cette étude, la partie imaginaire de la fonction diélectrique est donnée dans [42] par:

$$\varepsilon_2(\omega) = \hbar e^2 \cdot \frac{\hbar e^2}{3\pi m^2 \omega^2} \sum_{l,j} \int_0^{\infty} d^3k |M_{l,j}(k)|^2 \delta(E_l - E_j - \hbar\omega) \quad (\text{III. 27})$$

où l'intégrale est au-dessus de la première zone de Brillouin, ω est la fréquence angulaire de la lumière, l et j désignent la bande de conduction et de valence, respectivement, e et m sont la charge et la masse de l'électron, et $M_{l,j}(k)$ l'élément de matrice de quantité de mouvement avec le vecteur d'onde k .

Les propriétés optiques calculées de CaSrSi à 0GPa sont présentés dans les **figures: III.62, III.63, III.64 et III.65**, pour une gamme d'énergie comprise entre 0 et 40 eV. Afin de rendre compte des structures observées dans les spectres optiques, il est d'usage de considérer les transitions de bandes occupées à inoccupées dans la structure de bande électronique d'énergie, en particulier à des points de haut symétrie dans la zone de Brillouin. La **figure III.62** montre les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour CaSrSi. Sur la base de la structure électronique, la partie imaginaire est directement reliée aux transitions électroniques dans la structure de la bande. La courbe de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ présente cinq pics distingués dans le rang 0 à 25 eV d'énergie : $A_1(1.66 \text{ eV})$, $A_2(3.45 \text{ eV})$,

$A_3(18.95 \text{ eV})$, $A_4(20.98 \text{ eV})$ et $A_5(23.5 \text{ eV})$ comme vue dans la **figure III.62**. Le premier pic (A_1) provient généralement de la transition entre l'extrême supérieure d'électrons de valence (états Si-p, Sr-d et Ca-d) à la première bande de conduction (états Sr-d et Ca-d) le long de la direction (G-G) ; cela est dû au gap fondamentale d'énergie (gap direct). Les pics A_2 et A_3 sont équivalentes à celles des transitions de Ca-d, Si-p et Sr-d de la bande valence à Ca-d, Si-p et Sr-d de la bande de conduction. Pour nombreuses transitions directes ou indirectes peuvent être trouvés dans la structure de bande avec une énergie correspondant au même pic [43,44]. Pour les pics A_4 et A_5 sont imputées aux transitions d'excitations électroniques profondes de Si-p, Ca-d et Sr-d pour la bande de conduction. La limite de zéro-fréquence de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$ est une quantité physique importante. La valeur calculée de $\epsilon_1(0)$ de l'équilibre à la constante d'équilibre de la maille est d'environ 14.7.

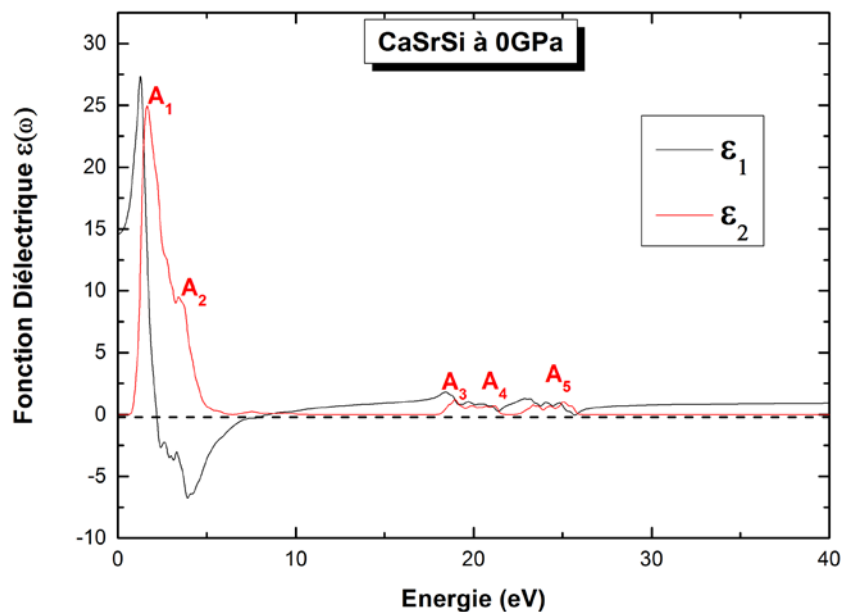


Figure III.62: Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour CaSrSi.

III. 5. 1. 2 Absorption optique du CaSrSi

L'absorption de la lumière par un milieu optique est quantifiée par son coefficient d'absorption α . Cela est défini comme la fraction de la puissance absorbée dans une unité de longueur du milieu. Si le faisceau se propage dans la direction z , et l'intensité (puissance

optique par unité de surface) à la position z est égal à $I(z)$, ensuite la diminution de l'intensité dans une portion d'épaisseur dz est donnée par:

$$dI = -\alpha dz \cdot I(z) \quad (\text{III. 28})$$

Ceci peut être intégré afin d'obtenir la loi de Beer:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (\text{III. 29})$$

où I_0 est l'intensité optique à $z=0$. Le coefficient d'absorption est une fonction de forte fréquence, de sorte que les matériaux optiques peuvent absorber une couleur, mais pas l'autre.

Certaines constantes optiques peuvent également être calculées en utilisant la fonction diélectrique [45-47]. Composantes réelle de la fonction peuvent être obtenues à l'aide de composantes imaginaires de la fonction diélectrique qui sont déterminées par les composantes de tenseur diélectrique:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{III.30})$$

Le spectre d'absorption linéaire calculée α est affichée sur la **figure III.63**. Le bord d'absorption commence à partir d'environ 0,33 eV, correspondant à l'écart de l'énergie $G^{\text{Valence}} - G^{\text{conduction}}$, cela provient d'une transition des états d'électrons Si-p situés dans la partie supérieure des bandes de valence à des états électroniques vides Ca-d et Sr-d dominant la partie inférieure des bandes de conduction.

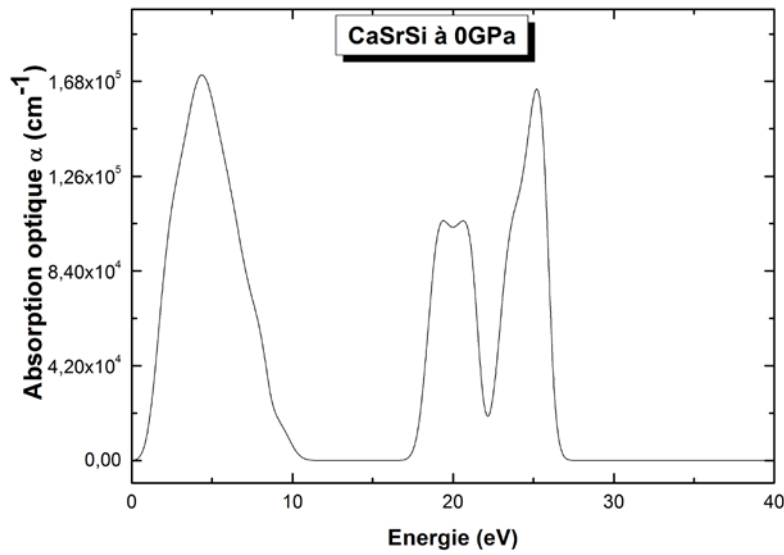


Figure III.63 : Dépendance énergétique de l'absorption α pour CaSrSi.

III. 5. 1. 3 Indice de réfraction et le coefficient d'extinction du CaSrSi

La propagation du faisceau à travers un milieu transparent est décrite par l'indice de réfraction $n(\omega)$. Ceci est défini comme le rapport de la vitesse de la lumière c dans le vide à la vitesse de la lumière dans le milieu v selon:

$$n = \frac{c}{v} \quad (\text{III. 31})$$

L'indice de réfraction dépend de la fréquence du faisceau lumineux. Cet effet est appelé dispersion.

L'absorption et la réfraction d'un milieu peuvent être décrites par une seule quantité appelée l'indice de réfraction complexe. Il est généralement présenté par le symbole \tilde{n} défini par l'équation:

$$\tilde{n} = n + ik \quad (\text{III. 32})$$

La partie réelle de \tilde{n} , à savoir n , est le même que l'indice de réfraction normal défini dans l'équation (III. 31). La partie imaginaire de \tilde{n} , à savoir k , est appelé le coefficient

d'extinction. Comme nous allons le voir au-dessous k est directement liée au coefficient d'absorption du milieu α .

La relation entre α et k peut être obtenue en considérant la propagation des ondes planes électromagnétiques à travers un milieu ayant un indice de réfraction complexe. Si l'onde se propage dans la direction z , la dépendance de l'espace et le temps au champ électrique est donnée par :

$$\varepsilon(z, t) = \varepsilon_0 e^{i(kz - \omega t)} \quad (\text{III. 33})$$

où k est le vecteur d'onde de la lumière et ω est la fréquence angulaire. $|\varepsilon_0|$ est l'amplitude à $z = 0$.

Dans un milieu non absorbant de l'indice de réfraction n , la longueur d'onde de la lumière est réduit d'un facteur n par rapport à la longueur d'onde d'espace libre λ . k et ω sont donc liés les uns aux autres par:

$$k = \frac{2\pi}{(\lambda/n)} = \frac{n\omega}{c} \quad (\text{III. 34})$$

Ceci peut être généralisé au cas d'un milieu absorbant en permettant l'indice de réfraction d'être complexe:

$$k = \check{n} \frac{\omega}{c} = (n + ik) \frac{\omega}{c} \quad (\text{III. 35})$$

L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction sont affichés sur la **figure III.64**.

Le modèle de Penn [48] explique le lien existant entre une constante diélectrique statiques $\varepsilon_1(0)$ d'un composé semi-conducteur et leur gap d'énergie fondamental à travers l'expression suivante:

$$\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left[\frac{\hbar\omega}{E_g} \right] \quad (\text{III.36})$$

Où $\hbar\omega$ est l'énergie plasma des électrons de la bande de conduction BC.

Notre valeur d'indice de réfraction statique $n(0)$ est 4. Il augmente avec l'augmentation d'énergie pour atteindre la valeur maximale égale à 4.45 qui correspond un pic dans l'infrarouge à environ de 1,18 eV. Il diminue ensuite à un niveau minimum à 0,043 eV. Le maximum du coefficient d'extinction $k(\omega)$ correspond à zéro de $\epsilon_1(\omega)$. L'origine de ces structures dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique explique également les structures de l'indice de réfraction.

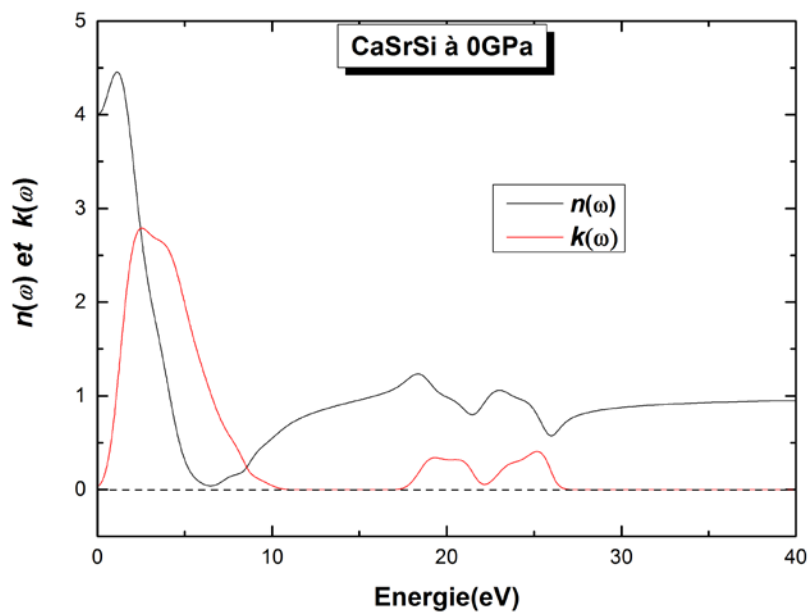


Figure III.64: Indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ pour CaSrSi.

III. 5. 1. 4 Fonction de perte optique et la réflectivité du CaSrSi

La réflexion sur les surfaces est décrite par le coefficient de réflexion ou de la réflectivité. Ceci est habituellement désigner par le symbole $R(\omega)$ et est définie comme le rapport de la puissance réfléchié à la puissance incidente sur la surface, qui est donnés comme suit [49 - 51]:

$$R(\omega) = \left| \frac{\frac{1}{\epsilon^2(\omega)} - 1}{\frac{1}{\epsilon^2(\omega)} + 1} \right|^2 \quad \text{(III.37)}$$

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{III.38})$$

La fonction de perte d'énergie des électrons $L(\omega)$ est un facteur important qui décrit la perte d'énergie d'un électron traversant dans un matériau.

Les pics apparents dans les spectres représentent la caractéristique associée à la résonance de plasma (un plasma est une phase de la matière constituée de particules chargées, d'ions et d'électrons) c'est-à-dire qu'on a une oscillation collective des électrons de valence et la fréquence correspondante est la fréquence que l'on appelle fréquence de plasma ω_p [52]. Les pics importants de **figure III.65 (a)** sont situés à des énergies correspondant à des réductions brusques de la réflectivité $R(\omega)$ (**figure III.65 (b)**). La réflectivité calculée à une valeur maximale d'environ 93% à 6,42 eV. Le pic principal du $L(\omega)$ est généralement défini comme la fréquence de plasma ω_p , qui se produit lorsque $\varepsilon_1(\omega) < 1$ et $\varepsilon_2(\omega)$ atteint le point zéro indique la **figure III.62**. En outre, le pic principal de $L(\omega)$ à environ 8,9 eV correspond à une réduction rapide de la réflectance.

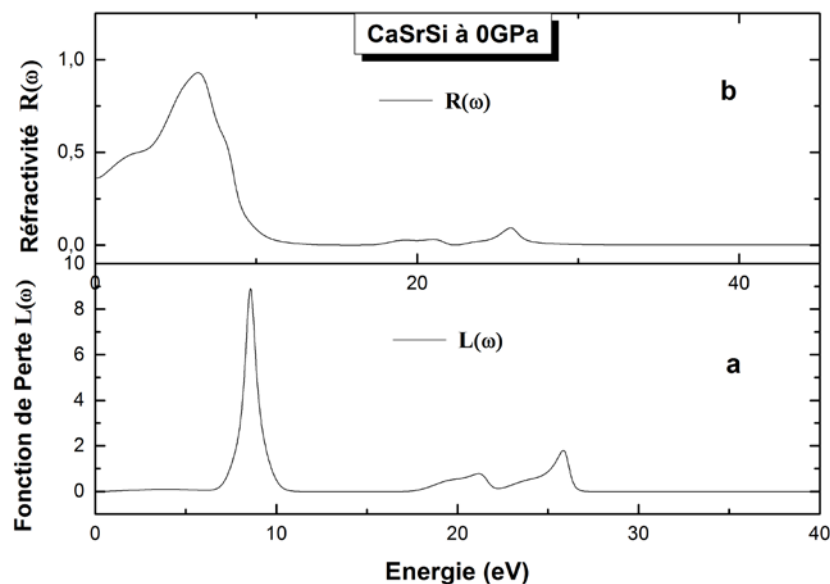


Figure III.65: - (a) Spectre de perte d'énergie d'électrons $L(\omega)$ pour CaSrSi.
- (b) Spectre de réflectivité optique $R(\omega)$ pour CaSrSi.

Cependant, il n'y a pas de résultats expérimentaux pour les propriétés optiques pour CaSrGe. Nous espérons que les valeurs calculées peuvent motiver le travail expérimental pour étudier ce composé et d'offrir une base théorique pour les expériences et les applications.

III. 5. 2 Propriétés Optiques du CaSrGe

III. 5. 2. 1 Fonction Diélectrique du CaSrGe

Les propriétés optiques calculées sous éclairage lumineux inférieure ou égale à 40 eV et à pression nulle sont présentées aux **figures III.66 – III.69** pour CaSrGe.

La **figure III.66** montre la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de CaSrGe calculée en utilisant l'approximation GGA.

D'après la **figure III.66**, La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ affiche cinq pics (B_1 , B_2 , B_3 , B_4 et B_5) situés à 1.7, 8.2, 19, 20 et 23.6eV pour CaSrGe. Dans le composé que nous étudions, le premier pic le plus important d'amplitude de 24.93 se trouve localisé à environ 1.77 eV pour CaSrGe est produit essentiellement de la transition électroniques des orbitaux Ge-p, Ca-d et Sr-d de la bande de valence aux orbitaux Ca-d et Sr-d de la bande de conduction au point de symétrie G. On note beaucoup plus ici que le deuxième pic B_2 est très faible énergétiquement et ne peut être attribué qu'à la transition des électrons internes de la bande de valence. Cela peut être justifié en regardant à la faible amplitude de ce pic qui vaut 0.21 environ.

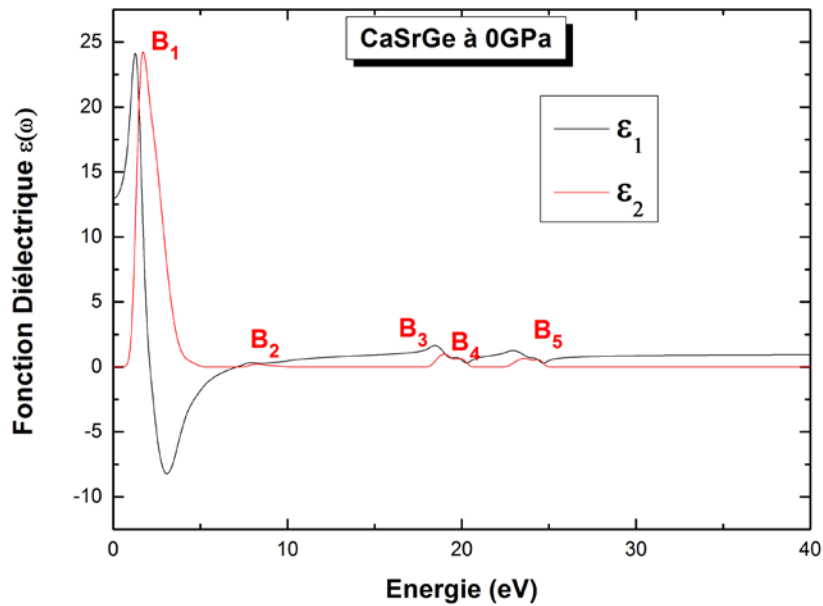


Figure III.66: Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour CaSrGe.

III. 5. 2. 2 Absorption optique de CaSrGe

Dans la **figure III.67** le spectre d'absorption linéaire optique $\alpha(\omega)$ de CaSrGe. L'absorption commence pour CaSrGe à environ 0.34 eV , ce point correspond au gap direct G^V-G^C du CaSrGe qui représente la transition optique entre la bande de valence et la bande de conduction. Cela est connu sous le nom du seuil d'absorption fondamental.

Le seuil d'absorption fondamental de notre composé a pour origine les transitions d'électrons d'orbital Ge-p, Ca-d et Sr-d de la bande de valence vers les orbitaux vides Ca-d et Sr-d CaSrGe dominant la bande de conduction profonde.

De plus, l'absorption commence à environ 0.34 eV pour CaSrGe, Ce point correspond au gap G^V-G^C qui représente la transition optique entre les bandes de valence et les bandes de conduction. Cela est connu sous le nom du seuil d'absorption fondamental.

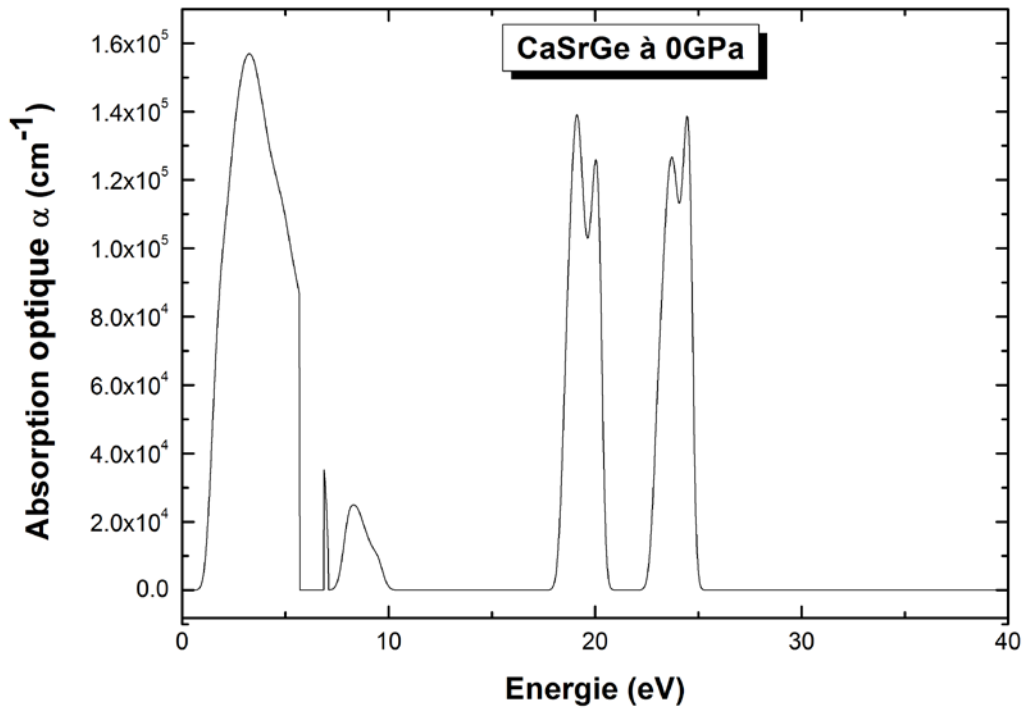


Figure III.67 : Dépendance énergétique de l'absorption pour CaSrGe.

III. 5. 2. 3 Indice de réfraction et le coefficient d'extinction du CaSrGe

La **figure III.68** illustre les spectres des indices de réfraction $n(\omega)$ et d'extinction $k(\omega)$ de notre composé CaSrGe. Les spectres des indices de réfraction de notre composé $n(\omega)$ diminuent avec l'évolution d'énergie des photons dans la gamme infrarouge du spectre solaire (l'énergie de la gamme visible 1.7 eV et 3.2 eV) qui contient un seul pic à environ 1.34 eV ensuite trois pics dans la région ultraviolette (la gamme d'énergie pour le domaine ultraviolet est entre 3.2 eV et 124 eV) à environ 7.98 eV , 18.52 eV et 23 eV respectivement.

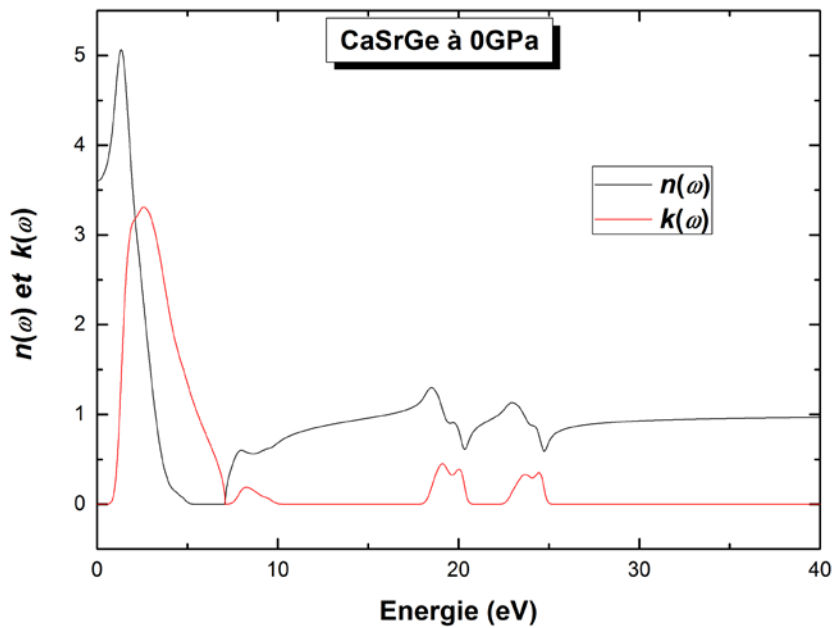


Figure III.68: Indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ pour CaSrGe.

III. 5. 2. 4 Fonction de perte optique et la réflectivité du CaSrGe

Dans la **figure III.69** le spectre de perte électronique d'énergie $L(\omega)$ est accompagné avec le spectre de réflectivité $R(\omega)$. Il est bien remarquable que le pic le plus intense $L(\omega)$ de CaSrGe, a un lien très étroit avec la fréquence plasma ω_p [53] est situé à 9.32 eV. Nous constatons par la suite qu'il correspond au début de la réduction brutal de l'intensité optimal de spectre $R(\omega)$.

En observant ces figures, la fonction de la réflectivité $R(\omega)$ subie un maximum dans les intervalles énergétiques, [3.37, 12.14 eV] suivie d'une diminution de 96.84%. Ce large intervalle énergétique de $R(\omega)$ de 3.37 eV jusqu'au 12.14 eV recouvre la totalité de gamme ultraviolettes *UV* du spectre solaire.

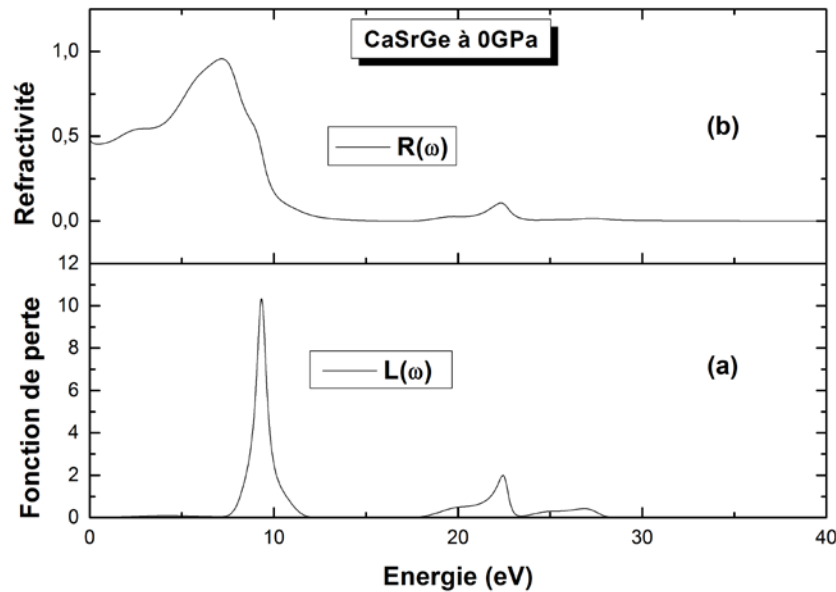


Figure III.69: - (a) Spectre de perte d'énergie d'électrons $L(\omega)$ pour CaSrGe.
- (b) Spectre de réflectivité optique $R(\omega)$ pour CaSrGe.

III. 5. 3 Propriétés Optiques du CaSrSn

III. 5. 3. 1 Fonction Diélectrique du CaSrSn

Sur la **figure III.70**, on représente les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, calculée pour CaSrSn à 0GPa. Le spectre de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ donne cinq pics distingués dans la gamme d'énergie de 0 à 25 eV d'énergie : $C_1(1.49 \text{ eV})$, $C_2(1.87 \text{ eV})$, $C_3(18.87 \text{ eV})$, $C_4(20 \text{ eV})$ et $C_5(23.5 \text{ eV})$. Le pic majeur (C_1) due à la transition entre l'extrême supérieure d'électrons de valence (état Sn-p, Ca-d et Sr-d) vers la première bande de conduction (état Ca-d et Sr-d) suivant la direction (G-G); cela est dû au gap fondamentale d'énergie (gap direct). Les pics C_2 et C_3 sont équivalentes à celles des transitions de Ca-d, Sn-p et Sr-d de la bande valence à Ca-d, Sn-p et Sr-d de la bande de conduction.

On peut voir que les valeurs de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ sont très faibles au-delà de 4.83 eV, et la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ change également très peu. Dans la zone de haute énergie (énergie supérieure à 6.7eV) $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ varie en douceur. $\epsilon_1(\omega)$ devient négatif dans la gamme de 1.62 à 6.78 eV, avec un pic distinct à 0.23 eV.

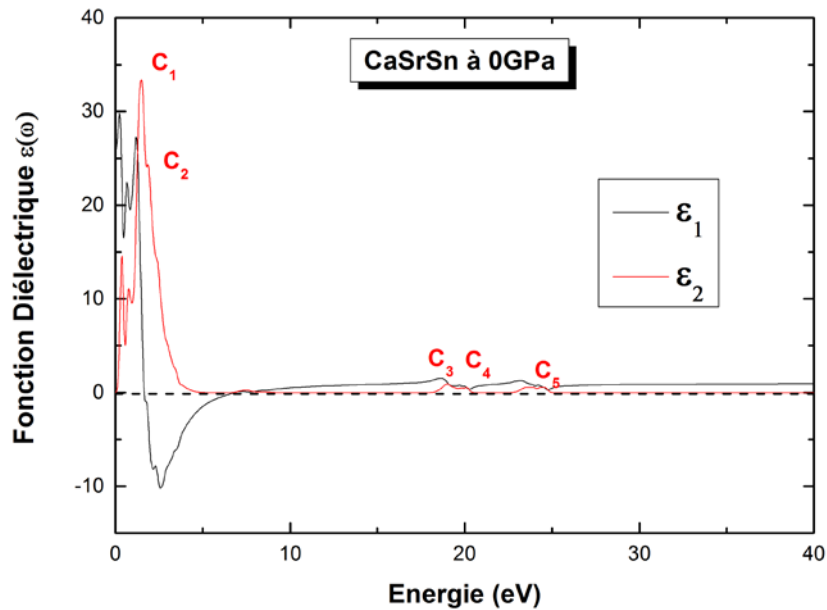


Figure III.70: Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour CaSrSn.

III. 5. 3. 2 Absorption optique de CaSrSn

La **figure III.71** montre le résultat calculé sur le coefficient d'absorption optique α de CaSrSn à 0GPa. Comme nous l'avons expliqué, les analyses de la fonction diélectrique complexe expliquent également l'origine des structures des pics de la courbe du coefficient d'absorption.

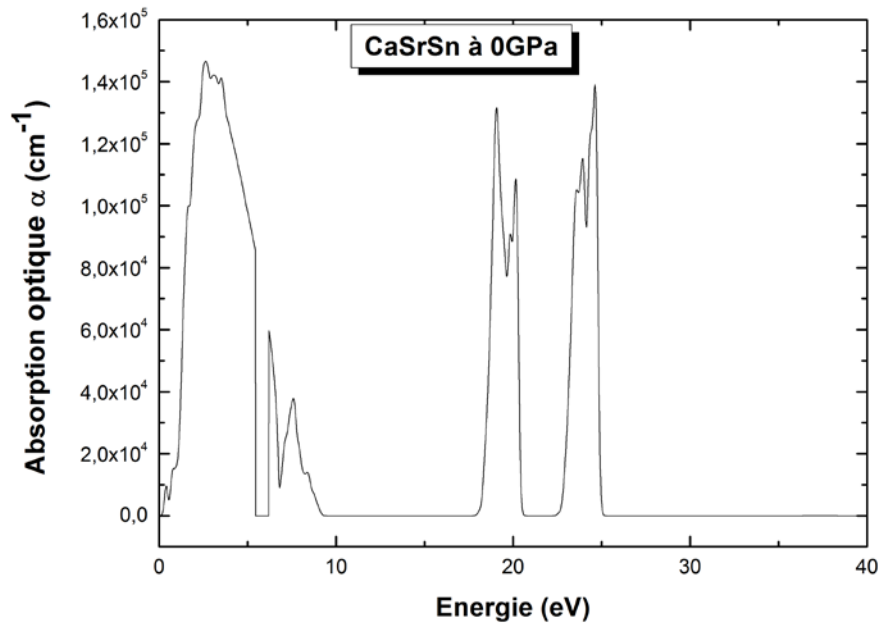


Figure III.71 : Dépendance énergétique de l'absorption pour CaSrSn.

III. 5. 3. 3 Indice de réfraction et le coefficient d'extinction du CaSrSn

L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction sont affichés à la **figure III.72** pour CaSrSn. L'indice de réfraction statique $n(0)$ est égal à la valeur 4.9. Cette valeur diminue avec la diminution de l'énergie et peut atteindre d'une valeur nulle à environ 6.5eV. Malheureusement, il n'existe pas de données expérimentales pour la comparaison avec les résultats calculés de l'indice de réfraction de CaSrSn.

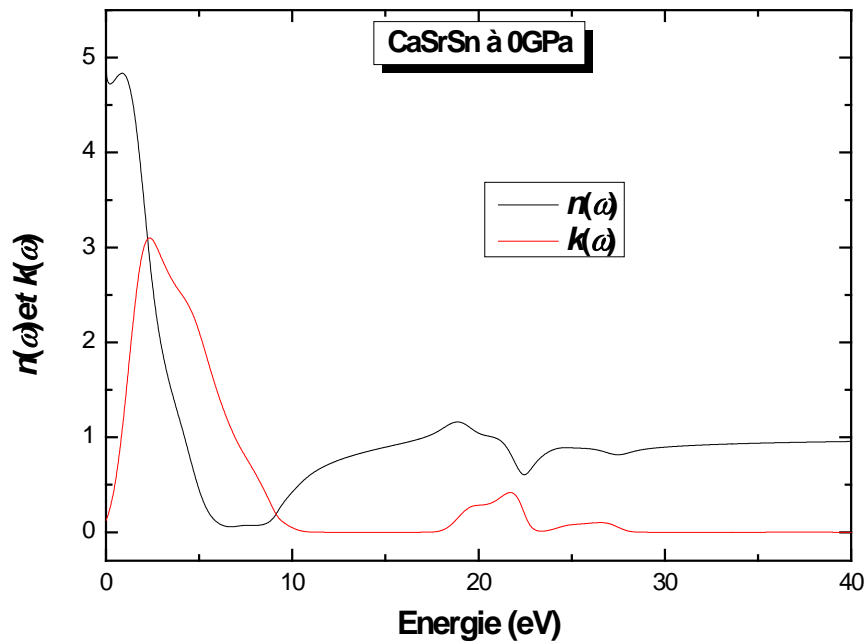


Figure III.72: Indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ pour CaSrSn.

III. 5. 3. 4. Fonction de perte optique et la réflectivité du CaSrSn

La fonction de perte est un facteur important pour décrire la perte d'énergie d'un déplacement rapide des électrons dans un matériau et les pics importants représentent les caractéristiques associées aux oscillations de plasma. Comme nous pouvons le voir dans la **figure III.73**, les pics principaux dans la fonction de perte à environ 9.14 et 22.33 eV correspondent à des réductions brusques de spectres de réflectivité. Nous espérons que les valeurs calculées peuvent contribuer à offrir une base théorique pour l'expérience et l'application des CaSrTt.

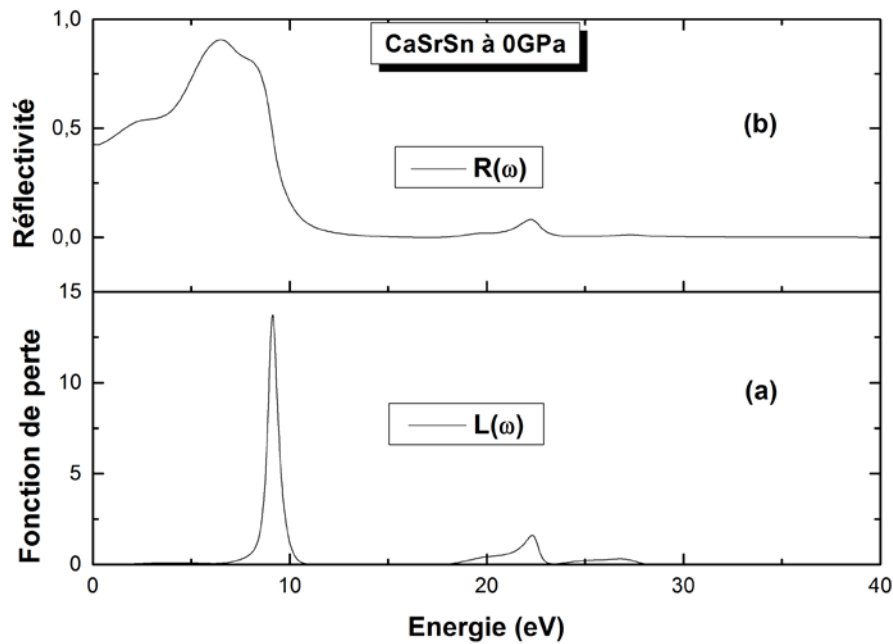


Figure III.73: - (a) Spectre de perte d'énergie d'électrons $L(\omega)$ pour CaSrSn.
- (b) Spectre de réflectivité optique $R(\omega)$ pour CaSrSn.

III. 5. 4 Propriétés Optiques du CaSrPb

III. 5. 4. 1 Fonction Diélectrique du CaSrPb

Le calcul de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ et la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe sont présentés dans la **figure III.74**. La partie absorbante de la partie imaginaire présente cinq structures distinguées D_1 , D_2 , D_3 , D_4 et D_5 pour CaSrPb à 0GPa. Les pics D_1 provienne principalement des transitions de Ca-d et Sr-d dans les bandes de conduction inférieure et supérieure, le pic D_2 à partir des transitions entre Pb-p , Ca-d et Sr-d, ainsi que Ca-d et Sr-d dans les bandes de conduction, D_3 due aux transitions entre Sr-d et Ca-d ainsi que Pb-s , Ca-d et Sr-d dans les bandes de conduction, structure D_4 à partir des transitions entre Ca-s, Sr-s et Pb-p ainsi que des Ca-d et Sr-d dans les bandes de conduction, structure D_5 à partir des transitions de Pb-s, Ca-s et Sr-s dans les bandes de conduction.

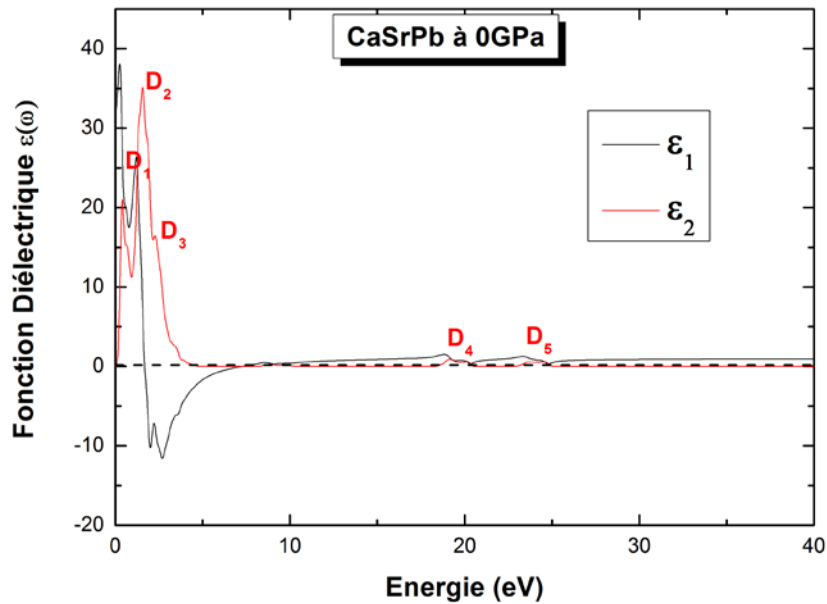


Figure III.74: Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour CaSrPb.

III. 5. 4. 2 Absorption optique de CaSrPb

Le résultat calculé sur le spectre d'absorption optique est représenté dans la **figure III.75**. Il est immédiatement évident que les caractéristiques des quatre composés sont très similaires à l'exception de la position de départ du pic. Cela est dû au fait que les structures de bande pour les quatre composés sont tout à fait similaires à l'exception de l'intervalle de bande d'énergie. A partir du spectre d'absorption, nous pouvons facilement trouver les bords d'absorption à 0.02eV pour CaSrPb. Ceci est principalement causé par le gap d'énergie de CaSrPb ($E_g = 0.029\text{eV}$).

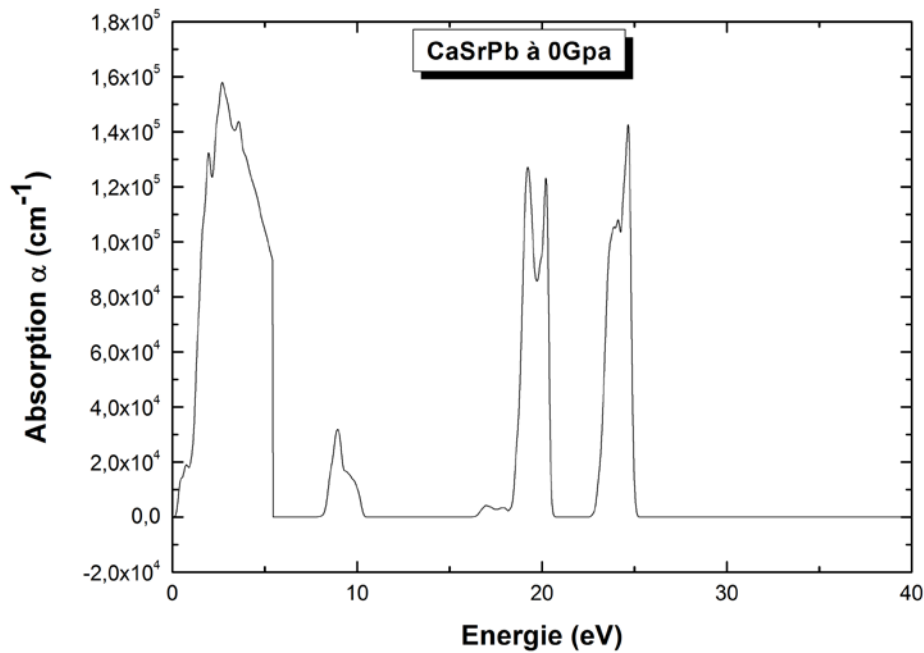


Figure III.75 : Dépendance énergétique de l'absorption pour CaSrPb.

III. 5. 4. 3 Indice de réfraction et le coefficient d'extinction du CaSrPb

La **figure III.76** présente l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ pour CaSrPb. La valeur d'indice de réfraction statique $n(0)$ est 5.66. Il augmente avec l'augmentation d'énergie pour atteindre la valeur maximale égale à 6.62 qui correspond un pic dans l'ultraviolet à environ de 0.27eV. Il diminue ensuite à un niveau minimum à 0.001 eV. Le maximum du coefficient d'extinction $k(\omega)$ selon la **figure III.76** correspond à zéro de $\varepsilon_1(\omega)$.

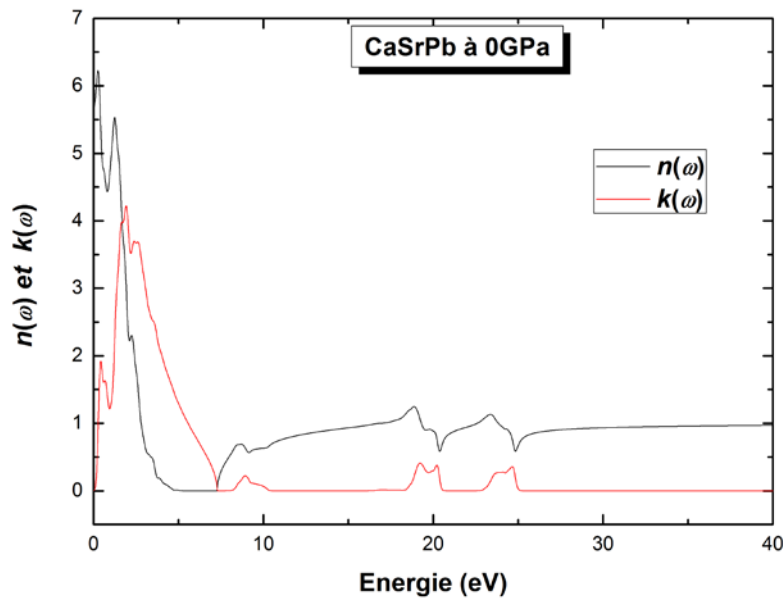


Figure III.76: Indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ pour CaSrPb.

III. 5. 4. 4 Fonction de perte optique et la réflectivité du CaSrPb

Dans la gamme d'énergie de 0 à 3.32eV pour CaSrPb comme indiqué dans la **figure III.77**, la réflectivité a été inférieure à 50%. La réflectivité calculée à une valeur maximale d'environ 99% correspond une énergie égale à 7.31 eV. D'après les spectres d'absorption et de réflectivité, nous pouvons conclure que CaSrPb transmet des fréquences inférieures à 0.02eV.

Le spectre de perte d'énergie décrit la perte d'énergie d'un déplacement d'électrons rapides dans la matière [54]. Son pic principal est généralement défini comme le nombre de la fréquence de plasma, qui se produit lorsque $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ atteignent le point zéro et la réflectivité diminue rapidement [55]. Selon la **figure III.77 (a)**, le principal pic de spectre de CaSrPb de perte d'énergie est situé à environ 8.32eV.

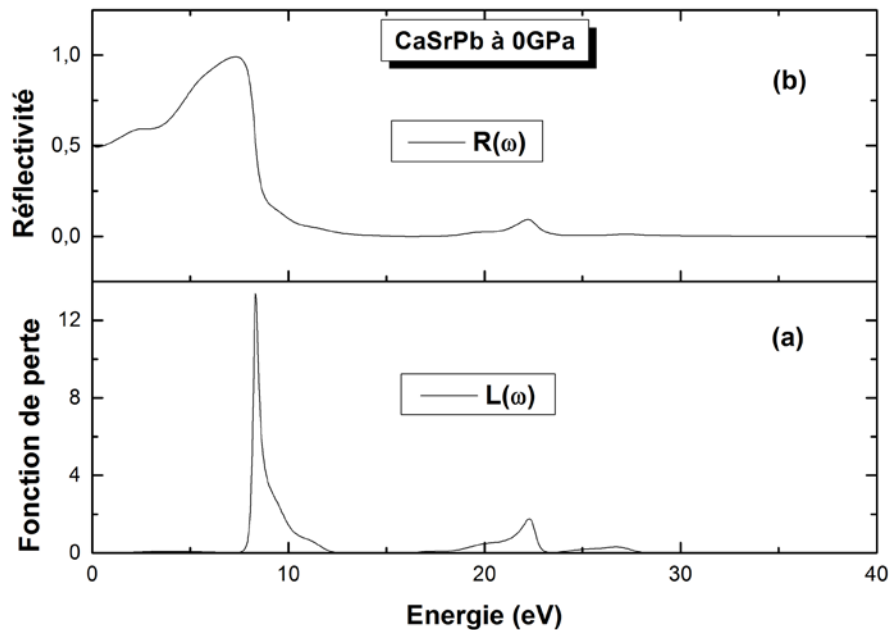


Figure III.77: - (a) Spectre de perte d'énergie d'électrons $L(\omega)$ pour CaSrPb.

- (b) Spectre de réflectivité optique $R(\omega)$ pour CaSrPb.

III. 5. 5 Conclusion sur les propriétés optiques de CaSrTt (Tt= Si, Ge, Sn et Pb)

D'après les figures des fonctions diélectriques pour les quatre composés CaSrTt (Tt = Si, Ge, Sn et Pb), l'amplitude la plus élevée du pic principal du spectre optique est d'environ 35.1 dans le cas du CaSrPb par rapport aux autres composés CaSrSi, CaSrGe et CaSrSn.

Les principaux pics identifiés sont suivies par des chutes ou des relaxations énergétiques jusqu'à ce qu'ils atteints un minimum à environ -6.74, -8.22, -10.17 et -11.57 pour CaSrSi, CaSrGe, CaSrSn et CaSrPb respectivement.

Vu les valeurs des relaxations énergétiques minimales, nous avons constaté suivant un simple concept fondamental que la structure orthorhombique exhibe plus de relaxation en raison de ses richesses électroniques au sein de la zone de Brillouin. Autrement dit, autant le composé est riche en électrons qu'un nombre électronique considérable participe à la relaxation.

Les constantes diélectriques statiques $\epsilon_1(0)$ obtenues à pression nulle ont été d'environ 14.6, 12.95, 25.81 et 32.12 pour CaSrSi, CaSrGe, CaSrSn et CaSrPb respectivement.

On ce qui concerne nos composés CaSrTt, on trouve que le seuil d'absorption coïncide avec les énergies d'environ 0.08 eV, 0.34 eV, 0.01 eV et 0.01 eV pour CaSrSi, CaSrGe, CaSrSn et CaSrPb respectivement. Ces écarts énergétiques ne correspondent pas aux énergies nécessaires pour les transitions électroniques inter-bandes. Nous avons constaté que le seuil d'absorption fondamental de nos composés orthorhombique est induit suite aux transitions d'électrons profondes situés dans des niveaux plus faibles énergétiquement au sein de la bande de valence.

À pression nulle, les indices de réfraction statiques $n(0)$ que nous avons trouvés de nos composés CaSrSi, CaSrGe, CaSrSn et CaSrPb sont 4.01, 3.59, 25.81 et 5.66 respectivement.

Bibliographie

- [1] J.D. Corbett, in: S.M. Kauzlarich (Ed.), *Chemistry, Structure and Bonding of Zintl Phases and Ions*, VCH Publishers, New York, 1996 (Chapter 4).
- [2] J.D. Corbett, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 670.
- [3] K. Sahl, *Beitr: Mineral. Petrogr.* 9 (1963) 111.
- [4] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*13: 5188, 1976.
- [5] M. Nakamura, *Intermetallic Compounds: Principles*, edited by J. H. Westbrook and R. L. Fleischer (Wiley, New York, 1994), Vol. 1, p. 873.
- [6] J. F. Nye (1961). *Propriétés physiques des matériaux*. Dunod.
- [7] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and their Measurement*, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [8] J.F.Nye, *Propriétés Physique des Matériaux*, Dunod,1961.
- [9] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Taubner, Leipzig, 1928.
- [10] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* 9. 49. (1929).
- [11] R. Hill, *Proc. Soc. London A* 65. 350. (1952).
- [12] E. Schreiber, O.L. Anderson, M. Saga, *Elastic Constants and Their Measurement*, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [13] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45. 823(1954).
- [14] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta, in: I.N. Frantsevich (Ed.), *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators: Handbook*, Naukova Dumka, Kiev, 1983.
- [15] D.M. Teter, *MRS Bull.* 23 ,22. (1998).
- [16] Z.J. Wu, E.J. Zhao, H.P. Xiang, X.F. Hao, X.J. Liu, J. Meng, *Phys. Rev. B* 76. 054115.(2007)
- [17] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 24, 909-917. (1963).
- [18] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [19] J. Chang, X.R. Chen, Y. Cheng, J. Zhu, *Physica B* 405 .529. (2010)
J. Chang, X.R. Chen, W. Zhang, J. Zhu, *Chin. Physica B* 17.1377. (2008).
- [20] P. Wang, Y. Cheng, X.H. Zhu, X.R. Chen, G.F. Ji, *J. Alloys Compd.* 526 74, (2012).

-
- [21] ELASTICITY Theory, Applications, and Numerics, MARTINH.SADD, Elsevier Butterworth–Heinemann
- [22] D. Conne ´ table, O. Thomas, Phys. Rev. B 79. 094101. (2009).
- [23] P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyl, B. Johansson, J. Wills, O. Eriksson, J. Appl. Phys. 84 ,4891. (1998).
- [24] C. Kittel, Introduction to solid state physics, 7th ed., Wiley, New York, (1996).
- [25] J. C. Phillips, Science 169, 1035 (1970) ; Rev. Mod. Phys. 42, 317 (1970).
- [26] L. Pauling, The nature of chemical bond, Ithaca, New-York (1960).
- [27] C. A. Coulson, L. B. Redei and D. Stocker, Pro. Roy. Soc. 270, 352 (1962).
- [28] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics.
- [29] C. Kittel, *Physique de l' ´etat solide, Cours et Problèmes*, 7ème ´dition, ´ditions Dunod (1996).
- [30] Djellal Cherrad, M. Maouche, M. Maamache, L. Krache. Physica B **406** 2714–2722(2011).
- [31] Mulliken, R. S. J. Chem. Phys. 3, 375–378. (1935).
- [32] Mulliken R. S. J. Am. Chem. Soc. 72, 600-608. (1950).
- [33] Mulliken R. S. J. Am. Chem. Soc. 74(3), 811-824. (1952).
- [34]Mulliken R. S. J. Am. Chem. Soc. 56, 801-822. (1952).
- [35] (a) Keefer R. M., Andrews L. J. J. Am. Chem. Soc. 72, 4677-4681. (1950)
- [36] Andrews L. J., Keefer R. M. Holden-Day: San-Francisco, (1964).
- [37] M.D. Segall, R. Shah, C.J. Pickard, and M.C. Payne, Phys. Rev. B 54 16317. (1996).
- [38] L. Makinistian, E.A. Albanesi, Phys. Rev. B 74 .045206 .(2006).
- [39] C.M.I. Okoye, Eur. Phys. J. B 39 .5. (2004).
- [40] C.M.I. Okoye, J. Phys. Condens. Matter 15 .5945. (2003).
- [41] C. Amrosch-Draxl, J.O. Sofo, Comput. Phys. Commun. 175 .1. (2006).
- [42] H.I. Zhang, J. Callaway, Physical Review181.1163–1172. (1969).
- [43] M.Q. Cai, Z. Yin, M.S. Zhang, Appl. Phys. Lett. 83. 14. (2003).
- [44] C. Li, B., R. Wang, H. Wang, X. Lu, Comput. Mater. Sci. 42. 614. (2008).
- [45] T. Liu, J. Chen, F. Yan, J. Lumin. 129 .104. (2009).
- [46] D. Hasko, J. Electron. Eng. 3 .176. (2007).
- [47] P. Bhattacharya, Properties of Lattice-Matched, Strained Indium Gallium

Arsenide London, The Institution of Electrical Engineers, 1993.

[48] D.R. Penn, Phys. Rev 128 .2093(1962).

[49] R.C. Fang, Solid Spectroscopy. Chinese Science Technology University Press, Hefei, (2003).

[50] Y. Zhang, W.M. Shen, Basic of Solid Electronics. Zhe Jiang University Press, Hangzhou, (2005).

[51] C.M.I. Okoye, J. Phys. Condens. Matter 15 (2003) 5945 (and the references therein).

[52] M. Reffas, A. Bouhemadou, R. Khenata, T. Ouahrani, S. Bin-Omran, Physica B. 405 .4079-4085. (2010).

[53] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York, (1972).

[54] A. Bouhemadou, R. Khenata, Comp. Mater. Sci. 39. 803. (2007).

[55] R. Saniz, L.H. Ye, T. Shishidou, A.J. Freeman, Phys. Rev. B 74 014209. (2006).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, on a étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques, thermodynamiques et optiques des composés intermétalliques CaSrTt (Tt=Si, Ge, Sn et Pb). En se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudo-potentiels à ondes planes comme sont implémentées dans le code CASTEP. Les diverses propriétés étudiées ont été calculées dans le cadre des deux approximations pour l'échange et la corrélation GGA-W91, mais les propriétés thermodynamiques des composés étudiés ont été calculées dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique de Debye via le programme GIBBS. Les résultats de notre étude peuvent être résumés comme suit :

Pour les propriétés structurales :

- on constate que le paramètre b est plus résistant à la compression que les deux paramètres a et c , pour une gamme de pression allant jusqu'à 40GPa.
- on remarque aussi que les liaisons Tt-Ca répondent plus rapide à la compression, l'ordre du rétrécissement est 12.4%,13.52%, 11.36% et 13,46% pour Si-Ca, Ge-Ca, Sn-Ca et Pb-Ca respectivement.
- Le comportement élastique des composés CaSrTt est d'un très grand intérêt pour divers domaines technologiques. Les module C_{11} , C_{22} et C_{33} restent les plus grands, l'impact de la pression est plus important sur C_{11} , C_{22} et C_{33} que C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} et C_{23} .
- La valeur calculée de B/G pour CaSrTt augmente avec l'augmentation de la pression, indiquant que nos composés montrent une fragilité quand la pression est inférieure à 20 GPa.
- Le module de compression augmente graduellement avec l'augmentation de la pression, ce qui indique que CaSrTt devient plus difficile à comprimer avec une pression croissante.
- Le module de cisaillement G et le module d'Young E montrent également une augmentation quasi-linéaire avec l'augmentation de la pression.
- L'axe a ([100]) est le plus compressible à une pression appliquée selon l'anisotropie du module compression le long des axes a , b et c .

Conclusion générale

En Utilisant l'approximation de *Debye*, nous avons pu étudier les propriétés thermodynamiques de ces composés :

- La température de Debye (Θ_D) diminue légèrement avec l'augmentation de la température sur un large régime de température et ceci augmente plus lentement à haute pression qu'à basse pression.
- Les valeurs de C_v montrent une forte augmentation jusqu'à 200 K, et qui est proche d'une constante au-dessus de 600 K, ce qui est la limite dite Dulong-Petit.
- Le module de compression est diminué de 58.27%, 59.96% et 61.98% pour les températures 0, 500 et 1000K.

Les structures de bandes des phases étudiées ne font pas l'exception, tous les composés étudiés sont des semi-conducteurs à un pseudo-gap d'énergie.

- L'analyse des densités d'états partielles montre une hybridation relativement faible entre Tt-s-Ca-d et Sr-d à basse énergie et des hybridations entre Tt-p-Ca-d et Tt-p-Sr-d.
- Ces hybridations sont confirmées par l'analyse de la distribution de charge électronique qui montre une mixture de liaisons covalente-ionique.

On ce qui concerne les propriétés optiques :

- Les constantes diélectriques statiques $\epsilon_1(0)$ obtenues à pression nulle ont été d'environ 14.6, 12.95, 25.81 et 32.12 pour CaSrSi, CaSrGe, CaSrSn et CaSrPb respectivement.
- On trouve que le seuil d'absorption coïncide avec les énergies d'environ 0.08 eV, 0.34 eV, 0.01 eV et 0.01 eV pour CaSrSi, CaSrGe, CaSrSn et CaSrPb respectivement.
- Ces écarts énergétiques ne correspondent pas aux énergies nécessaires pour les transitions électroniques inter bandes.
- Nous avons constaté que le seuil d'absorption fondamental de nos composés orthorhombique est induit suite aux transitions d'électrons profondes situés dans des niveaux plus faibles énergétiquement au sein de la bande de valence.

Annexe : liste des travaux scientifiques



A first-principles study on the structural, elastic and electronic properties of AlCSc_3 and AlNSc_3

Y. Medkour^a, A. Roumili^b, D. Maouche^{c,*}, A. Saoudi^a

^a Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Setif, Algeria

^b Laboratoire d'Etudes des Surfaces et Interfaces des Matériaux Solides (LESIMS), Université de Sétif, Algeria

^c Laboratory for Developing New Materials and their Characterizations, University of Setif, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 April 2009

Received in revised form

21 June 2009

Accepted 2 July 2009 by S. Scandolo

Available online 7 July 2009

PACS:

62.2.-x

61.50.Ah

31.15.A

Keywords:

A. Ternary carbides

C. Ab initio calculations

D. Elastic constants

ABSTRACT

We present an ab initio study of the structural, elastic and electronic properties of the antiperovskite compounds AlCSc_3 and AlNSc_3 . The calculated lattice parameters and equilibrium volumes are in good agreement with the available experimental data. Single-crystal elastic constants were calculated and the polycrystalline elastic moduli were estimated according to Voigt, Reuss and Hill's approximations. The band structure shows a metallic character of both compounds; strong hybridization between Sc d–C p (or N p) and Sc d–Al p states was observed from the partial density of states. A significant charge transfer from Al to C (or N) atoms was observed. Moreover, these compounds are bonded by a mixture of ionic–covalent bonding.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The discovery of superconductivity at 8 K for the antiperovskite MgCNi_3 [1] has oriented many experimental and theoretical works to investigate its origin [2–4]. Based on a theoretical study [2], the density of states shows a sharp peak at the Fermi level which is mostly derived from partially filled Ni d states, and its magnitude decrease with the substitution of Ni atoms by Co, Fe, Mn, and Cu atoms [2]. However, the antiperovskite family could be more important regarding other properties such as hardness and diversity of electronic properties [5–7]. Few experimental works on the structural and elastic behaviour of these compounds are available. The pressure effect on the structural properties of MgCNi_3 and GaCMn_3 was experimentally studied up to 30 GPa, and no phase transformation was observed [8,9]. On the other hand, theoretical investigations of the elastic properties of ACNi_3 (A = Mg, Zn, Cd) and ANCa_3 (A = Ge, Sn, Pb) have shown relatively high values of the elastic constants [3,10].

The purpose of this study is to investigate the structural, elastic and electronic properties of AlCSc_3 and AlNSc_3 belonging

to the AXM_3 antiperovskite family, where M is a transition metal, X is either C or N, and A is an A-group metal [11,12]. The electronic structure of AlNSc_3 was investigated by means of bulk-sensitive soft X-ray emission spectroscopy [12], and the results are compared to those of ScN and Sc pure metal. However, there is no available study on AlCSc_3 .

2. Computational methods

Our calculations were carried out using the CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) code [13,14]. In this package, density functional theory [15] and the Kohn–Sham approach were used to calculate the fundamental eigenvalues [16]. In order to reduce the basis set of plane wave (PW) functions used to describe the real electronic functions, the pseudopotential (PP) approximation was introduced, where the nucleus and the core electrons were replaced by an effective potential [16]. Pseudoatomic calculation for Al, C, N and Sc were respectively performed by $3s^23p^1$, $2s^22p^2$, $2s^22p^3$ and $3s^23p^63d^14s^2$. These approaches are very important from the viewpoint of memory and time cost, which are essential factors in first-principles methods. The exchange–correlation energy was estimated using the generalized gradient approximation GGA) with the Perdew–Wang formula (PW-91) [17]. Brillouin zone sampling was done by the Monkhorst

* Corresponding author.

E-mail address: djmaouche@yahoo.fr (D. Maouche).

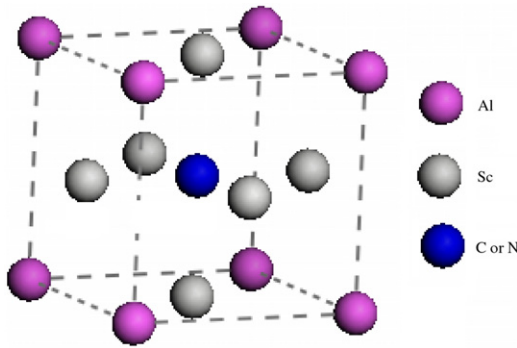


Fig. 1. Crystal structure of AlCSc₃ and AlNSc₃.

Table 1
Calculated lattice parameters and single-crystal elastic constants (GPa).

Compounds		a (Å)	V_0 (Å ³)	C_{11}	C_{44}	C_{12}
AlCSc ₃	Calculated	4.48	89.91	224.9	80.8	40.5
	Experimental [20]	4.48	89.91 ^a			
AlNSc ₃	Calculated	4.39	84.72	230.2	84.0	52.0
	Experimental [12]	4.40	85.18 ^a			

^a Deduced from experimental lattice parameter [20,12].

pack scheme [18]. The main quantity in first-principles calculations is the ground state energy [19]; this quantity is very much affected by the energy cut off and the Brillouin zone sampling [14]. After careful tests, we have set the energy cut off at 450 eV, and the number of k -points at $6 \times 6 \times 6$. These values ensure a good convergence with respect to reliable results. Throughout this study, the maximum tolerance on the energy and the force was respectively less than 5×10^{-6} eV/atom and 10^{-2} eV/Å.

3. Results and discussion

3.1. Structural and elastic properties

AlXSc₃ compounds with $X = C$ or N are isostructural to the MgCn₃ superconductor; AlCSc₃ was synthesized in the early 1960s by Nowotny and co-workers [20], while AlNSc₃ was fabricated recently by Magnuson et al. [12]. Their crystal structure corresponds to the filled-up Cu₃Au type [20]. The Wyckoff positions (see Fig. 1) of the Al, $X = C$ (or N), and Sc atoms are, respectively, $1a$ (0, 0, 0), $1b$ (1/2, 1/2, 1/2), and $3c$ (1/2, 1/2, 0).

The calculated cell parameters for the AlCSc₃ and AlNSc₃ antiperovskites are listed in Table 1 with the available experimental data; our results are in good agreement with the experimental ones. The deviation of the obtained equilibrium volume V_0 from experimental data is less than 0.6% [12,20]. We can observe that the substitution of C by N leads to a decrease in the equilibrium volume by about 5.8%; this is consistent with the relatively large atomic radius of the C atom compared to the N atom. This ensures again the reliability of the present calculations.

The elastic constants of single crystal are among the numerous quantities that can be predicted with great accuracy from first-principles calculations [13]. After geometry optimization, the elastic stiffness was determined from a linear fit of the calculated stress–strain function according to Hooke's law, $\sigma_i = C_{ij}\epsilon_j$ [21]. A cubic crystal has three independent elastic moduli: C_{11} , C_{44} and C_{12} . The calculated elastic constants of the single-crystal antiperovskites AlCSc₃ and AlNSc₃ are shown in Table 1. As mentioned above, there is no experimental or theoretical study on the elastic constants of these compounds. It can be observed that the unidirectional elastic modulus C_{11} is respectively about 60% and 80% higher than C_{44} and C_{12} , so these compounds present

Table 2
Calculated polycrystalline elastic constants (GPa).

Compounds	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	E	ν	A
AlCSc ₃	101.3	102.0	101.6	85.3	85.0	85.1	199.7	0.1725	0.876
AlNSc ₃	111.3	111.4	111.4	86.0	86.0	86.0	205.2	0.1929	0.942

a relatively weaker resistance to pure shear deformations (C_{44}). Going from AlCSc₃ to AlNSc₃, the elastic constant values increase slightly. Also, the same trend was theoretically predicted for ACNi₃ with $A = Mg, Zn$ and Cd [5,6]. On the other hand, the stability of any compound requires that the strain energy should be positive, which imposes further restrictions on the values of the elastic constants [19]:

$$C_{11} > |C_{12}|, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0.$$

As can be seen in Table 1, all these criteria are satisfied, showing the stability of these compounds.

Polycrystalline elastic constants are more desirable in technological characterizations of materials; to obtain such quantities, the Voigt, Reuss and Hill approximations were used in the present calculations. The Voigt approximation determines the upper limit, and the Reuss approximation determines the lower limit; however, Hill's assumption takes the arithmetic average of the Voigt and Reuss approximations [21]. We have presented our results for polycrystalline samples of AlCSc₃ and AlNSc₃ in Table 2: the bulk modulus values (B_V , B_R and B_H) and shear modulus values (G_V , G_R and G_H) were determined according to Voigt, Reuss and Hill's approximations, while the Young's modulus (E), Poisson ratio (ν) and the anisotropy factor (A) were calculated from Hill's results of B and G . As can be seen in Table 2, the bulk modulus and the shear modulus are not affected by the change of approach. The bulk modulus of AlNSc₃ is about 8% higher than that of AlCSc₃, while the shear modulus are approximately equal for both compounds. Young's modulus of AlCSc₃ and AlNSc₃ was found to be 199.7 GPa and 205.2 GPa, respectively; the only available experimental value is the Young's modulus of AlNSc₃ (249 GPa) [12], which is about 18% higher than the value calculated here. This discrepancy may be attributed to the use of the GGA, which is well known to underestimate the elastic stiffness [22].

The ratio of B to G (i.e. B/G using Hill's approximation) gives us an estimation of the degree of ductility [6]; this ratio for AlCSc₃ and AlNSc₃ is respectively equal to 1.2 and 1.3, both of which are lower than the critical value 1.75, separating ductile and brittle behaviour of a material [6]. Based on this, it can be seen that AlCSc₃ is slightly more brittle than AlNSc₃. As a comparison, the same results (i.e. brittle) were observed in ANCa₃ with $A = Ge, Sn$ and Pb [10], while the opposite (i.e. ductile) was observed in ACNi₃ with $A = Mg, Zn$ and Cd , with a value of $B/G > 2.3$ [5,6]. The Poisson ratio and the anisotropy factor were estimated; it can be noted that AlCSc₃ is more anisotropic than AlNSc₃.

3.2. Electronic and bonding properties

Based on an experimental study, ScN presents very large resistivity [12]; however, the introduction of Al atoms in the antiperovskite AlNSc₃ decreases the resistivity to about $0.412 \mu\Omega m$ [12]. From the calculated band structure (Fig. 2), no band gap was observed at the Fermi level in both AlCSc₃ and AlNSc₃ compounds; this is in good agreement with the obtained experimental results for AlNSc₃ [12]. Moreover, the calculated total and partial density of states (TDOS and PDOS) of AlCSc₃ and AlNSc₃, shown in Fig. 3, allow us to illustrate the main contribution of orbitals in the band structure. The lowest valence band below -6 eV is attributed to C s (or N s) states. From -6 eV and up to the Fermi level, the band structure is derived from Al s, Al p, Sc d and C p states. Beyond the

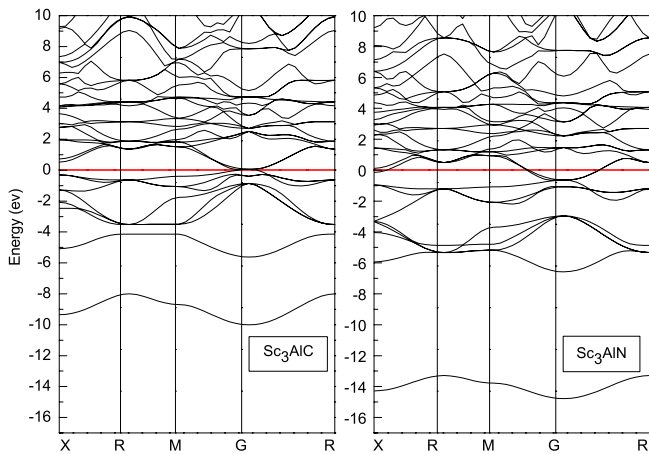


Fig. 2. Calculated band structure of AlCSc₃ and AlNSc₃; the Fermi level is set at 0 eV.

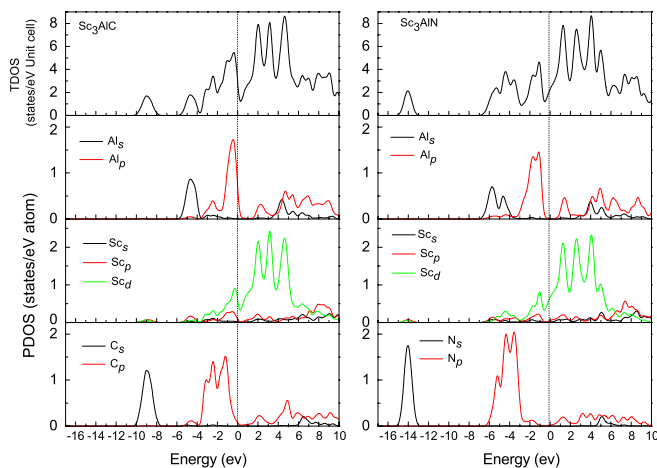


Fig. 3. Calculated TDOS and PDOS of AlCSc₃ and AlNSc₃; vertical dashed lines denote the Fermi level.

Fermi level, the conduction band is originally related to Sc d states with little contribution from Al p and C p (or N p) states. Also, due to the greater electronegativity of the N atom compared to the C atom, we observe that the Fermi level in AlNSc₃ is moved to a relatively higher energy level than that of AlCSc₃ and this leads to additionally occupied states in AlNSc₃. On the other hand, different hybridization states were observed for both compounds under study, and since experimental results are available for AlNSc₃, a deeper analysis is given for this compound. At lower energy, about -14 eV, weak N s–Sc d state hybridization is observed; in the range -6 to -4 eV N p–Al s states are hybridized; and at about -4.2 and -1 eV, respectively, we can note that Sc d–N p and Sc d–Al p states present a strong hybridization. These results are in agreement with X-ray results of Magnuson et al. [12]. The same results were observed in AlCSc₃, except that the hybridization states are located at relatively higher energy compared to those of AlNSc₃.

Moreover, as the conductivity is related to the empty states at the Fermi level [23], it is important to estimate this quantity; the TDOS at the Fermi level is respectively about 0.56 and 0.44 (states/eV Atom) for AlCSc₃ and AlNSc₃; from this we can expect that AlCSc₃ could have higher conductivity than AlNSc₃, which could be related to the additional Al p states at the Fermi level in the former (i.e. AlCSc₃).

For an improved analysis on the chemical bonding in these compounds, we have calculated the charge density (right-hand side) and the charge transfer (left-hand side) in the (110) plane (Fig. 4). Due to the higher electronegativity of the C (or N) atoms,

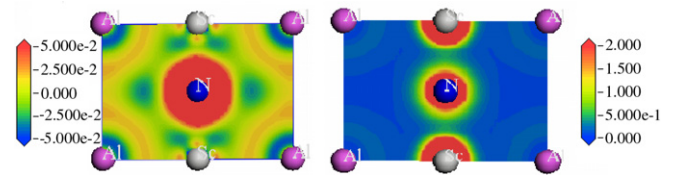


Fig. 4. Charge transfer (left-hand side), and charge density (right-hand side) in the (110) plane of AlNSc₃.

we observe a significant charge transfer [23] from Al atoms towards the C (or N) atoms, and a little charge transfer to Sc atoms. We can conclude from the charge density map that these compounds are bonded by a mixture of ionic–covalent bonding between C (or N) and Sc atoms and pure ionic bonding between Al and Sc atoms. Note that our results are in good agreement with the available data on these related compounds [10, 12].

4. Conclusion

Using first-principles calculations, we have studied the recently synthesized antiperovskite nitride AlNSc₃, and AlCSc₃ discovered in the 1960s. Our calculated lattice parameters and equilibrium volumes are in satisfactory agreement with the available experimental data. Predicted single-crystal elastic constants show a weak dependency on the substitution of C by N. This the only available study, to our knowledge. Also, polycrystalline elastic moduli were deduced. From the B/G ratio, we have observed that both AlCSc₃ and AlNSc₃ can be classified as brittle materials. The band structure shows a metallic character; the conductivity in AlCSc₃ can be attributed to Sc d and Al p states while that of AlNSc₃ is mostly governed by Sc d states. Hybridization states along Sc–C (or N) atoms and Sc–Al atoms show respectively a mixture of ionic–covalent and pure ionic bonding in the charge density map.

References

- [1] T. He, Q. Huang, A.P. Ramirez, Y. Wang, K.A. Regan, N. Rogado, M.A. Hayward, M.K. Hass, J.S. Slusky, K. Inumara, H.W. Zandbergen, N.P. Ong, R.J. Cava, Nature 411 (2001) 54.
- [2] S. Mollah, J. Phys. Condens. Matter. R 16 (2004) 1237.
- [3] I.R. Shein, V.V. Bannikov, A.L. Ivanovskii, Physica C 468 (2008) 1.
- [4] E.O. Chi, W.S. Kim, N.H. Hur, D. Jung, Solid State Commun. 121 (2002) 309.
- [5] C.M.I. Okoye, Solid State Commun. 136 (2005) 605.
- [6] S.Q. Wu, Z.F. Hou, Z.Z. Zhu, Solid State Sci. 11 (2008) 251.
- [7] T. Belaroussi, B. Amrani, T. Benmessabih, N. Iles, F. Hamdache, Comput. Mater. Sci. 43 (2008) 938.
- [8] R.S. Kumar, A.L. Cornelius, Y. Shen, T.G. Kumary, J. Janaki, M.C. Valsakumar, M.F. Nicol, Physica B 363 (2005) 190.
- [9] S. Meenakshi, V. Vijayakumar, A. Lausi, E. Busetto, Solid State Commun. 140 (2006) 500.
- [10] K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, Y. Medkour, Solid State Commun. 149 (2009) 619.
- [11] R.E. Schaak, M. Avdeev, W.L. Lee, G. Lawes, H.W. Zandbergen, J.D. Jorgensen, N.P. Ong, A.P. Ramirez, R.J. Cava, J. Solid State Chem. 177 (2004) 1244.
- [12] M. Magnuson, M. Mattesini, C. Hoglund, Igor A. Abrikosov, J. Birch, L. Hultman, Phys. Rev. B 78 (2008) 235102.
- [13] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, Z. Kristallogr. 220 (2005) 567.
- [14] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, J. Phys.: Condens. Matter. 14 (2002) 2717.
- [15] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [16] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D.J. Joannopoulos, Rev. Modern Phys. 64 (1992) 1045.
- [17] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Snigh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46 (1992) 6671.
- [18] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [19] O. Eriksson, Electronic Structure Calculations of Phase Stability: Cohesive and Elastic Properties. Encyclopaedia of Materials: Science and Technology, Elsevier, Amsterdam, 2003, 1–11.
- [20] V.H. Nowotny, Progr. Solid State Chem. 2 (1970) 27.
- [21] J.F. Nye, Propriétés Physiques des Matériaux, Dunod, 1961.
- [22] In-Ho Lee, R.M. Martin, Phys. Rev. B 56 (1997) 7197.
- [23] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics, Saunders College, Philadelphia, 1976.



First principles study of structural, elastic and electronic properties of ACY_3 ($A = Al, In$ and Tl)

Y. Medkour^a, A. Roumili^b, D. Maouche^{c,*}, M. Reffas^a, A. Saoudi^a

^a Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Setif, 19000 Setif, Algeria

^b Laboratoire d'Etudes des Surfaces et Interfaces des Matériaux Solides (LESIMS), Université de Sétif, 19000 Setif, Algeria

^c Laboratory for Developing New Materials and their Characterizations, University of Setif, 19000 Setif, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 August 2009

Received in revised form 21 November 2009

Accepted 23 November 2009

Available online 4 January 2010

Keywords:

Ab initio calculations

Ternary carbides

Elastic constants

ABSTRACT

Structural, elastic and electronic properties of ACY_3 ($A = Al, In$ and Tl) were investigated by means of pseudopotential plane wave method (PP-PW). Our calculated lattice parameters and equilibrium volumes are in good agreement with the available experimental data. Predicted single crystal elastic constants show a weak dependence on the substitution of Al by In or Tl atoms. Also polycrystalline elastic moduli (B, G, E, ν and A) were deduced and compared to those of related antiperovskite compounds. From the B/G ratio, we have observed that these compounds can be classified as brittle materials. The band structure shows a metallic character, the conductivity is mostly governed by the Y d states. Hybridization states along Y–C atoms and Y–A atoms show respectively a mixture of ionic-covalent and pure ionic bonding in the charge density maps.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Recently, ternary carbides materials have shown attractive and unusual properties, which made them of potential use in a number of applications [1,2]. Among these carbides are the antiperovskites compounds with the general formula AXM_3 where X is C or N, while both A and M are metal atoms [3–5]. The discovery of superconductivity at 8 K for the $MgCNi_3$ [6] highlights these materials and stimulates more experimental and theoretical works to investigate the origin of this behaviour, theoretical studies show a sharp peak at the Fermi level which was attributed to M d states, moreover doping with C atoms has a significant effect on the superconductivity behaviour [2]. Optical properties of $MgCNi_3$ were experimentally studied by Zheng et al. [7], and the results show good agreement with previous first principles band structure calculations. For applied pressure up to 32 GPa, structural behaviour of $MgCNi_3$ was studied by Kumar et al. [8] and no phase transition was observed. By means of full potential method, Shein et al. [9] have studied the structural, elastic and electronic properties of $ACNi_3$ with $A = Mg, Zn$ or Cd . Theoretical studies on $ANMg_3$ with $A = As, Sb$ show that both compounds are wide-gap semiconductors [10–12]. Pressure effect on the structural and elastic properties for $ANCa_3$; $A = Ge, Sn$ and Pb [13], $ANCa_3$; $A = P, As, Sb$ and Bi [14], $ACTi_3$; $A = Al, In$ and Tl [15] have been theoretically studied.

In this paper we present first principles calculations of structural, elastic and electronic properties of ACY_3 with $A = Al, In$ or Tl . $AlCY_3$ and $TlCY_3$ have been synthesized by Nowotny in the sixties [3], and till now there is no available investigations of their physical properties. $InCY_3$ was recently reported by Zhao et al. [5] and its structural properties were investigated. These compounds have a cubic crystal structure, with A atoms located at the corners, M atoms at the face centres and X atom at the body centre.

2. Computational methods

Our calculations were carried out using the Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP) code [16,17]. In this package the density functional theory [18] and the Kohn–Sham approach were used to calculate the fundamental eigenvalue [19]. In order to reduce the basis set of plane wave (PW) functions used to describe the real electronic functions, the pseudopotential (PP) approximation was introduced, where the nucleus and the core electrons were replaced by an effective potential [19]. These approaches are very important from the viewpoint of memory and time cost, which are essential factors in first principles methods. The exchange correlation energy was estimated using the generalized gradient approximation with the Perdew–Wang formula (PW-91) [20]. Brillouin zone sampling was done by the Monkhorst–Pack scheme [21]. The main quantity in first principles calculations is the ground state energy [22]; this quantity is very affected by the energy cut off and the Brillouin zone sampling [17]. After

* Corresponding author. Tel.: +213 777785356; fax: +213 36 92 72 10.
E-mail address: djmaouche@yahoo.fr (D. Maouche).

careful tests, we have set the energy cut off at 450 eV, and the k points at $6 \times 6 \times 6$. These values ensure a good convergence with respect to reliable results. Throughout this study, the maximum tolerance on the energy and the force was respectively less than 5×10^{-6} eV/atom and 10^{-2} eV/Å.

3. Results and discussion

3.1. Structural and elastic properties

Lattice parameters a , equilibrium volumes V , and single crystal elastic moduli C_{ij} of AlCY₃, InCY₃ and TiCY₃ are presented in Table 1, the discrepancy between our results and experiment are respectively less than 0.5% for a , and 1.2% for V [3,5]. The equilibrium volumes are slightly affected by the substitution of A atoms which occupy the cubic corners, the increase is about 2.5% from AlCY₃ to TiCY₃ where the atomic radii increase by 19%. Based on these results and previous studies [23], we can conclude that the lattice parameter a is mainly governed by the octahedron related to M atoms.

Elastic properties of single cubic crystal can be described using three independent elastic moduli C_{11} , C_{12} and C_{44} . C_{11} is related to the unidirectional compression along the principal crystallographic directions, while C_{44} reflects the resistance to shear deformation [24]. The values of C_{11} , C_{12} and C_{44} were calculated from a linear fit of stress–strain values [25]. Our calculated values of C_{11} , C_{12} and C_{44} are listed in Table 1, we observe that C_{11} decrease by 5% as we go from AlCY₃ to TiCY₃, while C_{44} remains constant about 63 GPa, and about 60% lower than the unidirectional elastic modulus C_{11} , which reflect the weak resistance to shear deformation for these compounds. Further information about the stability of a system can be achieved from the elastic moduli values, at zero pressure, for a cubic symmetry the stability criterion are given by [26]:

$$C_{44} > 0, \quad C_{11} > |C_{12}|, \quad C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (1)$$

These conditions are satisfied by the values reported in Table 1; since these compounds are previously synthesized [3,5], this investigation ensures again the stability of the compounds under study, and the accuracy of our calculated elastic modulus C_{11} , C_{12} and C_{44} .

Polycrystalline elastic constants are more attractive in technological characterizations of materials, to obtain such quantities; we have used the Reuss assumption to estimate the bulk modulus B , shear modulus G , Young modulus E , Poisson ratio ν , and anisotropy factor A , according to the following relations [24]:

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

$$G = 5(C_{11} - C_{12})/(4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})) \quad (3)$$

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

$$\nu = (3B - 2G)/2(3B + G) \quad (5)$$

$$A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) \quad (6)$$

Table 1
Lattice parameters and single crystal elastics constants (GPa).

Compounds	a (Å)	V (Å ³)	C_{11}	C_{44}	C_{12}
AlCY ₃					
Our calc.	4.858	114.650	179.3	62.9	33.4
Exp. [3]	4.878	116.071			
InCY ₃					
Our calc.	4.900	117.649	173.2	64.0	33.3
Exp. [5]	4.900	117.649			
TiCY ₃					
Our calc.	4.897	117.487	169.7	63.1	27.9
Exp. [3]	4.889	116.858			

Our calculated results for B , G , E , ν and A are listed in Table 2, we observe that the highest bulk modulus B is that of AlCY₃, that decreases by 8% for TiCY₃, shear modulus remains constant about 66 GPa, the main results from these values is the weaker resistance to shape change compared to volume change [21], i.e. shear modulus G which is ranging from 18% to 12% lower than the corresponding bulk modulus B . Moreover, the value of the ratio of the bulk modulus B to the shear modulus G (i.e. B/G) can be used as an indicator of the brittleness (<1.75) or the ductility (>1.75) of a material [27]. Our calculated values of B/G for AlCY₃, InCY₃ and TiCY₃ are lower than the critical values separating brittleness from ductility, which return in good agreement with the low resistance to shear deformation (C_{44}) with respect to unidirectional compression (C_{11}). Note that there is a good agreement of our results with those reported by Zhao et al. [5]. Young modulus E is slightly affected by the substitution of A elements with a deviation less than 2.5%, Poisson ratio ν decreases slightly when going from AlCY₃ to TiCY₃. The anisotropy factor A provides a measure of the degree of anisotropy in the bonding between atoms in the different planes. For an isotropic crystal, the value of A should be equal to the unity, while any deviation from the unity is a measure of the degree of elastic anisotropy possessed by the crystal [28], as presented in Table 2, the AlCY₃ possesses the highest anisotropy and InCY₃ the lowest one.

3.2. Electronic and bonding properties

In order to find out more information about the bonding stiffness with respect to electronic characteristics and the substitution effect of A element by Al, In or Ti atoms, we have calculated the band structure, the density of states, and the charge density distribution for AlCY₃, InCY₃ and TiCY₃. In Fig. 1, we present the band structure for the investigated compounds, around the G point, the energy dispersion spectrum crosses the Fermi level, sets at 0 eV, which allow us to classify these compounds as electrical conductor candidates.

From Fig. 2, the conduction band above the Fermi level is mostly derived from the Y d states and little contribution from C p and A (s, p) states (A = Al, In or Ti), the valence band can be attributed to C s states along the interval -10 to -7 eV, and A s states along -7 to -4 eV, from -3 eV and up to the Fermi level the valence band is related to Y d, C p and A p states. Around -4 eV we observe a narrow pseudo gap for AlCY₃ which became broaden for InCY₃ and TiCY₃. At lower energy level for InCY₃ and TiCY₃ we observe a sharp peak at the TDOS arisen from In or Ti d states. On the other side, we remark strong hybridized states along the interval -3 eV and up to the Fermi level between C p and both Y d and A p states, relatively weak hybridization between A p–Y (d, p) states at about -4.5 eV.

To provide a qualitative study about the bonding characteristics, we have presented the valence charge density in the plan (1 1 0) as shown in Fig. 3. Some electrons are moved from Y atoms towards C atom due to the largest electronegativity of the later [29]. We can remark that a few electrons are located between C and Y atoms which could be returned to a covalent character. While A sites are poor on electrons as compared to nearest neighbours Y atoms, which reflects the ionic character of the bonding along A–Y directions.

Table 2
Polycrystalline elastic constants.

Compounds	B (GPa)	G (GPa)	E (GPa)	ν	A	B/G
AlCY ₃	82.0	66.5	157.1	0.1806	0.8622	1.23
InCY ₃	79.9	66.2	155.7	0.1752	0.9149	1.20
TiCY ₃	75.1	66.0	153.1	0.1603	0.8899	1.13

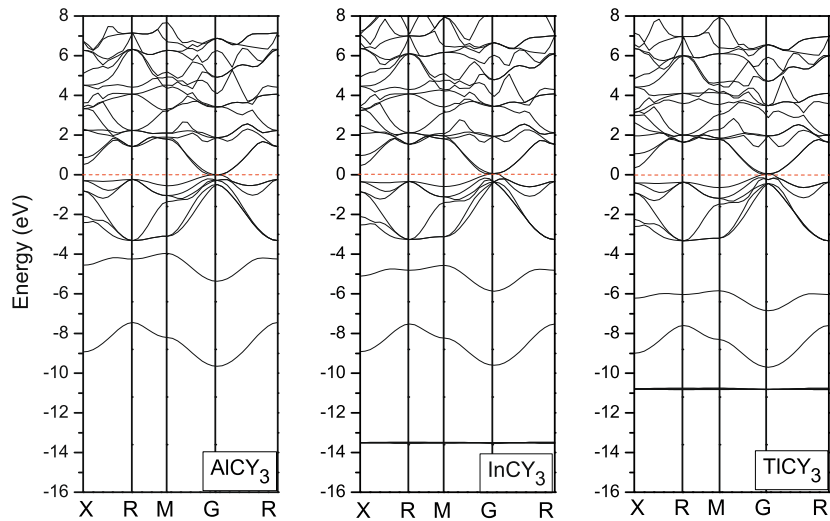


Fig. 1. Electronic band structure of AlCY₃, InCY₃ and TiCY₃, horizontal dashed lines denote the Fermi level.

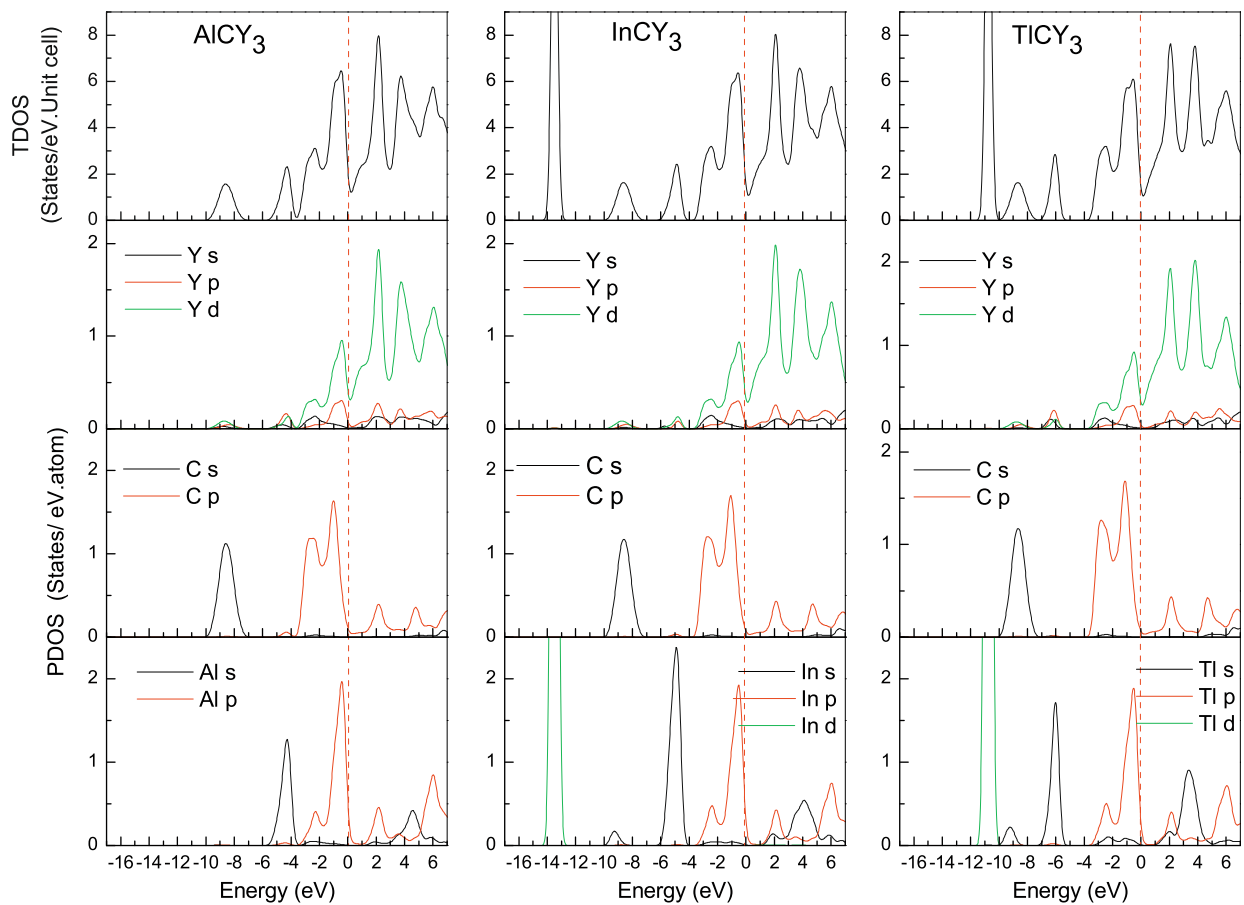


Fig. 2. Total and partial density of states of AlCY₃, InCY₃ and TiCY₃, vertical dashed lines denote the Fermi level.

4. Conclusion

Using first principles calculations, we have performed a study of the structural, elastic and electronic properties of AlCY₃, InCY₃ and

TiCY₃ antiperovskite. Calculated lattice parameters are in good agreement with the available data, single crystal elastic constants show weak dependence on the substitution of A element with A = Al, In or Ti. Polycrystalline elastic modulus are estimated

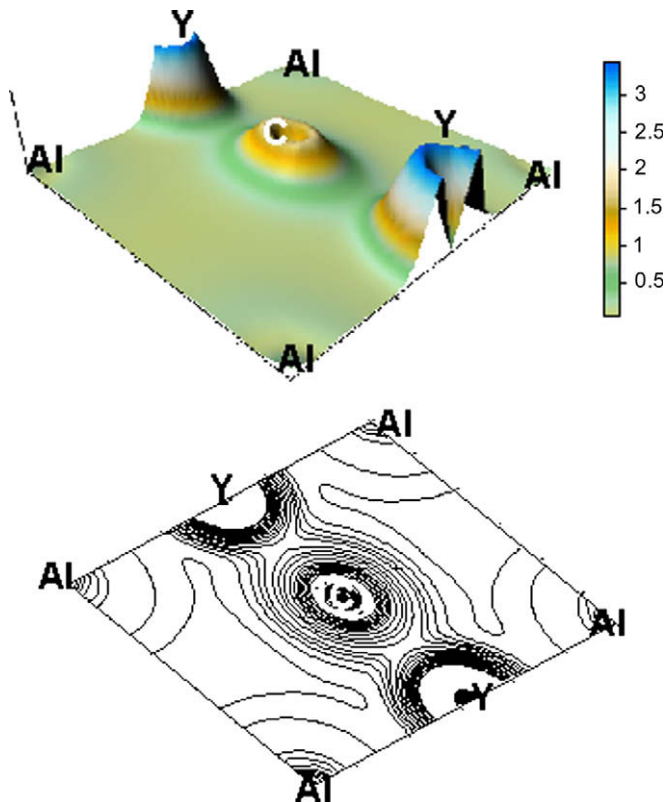


Fig. 3. Valence charge density of AlCY_3 .

according to Reuss assumption, from the values of B/G we have expected that these compounds are brittle materials, with low elastic anisotropy behaviour. From the band structure, these compounds are electrical conductors, where the conductivity is governed by the d electrons of the transition metal Y. Hybridization states between C p–Y d and A p–Y (p, d) show a covalent bonding along C and Y atoms, and ionic bonding between A and Y atoms.

References

- [1] M.W. Barsoum, Physical Properties of the MAX Phases. Encyclopaedia of Materials: Science and Technology, Elsevier, Amsterdam, 2006, pp. 1–11.
- [2] S. Mollah, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) R1237.
- [3] V.H. Nowotny, Prog. Solid State Chem. 2 (1970) 27.
- [4] R.E. Schaak, M. Avdeev, W.L. Lee, G. Lawes, H.W. Zandbergen, J.D. Jorgensen, N.P. Ong, A.P. Ramirez, R.J. Cava, J. Solid State Chem. 177 (2004) 1244.
- [5] J.T. Zhao, Z.C. Dong, J.T. Vaughey, J.E. Ostenson, J.D. Corbett, J. Alloys Compd. 230 (1995) 1.
- [6] T. He, Q. Huang, A.P. Ramirez, Y. Wang, K.A. Regan, N. Rogado, M.A. Hayward, M.K. Hass, J.S. Slusky, K. Inumara, H.W. Zandbergen, N.P. Ong, R.J. Cava, Nature 411 (2001) 54.
- [7] P. Zheng, J.L. Luo, G.T. Liu, Y.L. Zhang, R.C. Yu, C.Q. Jin, N.L. Wang, M.Q. Tan, Phys. Rev. B 72 (2005) 92509.
- [8] R.S. Kumar, A.L. Cornelius, Y. Shen, T.G. Kumary, J. Janaki, M.C. Valsakumar, M.F. Nicol, Physica B 363 (2005) 190.
- [9] I.R. Shein, V.V. Bannikov, A.L. Ivanovskii, Physica C 1 (2008) 468.
- [10] I.R. Shein, A.I. Ivanovskii, J. Solid State Chem. 177 (2004) 61.
- [11] C.M.I. Okoye, Mater. Sci. Eng. B 130 (2006) 101.
- [12] A. Bouhemadou, R. Khenata, M. Chegaar, S. Maabed, Phys. Lett. A 371 (2007) 337.
- [13] K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, Y. Medkour, Solid State Commun. 149 (2009) 619.
- [14] K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, S. Maabed, D. Maouche, Phys. Lett. A 373 (2009) 1777.
- [15] Y. Medkour, A. Roumili, M. Boudissa, D. Maouche, Solid State Commun. 149 (2008) 919.
- [16] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, Z. Kristallogr. 220 (2005) 567.
- [17] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 2717.
- [18] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [19] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D.J. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. 64 (1992) 1045.
- [20] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Snigh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46 (1992) 6671.
- [21] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [22] O. Eriksson, Electronic Structure Calculations of Phase Stability: Cohesive and Elastic Properties. Encyclopaedia of Materials: Science and Technology, Elsevier, Amsterdam, 2003, pp. 1–11.
- [23] B.V. Beznosikov, J. Struct. Chem. 44 (2003) 885.
- [24] J.F. Nye, Propriétés Physiques des Matériaux, Dunod, 1961.
- [25] V. Milman, M.C. Warren, J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) 241.
- [26] J. Wang, S. Yip, S.R. Phillpot, D. Wolf, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 4182.
- [27] S.F. Pugh, Philos. Mag. 45 (1954) 823.
- [28] P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, O. Eriksson, J. Appl. Phys. 84 (1998) 4891.
- [29] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid States Physics, Saunders College, Philadelphia, 1976.



First principles study of the structural, elastic, electronic and optical properties of CaSrTt (Tt=Si, Ge, Sn and Pb)

A. Saoudi^{a,*}, A. Hachemi^{a,**}, A. Ferhat-Hamida^d, Y. Medkour^b, M. Reffas^c, H. Hachemi^a, M. Maamache^a

^a Laboratory of Physics Quantic and Dynamic Systems, Department of physics, Faculty of Sciences, University of Setif, 19000 Setif, Algeria

^b Laboratoire d'Etudes des Surfaces et Interfaces des Matériaux Solides (LESIMS), Université de Sétif, Algérie

^c Laboratory for developing New Materials and their Characterization, department of Physics, Faculty of Science, University of Setif, 19000 Setif, Algeria

^d Department of electronic, Faculty of Sciences engineering, University of Setif, 19000 Setif, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 February 2012

Received in revised form

12 May 2012

Accepted 10 July 2012

by Paul Sibley

Available online 20 July 2012

Keywords:

A. Alkaline-earth metal-tetrelide systems

D. Elastic moduli

D. Band structure

D. Optical properties

ABSTRACT

We present an ab initio study of the structural, elastic, electronic and optical properties of CaSrTt (Tt=Si, Ge, Sn and Pb) compounds. To more-accurately describe the properties of these materials, the calculations were based on the DFT theory with the generalized gradient approximation (GGA). In particular, the calculated lattice constants are in good agreement with the experimental results, with a deviation less than 0.67%, 2.74% and 1.7% for *a*, *b* and *c*, respectively. For the equilibrium volume, the deviation does not exceed 4.7%. Single-crystal elastic stiffness (C_{ij}) values were calculated and the polycrystalline elastic moduli (*B* and *G*) were estimated utilizing Voigt, Reuss and Hill's approximations. The electronic band-structure calculations indicate that these compounds are semiconductors, in agreement with the literature data on their Ae_2Tt analogues. The dielectric function, refractive index, extinction coefficient, reflectivity spectrum and electron energy loss are calculated over a spectral range from 0 to 45 eV.

Unfortunately, there is no available previous study for comparison.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Polar intermetallic phases formed between the elements of groups 13 and 14 with one or more of the electropositive alkali or alkaline earth metals exhibit a rich variety of complex structures [1,2]. Our present studies involving the alkaline-earth metal-tetrelide systems ($Ae=Ca, Sr$ and $Tt=Si, Ge, Sn$ and Pb) focus on the structural, elastic and electronic properties. Note that the single elastic constants, C_{ij} , are only measured for single-crystal samples. This work studies new compounds that form a series of related structure types with similar features. The synthesis and crystal structure of these new intermetallic systems, which represent a promising class of electronic materials with a range of potential applications, was reported by Liu et al. [3]. These mixed alkaline-earth-metal compounds with the tetrel elements have received only limited exploration to date.

2. Calculation method

Our calculations were performed using the CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) code [4,5]. In this package,

the density functional theory and the Kohn–Sham approach were used to calculate the fundamental eigenvalues [6]. The interaction between valence electrons and core electrons was treated under the pseudopotential approximation and the plane-wave approach (PP-PW) [7]. The exchange-correlation energy was estimated by the Perdew–Wang functional (PW91) approach [8].

The integration over the Brillouin zone was performed on the special high-symmetry *k* points according to the Monkhorst–Pack scheme [9]. Careful tests on the plane wave energy cut off and the Brillouin zone sampling allowed us to set the energy cut-off at 350 eV. The Brillouin zone sampling was set to $4 \times 6 \times 4$ *k*-points. These values ensure sufficient convergence to achieve reliable results. To reduce the basis set of plane wave (PW) functions used to describe the real electronic functions, the ultra-soft pseudopotential (PP) approximation was introduced, where the nucleus and the core electrons were replaced by an effective potential [7].

The major advantages of this approach are the ease of computing forces and stresses, the good convergence control (with respect to all computational parameters employing the favorable scaling with the number of atoms in the system) and the ability to perform easier calculations by neglecting the core electrons.

The optical properties of solids are a major topic in basic research and for industrial applications. While the origin and nature of different optical excitation processes is of fundamental interest, such understanding is also important for opto-electronic

* Corresponding author.

** Corresponding author. Tel: 213 36 72 40 72.

E-mail addresses: sa_am19@yahoo.fr (A. Saoudi), akhachemi@yahoo.fr (A. Hachemi).

devices [10]. The optical properties can be extracted from the knowledge of the complex dielectric function, $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. The imaginary part of the dielectric function $\varepsilon_2(\omega)$ was calculated from the momentum matrix elements between the occupied and unoccupied wave functions under the selection rules. The real part of the dielectric function $\varepsilon_1(\omega)$ follows from the imaginary part and the Kramer–Kronig relationship. There are two contributions to $\varepsilon(\omega)$, namely, intraband and interband transitions. The contribution from intraband is important only for metals. The interband transitions can further be divided into direct and indirect transitions. Here, we disregard the indirect transitions, which involve scattering of phonons and are expected to provide a minor contribution to $\varepsilon(\omega)$ [11]. Optical constants such as the refractive index $n(\omega)$, the extinction coefficient $k(\omega)$, the optical reflectivity $R(\omega)$, the absorption coefficient $\alpha(\omega)$, and the energy-loss spectrum $L(\omega)$, can be computed from the values of $\varepsilon(\omega)$.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

The four compounds under study, CaSrTt (Tt=Si, Ge, Sn, and Pb), are well described as crystals in the inverse-PbCl₂-type structure, with space group *Pnma* (#62) [12] with three characteristic crystallographic sites occupied (distinct from the related Co₂Si-type [13]). The structure is illustrated in Fig. 1, where the Ca, Sr, and Tt atoms are distinguished as pink, green, and yellow spheres, respectively. The tetrel atoms are situated in tricapped trigonal prisms of ordered Sr and Ca atoms.

Our calculated results at 0 GPa for the lattice parameters, equilibrium volume and elastic constants are listed in Table 1. The deviation of the lattice parameters in our results from the experimental values do not exceed 0.7%, 1.4% and 2.8% for *a*, *b* and *c*, respectively. Our results are in good agreement with the results of

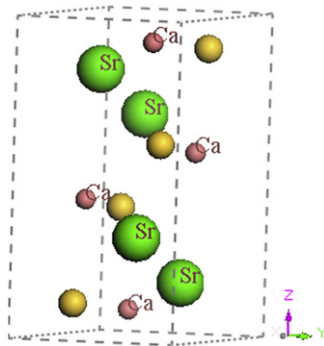


Fig. 1. (Color online) Primitive unit cell of CaSrTt (Tt=Si, Ge, Sn and Pb).

Table 1

Lattice parameters (Å), equilibrium volume (Å³) and single crystal elastic stiffness (GPa) of CaSrTt (Tt=Si, Ge, Sn and Pb).

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>V</i> ₀	<i>C</i> ₁₁	<i>C</i> ₂₂	<i>C</i> ₃₃	<i>C</i> ₄₄	<i>C</i> ₅₅	<i>C</i> ₆₆	<i>C</i> ₁₂	<i>C</i> ₁₃	<i>C</i> ₂₃
CaSrSi													
Our calc.	8.138	4.969	9.330	377.356	58.8	66.6	60.1	22.1	19.7	29.7	16.9	18.9	24.1
Ref. [1]	8.108	4.944	9.170	367.6									
CaSrGe													
Our calc.	8.154	4.980	9.356	380.021	57.2	64.7	58.2	21.8	18.9	29.1	16.1	18.0	22.7
Ref. [1]	8.124	4.949	9.184	369.3									
CaSrSn													
Our calc.	8.478	5.177	9.831	431.585	49.0	58.9	58.0	20.5	18.6	25.5	17.4	14.5	22.9
Ref. [1]	8.421	5.168	9.685	421.4									
CaSrPb													
Our calc.	8.563	5.260	10.020	451.393	43.7	53.0	48.2	21.1	15.9	22.9	14.5	12.1	17.8
Ref. [1]	8.509	5.189	9.740	430.1									

Corbett et al. [1–3]. The equilibrium volume of CaSrSi, CaSrGe, CaSrSn and CaSrPb are overestimated by 2.5%, 2.8%, 2.3% and 4.7%, respectively, compared to the values determined by Corbett et al. [1–3].

3.2. Elastic properties

The elastic constants of single crystals can be estimated from first principle calculations with reasonable accuracy [4]. Describing the elastic behavior of a crystal with orthorhombic symmetry required nine independent elastic-stiffness coefficients *C*₁₁, *C*₂₂, *C*₃₃, *C*₄₄, *C*₅₅, *C*₆₆, *C*₁₂, *C*₁₃ and *C*₂₃ [14]. After a geometry optimization, the elastic constants were determined from a linear fit of the calculated stress-strain function according to Hooke's law [14,15].

Our computed single-crystal elastic constants *C*_{*ij*} are summarized in Table 1. The unidirectional elastic constants, *C*₁₁, *C*₂₂ and *C*₃₃, provide an estimate of the rigidity along the principle crystallographic directions, *a*, *b* and *c*, respectively. For the four compounds, CaSrTt (Tt=Si, Ge, Sn, and Pb), the unidirectional elastic constants are significantly higher than the pure shear elastic modulus *C*₄₄. Note that *C*₂₂ is higher than *C*₃₃ and *C*₁₁. Unfortunately, to our knowledge, there is no available previous study for comparison. Once the elastic stiffness coefficients are determined, we would like to compare our results with the available experimental data for bulk modulus *B* and shear modulus *G*. These quantities are generally calculated directly from the *C*_{*ij*} [14–16].

Polycrystalline elastic constants are more desirable for technological characterization of materials; to obtain such quantities, the Voigt, Reuss and Hill approximations were used in the present calculations. The Voigt approximation determines the upper limit, and the Reuss approximation determines the lower limit; however, Hill's assumption takes the arithmetic average of the Voigt and Reuss approximations [16,17]. Our calculation results for polycrystalline samples of CaSrTt (Tt=Si, Ge, Sn, and Pb) are shown in Table 2; the bulk modulus values (*B*_{*V*}, *B*_{*R*} and *B*_{*H*}) and the shear modulus values (*G*_{*V*}, *G*_{*R*} and *G*_{*H*}) were determined according to Voigt, Reuss and Hill's approximations. The corresponding values for *B* and *G* according to these assumptions are listed in Table 2. We have also calculated the Young's modulus (*E*) and Poisson's ratio (*ν*), which are frequently measured for polycrystalline materials when investigating their hardness. These quantities are related to the bulk modulus, *B*, and the shear modulus, *G*, by the following equations [16]:

$$E = 9BG / (3B + G) \quad (1)$$

$$\nu = (3B - E) / (6B) \quad (2)$$

The bulk modulus, *B*, is related to the resistance of a body to a volume change [14].

Our calculations of the bulk modulus (B) show that CaSrSi has the highest bulk modulus (33.8 GPa) and CaSrPb has the lowest one (25.8 GPa). On the other hand, the shear modulus (G), which is related to the resistance to shape change, is lower than the corresponding bulk modulus.

The Young's modulus (E) and Poisson's ratio (ν) of CaSrSi, CaSrGe, CaSrSn and CaSrPb are given in Table 2. Table 3 shows the calculated values of the bulk modulus (B) and the elastic anisotropy factors of CaSrTt (Tt=Si, Ge, Sn and Pb) along the principal crystallographic directions. To our knowledge, there are no experimental data or theoretical results for the elasticity of CaSrTt compounds reported to date. We observed that the linear bulk modulus along the $[0\ 1\ 0]$ direction is most important. We note a strong elastic anisotropy along the $[0\ 0\ 1]$ direction for all the compounds under study.

3.3. Electronic and bonding properties

3.3.1. Energy band structure and densities of states (PDOS) and (TDOS)

To analyze the electronic structure and the chemical bonding, we present the energy band structures, the partial densities of

Table 2
Polycrystalline elastic constant (in GPa) of CaSrTt (Tt=Si, Ge, Sn and Pb).

	B_R	B_V	G_R	G_V	B_H	G_H	E	ν
CaSrSi	33.7	33.9	22.1	22.6	33.8	22.3	55.0	0.2288
CaSrGe	32.4	32.6	21.7	22.1	32.5	21.9	53.7	0.2246
CaSrSn	30.1	25.9	19.9	19.2	28.0	19.5	47.6	0.2167
CaSrPb	25.6	26.0	18.2	17.7	25.8	18.4	44.7	0.2112

Table 3
Linear bulk modulus along the principal crystallographic directions (GPa), and the elastic anisotropy factors of CaSrTt (Tt=Si, Ge, Sn and Pb).

	B_a	B_b	B_c	A_1	A_2	A_3
CaSrSi	87.3	115.6	104.4	1.090	1.003	1.296
CaSrGe	84.7	111.0	99.7	1.098	0.975	1.297
CaSrSn	62.8	98.5	76.8	1.246	0.969	1.511
CaSrPb	62.9	98.6	77.0	1.247	0.976	1.350

B_a and A_1 along $[1\ 0\ 0]$.
 B_b and A_2 along $[0\ 1\ 0]$.
 B_c and A_3 along $[0\ 0\ 1]$.

states (PDOS) and the total densities of states (TDOS) of CaSrTt (Tt=Si, Ge, Sn and Pb) in Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4, and Fig. 5, respectively. The Fermi level is set to 0 eV. The electronic band structure calculations suggest that the compounds are semiconductors, in agreement with the literature data for their $A_{22}Tt$ analogues [18]. The estimated band pseudogap for CaSrSi is approximately 0.331 eV along the G direction.

The total and partial densities of states (TDOS and PDOS) are plotted in the energy range from -8 to 5 eV. The valence band can be divided into two bands, separated with a gap of approximately 3 eV

1. The lowest band ranging from -7 to -5 eV is composed of the Tt-s and Ca-p states, with little contribution from the Tt-p and Ca-s states.
2. The highest band ranging from -3 eV and up to the Fermi level is dominated by hybridizing the Tt-p, Sr-p+s and Ca-s+p states.

The conduction band beyond the Fermi level is dominated by the Sr-p and Ca-p states, with little contribution from the Tt-p states. Moreover, the hybridized Tt-s and Ca-p states appear in a lower energy range. These results indicate a strong interaction between the Tt and Ca atoms. For Sr atoms, there is partial hybridization between its p and Tt-p states. The inter-atomic and partial hybridization of Sr atoms is not as strong as Tt-Ca. So, we can suggest that the strength of the Tt-Ca bonds is stronger than that of the Tt-Sr bonds.

Fig. 6 shows the charge-density contour in the $(0\ 4\ 1)$ plane for CaSrTt (Si, Ge, Sn and Pb). Charge density maps serve as a complementary tool for achieving a proper understanding of the electronic structure of the system being studied. The hybridization states are clearly observed by the covalent-ionic bonding between the Tt and Ca atom, and the ionic bonding between the Sr and Tt atoms.

3.3.2. Energy band gap

In Table 4, we can see that the energy band gap decreases from CaSrSi to CaSrPb. As Pb is a heavy metal, it is important to take into account the spin-orbit coupling in the calculation of the bands energy. The small band gap energy of CaSrPb may be due to the Pb, which make it a semi-metal.

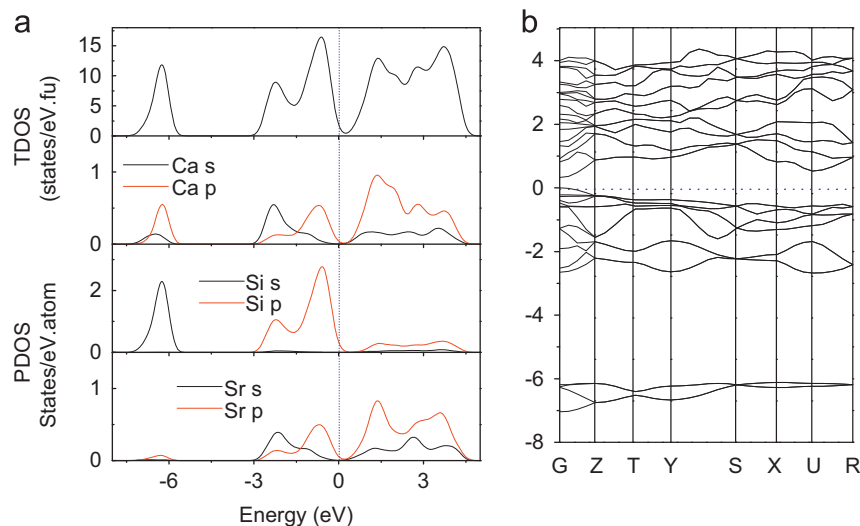


Fig. 2. (Color online) (a) Calculated total and partial densities of states (TDOS and PDOS) for CaSrSi. (b) Calculated band structure of CaSrSi.

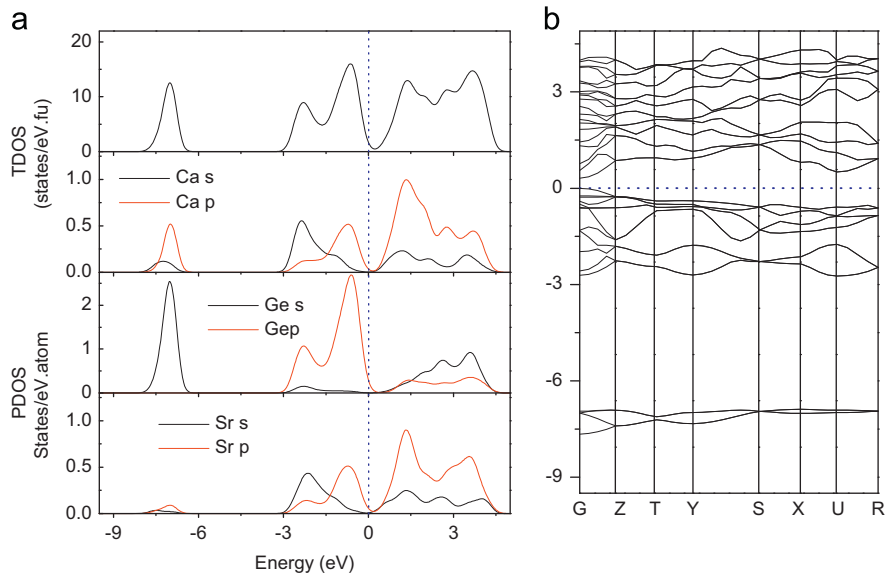


Fig. 3. (Color online) (a) Calculated total and partial densities of states (TDOS and PDOS) for CaSrGe. (b) Calculated band structure of CaSrGe.

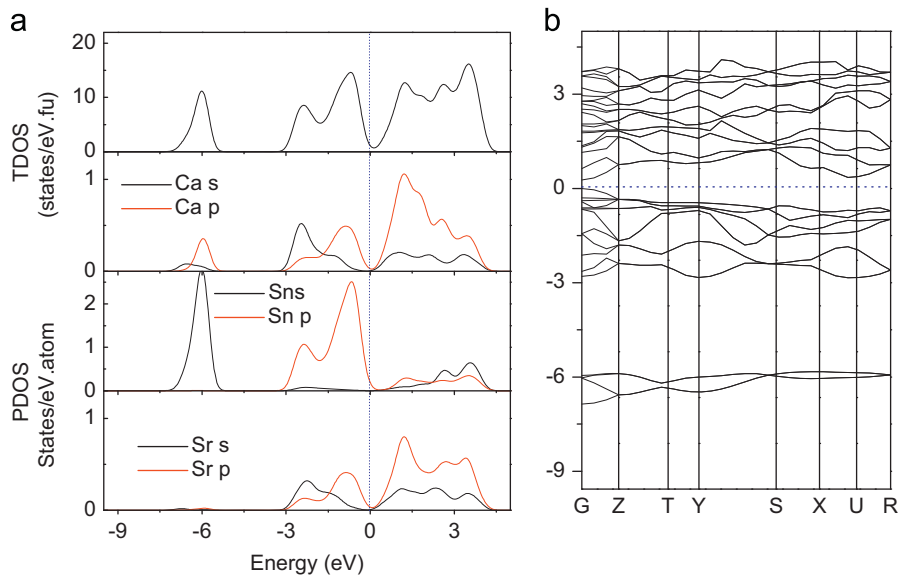


Fig. 4. (Color online) (a) Calculated total and partial densities of states (TDOS and PDOS) for CaSrSn. (b) Calculated band structure of CaSrSn.

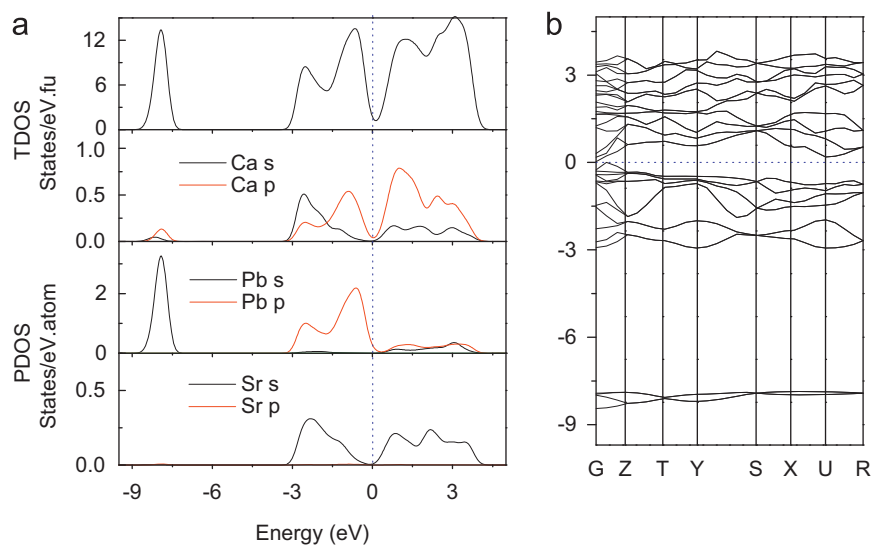


Fig. 5. (Color online) (a) Calculated total and partial densities of states (TDOS and PDOS) for CaSrPb. (b) Calculated band structure of CaSrPb.

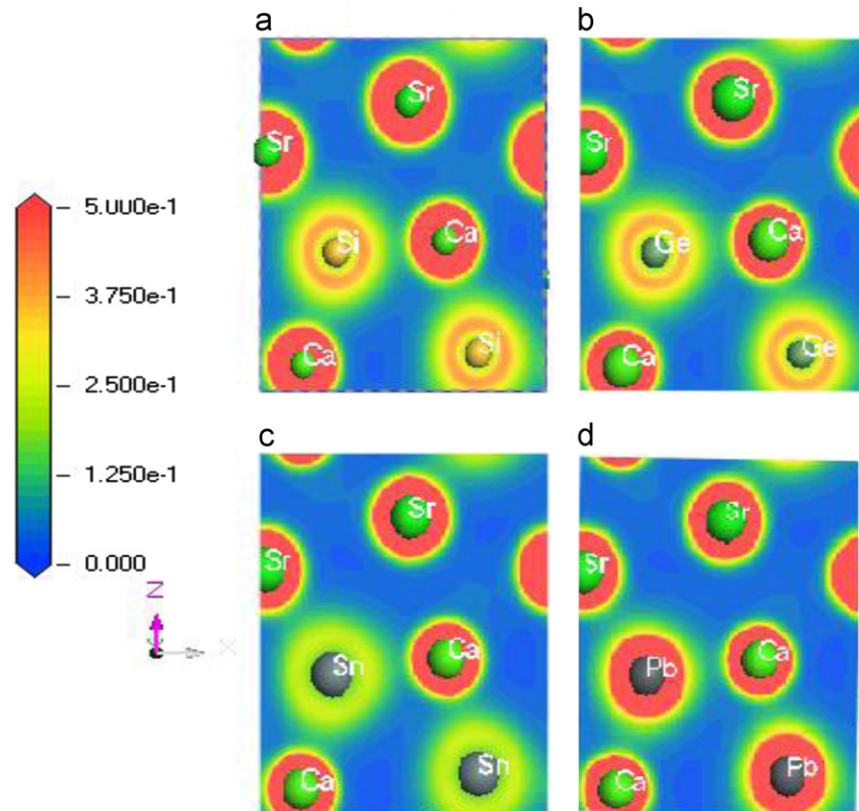


Fig. 6. (Color online) (a) Charge density distribution in the (0 4 1) plane for CaSrSi. (b) Charge density distribution in the (0 4 1) plane for CaSrGe. (c) Charge density distribution in the (0 4 1) plane for CaSrSn. (d) Charge density distribution in the (0 4 1) plane for CaSrPb.

Table 4

Summary of calculated pseudogap.

	Energy pseudogap (eV)
CaSrSi	0.331
CaSrGe	0.326
CaSrSn	0.252
CaSrPb	0.029

3.4. Optical properties

The calculated optical properties of CaSrSi at 0 GPa are presented in Figs. 7–10, for the energy range between 0 and 45 eV. To account for the features observed in the optical spectra, it is customary to consider transitions from occupied to unoccupied bands in the electronic energy band structure, especially at the high symmetry points in the Brillouin zone. Fig. 7 shows the real and imaginary parts of the dielectric function for CaSrSi. Based on the electronic structure, the imaginary part $\epsilon_2(\omega)$ is directly connected to the optical transitions in the band structure of CaSrSi. The curve of the imaginary part $\epsilon_2(\omega)$ exhibits five peaks in the range from 0 to 25 eV of energy. The imaginary part of the dielectric function $\epsilon_2(\omega)$ exhibits five important structures, labeled A_1 (1.66 eV), A_2 (3.45 eV), A_3 (18.95 eV), A_4 (20.98 eV) and A_5 (23.5 eV), as shown in Fig. 7. The first peak (A_1) in the region of 1.66 eV originates primarily from the transition between the superior extreme of the valence electrons (Si-p states) to the first conduction band (Ca-p states) along the ($G-G$) direction; this is due to the fundamental gap of energy (direct gap). Peaks A_2 and A_3 are equivalent to the transitions from the Ca-s+p, Si-p and Sr-

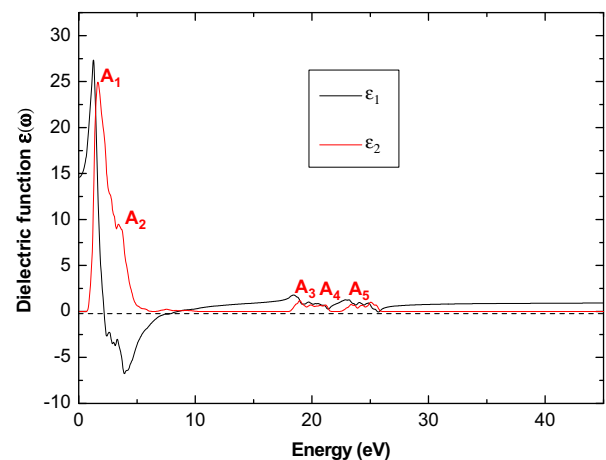


Fig. 7. (Color online) Real part $\epsilon_1(\omega)$ and imaginary part $\epsilon_2(\omega)$ of the dielectric function for CaSrSi.

s+p valence bands to the Ca-p, Si-p and Sr-s+p conduction bands. Note that a peak in $\epsilon_2(\omega)$ does not correspond to a single interband transition because many direct or indirect transitions may be found in the band structure with an energy corresponding to the same peak [19,20]. Peaks A_4 and A_5 are attributed to the transitions of the deep electron excitations from Sr-p to Ca-p to the conduction bands.

The static dielectric constant $\epsilon_1(0)$, calculated at the equilibrium lattice constant, is approximately 14.7.

The calculated linear absorption spectrum $\alpha(\omega)$ is displayed in Fig. 8. The absorption edge starts from approximately 0.33 eV,

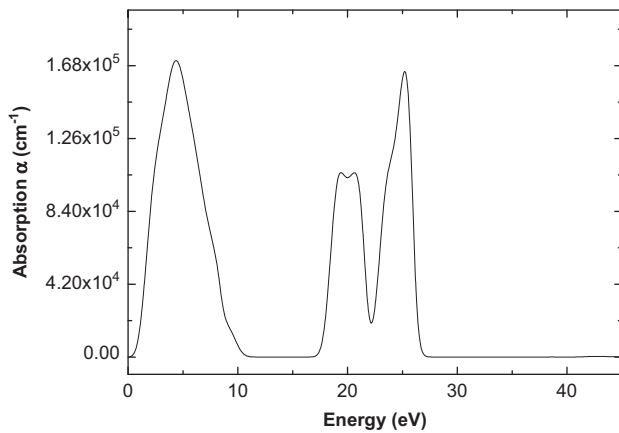


Fig. 8. Energy dependence of the absorption.

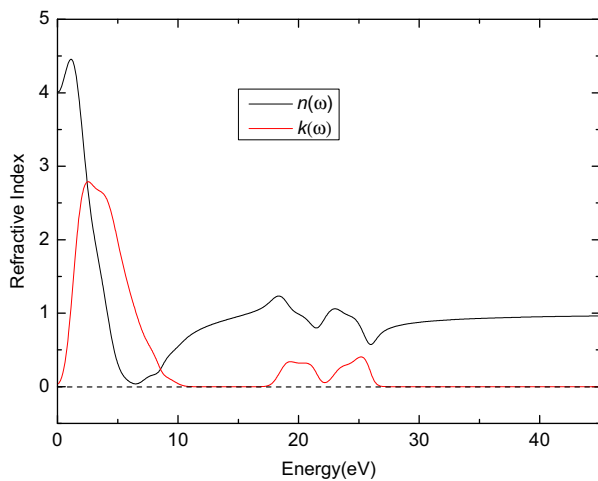


Fig. 9. (Color online) Refractive index $n(\omega)$ and extinction coefficient $k(\omega)$ for CaSrSi.

corresponding to the energy gap $G^{\text{Valence}}-G^{\text{Conduction}}$. This originates from a transition from the Si-p electron states located at the top of the valence bands to the empty Ca-p electron states dominating the bottom of the conduction bands.

The refractive index and the extinction coefficient are displayed in Fig. 9. The static refractive index $n(0)$ is determined to have the value 4. The refractive index increases with energy in the transparency region, reaching a peak in the ultraviolet at approximately 1.18 eV; it then decreases to a minimum level at 0.043 eV. The local maxima of the extinction coefficient $k(\omega)$ correspond to the zeros of $\varepsilon_1(\omega)$. The origin of the features in the imaginary part of the dielectric function also explains the features in the refractive index.

The electron-energy loss function $L(\omega)$ is an important factor describing the energy loss of a fast electron traversing in a material. The peaks in the $L(\omega)$ spectra represent are associated with the plasma resonance (a collective oscillation of the valence electrons), and the corresponding frequency is the so-called plasma frequency ω_p [21]. The peaks of $L(\omega)$ correspond to the trailing edges in the reflection spectra; for instance, the prominent peaks of $L(\omega)$ (Fig. 10(a)) are situated at energies corresponding the abrupt reductions of $R(\omega)$ (Fig. 10(b)). The calculated reflectivity has a maximum value of approximately 93% at approximately 6.42 eV.

The energy-loss spectrum main peak generally corresponds to the bulk plasma frequency, ω_p , which occurs where $\varepsilon_1(\omega) < 1$ and $\varepsilon_2(\omega)$ reaches the zero point, as indicated in Fig. 7. In addition, the principal peak at approximately 8.9 eV corresponds to a rapid reduction of the reflectance.

4. Conclusions

In summary, we have investigated the structural parameters, mechanical properties and electronic structure of CaSrTi using a first-principles method.

- The calculated equilibrium lattice parameters are in good agreement with the available results of Corbett et al. [1–3].
- The elastic constants, shear modulus and Young's moduli of CaSaTi were calculated.

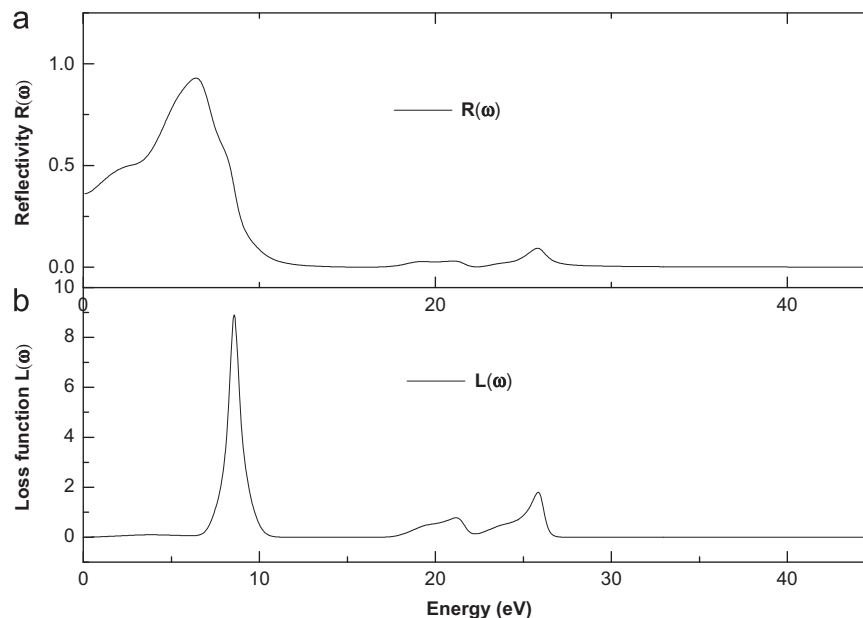


Fig. 10. (a) Electron-energy loss spectrum $L(\omega)$ for CaSrSi. (b) Optical reflectivity spectrum $R(\omega)$ for CaSrSi.

- The electronic structures of CaSrTt reveal that its bonding is a combination of covalent and ionic nature.
- These results indicate the strong interaction between the Tt and Ca atoms. The bulk modulus decreases from 33.8 GPa for CaSrSi to 25.8 GPa for CaSrPb.
- The energy band pseudogap calculations suggest that these compounds are semiconductors, in agreement with the literature data on their Ae_2Tt analogues.
- The dielectric function, refractive index, extinction coefficient, reflectivity spectrum and electron energy loss spectrum for each compound are calculated between 0 and 45 eV. Unfortunately, to the best of our knowledge, there is no available previous study for comparison.

References

- [1] J.D. Corbett, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 670.
- [2] J.D. Corbett, *Chemistry Structure and Bonding of Zintl Phases and Ions*, in: S.M. Kauzlarich (Ed.), VCH Publishers, New York, 1996.
- [3] S. Liu, D. John, J. Corbett, *Solid State Chem.* 179 (2006) 830–835.
- [4] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, *Z. Kristallogr.* 220 (2005) 567.
- [5] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, *J. Phys. Condens. Matter.* 14 (2002) 2717.
- [6] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [7] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D.J. Joannopoulos, *Rev. Modern Phys.* 64 (1992) 1045.
- [8] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Snigh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [9] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [10] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 1.
- [11] N.V. Smith, *Phys. Rev. B* 3 (1971) 1862.
- [12] K. Sahl, *Beitr. Mineral. Petrogr.* 9 (1963) 111.
- [13] S. Geller, *Acta Crystallogr.* 8 (1955) 83.
- [14] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and their Measurement*, Mc Graw-Hill, New York, 1973.
- [15] J.F. Nye, *Propriétés Physique des Matériaux*, Dunod, 1961.
- [16] M.J. Mehl, B.M. Barry, D.A. Papaconstantopoulos, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischer (Eds.), *Intermetallic Compounds: Principle and Practice*, Volume I, Principals, John Wiley and Sons, London, 1995, pp. 195–210, Chapter 9.
- [17] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London A* 65 (1952) 349.
- [18] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*.
- [19] M.Q. Cai, Z. Yin, M.S. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 14.
- [20] C. Li, B.R. Wang, H. Wang, X. Lu, *Comput. Mater. Sci.* 42 (2008) 614.
- [21] M. Reffas, A. Bouhemadou, R. Khenata, T. Ouahrani, S. Bin-Omran, *Physica B* 405 (2010) 4079–4085.

Elasticity of the B2 phase and the effect of the B1–B2 phase transition on the elasticity of MgO

A. Hachemi^{a*}, A. Saoudi^a, L. Louail^a, D. Maouche^a and A. Bouguerra^b

^aFaculty of Sciences, Department of Physics, University of Sétif, Sétif, Algeria;

^bFaculty of Sciences, Department of Earth and Universe Science, University of Sétif, Sétif, Algeria

(Received 4 June 2008; final version received 7 August 2008)

A study of the high-pressure anisotropy of MgO was conducted using first-principles calculations based on density functional theory within the generalized gradient approximations. The pressure dependence of the elastic stiffness coefficients and the anisotropy parameters, in both B1 and B2 phases, shows that for high-hydrostatic compression the easiest deformation is the shear along (100) plane and the the material's response to deformation and to shearing strains is quite the same. According to the calculations of the velocities of propagation of elastic waves, we deduced that MgO develop an elastic anisotropy, especially, in the B1 phase. We present the B2 phase elastic properties which are not already studied under high pressure.

Keywords: high pressure; elasticity; elastic anisotropy; phase transition

1. Introduction

Magnesium oxide (MgO) is extensively studied by the mineral physics community for two main reasons:

- (i) That it is a substance used as a pressure calibrant in high-pressure experiments;
- (ii) Because it is a constituent of the lower mantle.

Both experimental studies and first-principles calculations have been extensively exploring elastic properties and geophysical implications, but most of these studies were done in the B1 phase [1–19]. All these studies show that MgO is thermodynamically stable in the B1 (NaCl-type) phase and tends to undergo a phase transition to the B2 (CsCl-type) phase with increasing pressure. Several elastic and structural properties in the B1 phase were extensively studied with previous calculations and experimental studies. A few studies were carried out on the MgO bulk modulus in the B2 phase by Baltache et al. [14]; Causa et al. [15]; Jaffé [16] and Guo et al. [18]. The elastic properties in this phase are not really studied at very high pressure (400–700 GPa). Moreover, we use their results for comparison.

*Corresponding author. Email: akhachemi@yahoo.fr

In this article, we present the result of elastic and anisotropic deformation properties for both B1 and B2 phases from first-principle calculations. We have calculated the elastic stiffness coefficient in a pressure range 0–700 GPa at 0 K. The elastic wave's propagation was studied and anisotropic velocity of compressional (P) and shear (S) waves were calculated. Finally, we predicted wave velocity anisotropy.

2. Method

Our calculations are based on the first-principles density functional theory [20], using the Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP) [21]. Coulomb potential energy caused by electron–ion interaction is described using ultrasoft scheme [22]. The first-principle calculations are performed by employing pseudo-potential plane-waves (PP-PW) approach [23].

The cut-off energy for the plane wave expansion is 550 eV. The Brillouin zone sampling was carried out using the $10 \times 10 \times 10$ set of Monkhorst–Pack mesh [24] division of the reciprocal unit cell. Atomic positions are relaxed and optimized with a density mixing scheme using the conjugate-gradient (CG) method for eigenvalues minimisation.

First-principles electronic structure calculations allow an accurate evaluation of the total energy of a system as a function of the atomic positions [25,26] and it may be performed with sufficient accuracy to resolve energy differences as small as a few milli electron volt per atom, which is the scale required to distinguish the relative stabilities of certain phases. The self-consistent calculations are considered to be converged when the total energy of the system is stable within 10^{-6} eV atom⁻¹.

Magnesium 3s and Oxygen 2p electrons were treated explicitly as valence electrons. Pseudo-atomic calculations were performed for both O: $1s^2 2s^2 2p^4$ and Mg: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ [21].

3. Results

3.1. Elasticity analysis

The MgO phase transformation from the B1 phase (NaCl-type structure) to B2 phase (CsCl-type structure) occurs at high pressure when the solid becomes unstable under thermodynamic conditions.

Using calculations, we have analyzed the phase stability of the rock-salt (B1) and caesium chloride (B2) structures of MgO. The obtained value of the phase transition pressure is 400 GPa as shown in Figure 1. Our calculated transition pressure is consistent with the predicted values: (397 GPa) of Liu et al. [19] using wave pseudopotential within the generalized gradient approximation, (451 GPa) of Karki et al. [4] using the local density approximation and those calculated by Isaak et al. [2] (486 GPa) using an *ab initio* potential-induced-breathing (PIB). Oganov and Dorogokupets [13] also found 509 and 489 GPa using PAW calculations. Our calculated transition pressure tends to underestimate both the values of Mehl and Cohen [27] (510 GPa) using linearized augmented plane-wave and those calculated by Zhang and Bukowinski [28] (580 GPa) using modified PIB models. Our calculated value is much smaller than the previous first-principles pseudopotential value of Chang and Cohen [29] (1050 GPa). However, we found an overestimation of values of Cohen and Gordon [30], Causa et al. [15] and Bukowinski [31]. We think that all these deviations are due to the different calculation method.

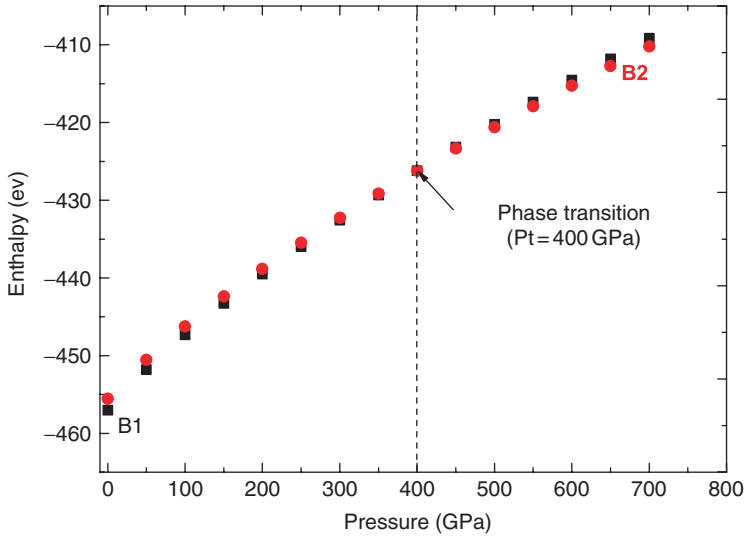


Figure 1. The enthalpy as a function of the hydrostatic pressure in both B1 and B2 phases of MgO.

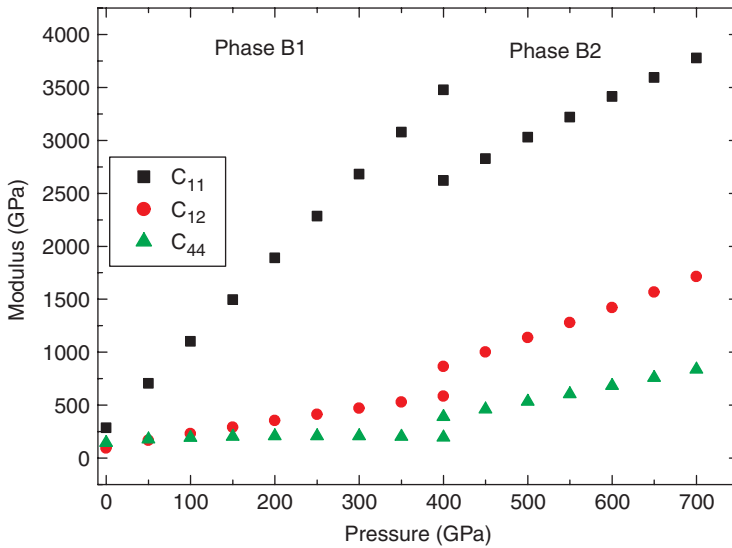


Figure 2. The elastic stiffness coefficients as a function of the pressure in both B1 and B2 phases of MgO.

It has been found that C_{11} varies substantially under pressure when compared with the variations in C_{12} and C_{44} . The elastic constant C_{11} represents elasticity in length. A longitudinal strain produces a change in C_{11} . The elastic constants C_{12} and C_{44} are related to the elasticity in shape, which is a shear constant. A transverse strain causes a change in shape without a change in volume. Therefore, C_{12} and C_{44} are less sensitive to pressure as compared with C_{11} . The relation of pressure to elastic stiffness has been plotted in Figure 2.

We see a quasi-linearity of different coefficients: C_{11} , C_{12} and C_{44} as a function of the pressure in both B1 and B2 phases.

The coefficient C_{11} sharply increases with pressure while C_{12} and C_{44} vary more in phase B2 than in phase B1 with pressure.

We show a leap at 400 GPa, in different elastic stiffness coefficients, due to phase transition.

The material is elastically stable in the two phases because the stability conditions are satisfied: $C_{11} > 0$, $C_{11} > C_{12}$ and $C_{44} > 0$ [32].

This first-order structural phase transition from the NaCl-type (B1) to the CsCl-type (B2) structure occurs at high pressures. When the B1–B2 transition occurs at around 400 GPa, the lattice parameter $a = 4.2 \text{ \AA}$, suddenly increases and the structure becomes CsCl-type. This Mg–O distance (4.2 Å) in the NaCl-type structure is at zero pressure. The Mg–Mg distance in MgO abruptly decreases if the B1–B2 transition occurs. The B1–B2 phase transition mechanism may be due to the shear instability in MgO [32].

At all pressure in both B1 and B2 phases, the three axes [100], [010] and [001] are the least compressible because $C_{11} > C_{44}$ and $C_{11} > C_{12}$ ($C_{11} = C_{22} = C_{33}$). This deformation along these axes is easiest in B2 phase than in B1 phase. Above 50 GPa, C_{44} becomes smaller than C_{12} and since $C_{11} > C_{12} > C_{44}$ indicating that the shear along (100) plane is the easiest. This shear deformation is observed in B1 phase more than in B2 phase.

At zero and pressures up to 150 GPa, our results are in agreement with previous studies in phase B1 [4,9,10,13,14,18,19,33]. In B2 phase, contrary to results of Baltache et al. [14], our C_{ij} values are positive and satisfy the Cauchy criteria which indicate that MgO could be stable in this phase.

The elastic properties of material are described by two other elastic stiffness coefficients that characterize the material: the bulk (B) and the shear (G) modulus.

The first coefficient describes the material's response to uniform pressure and the second coefficient describes the material's response to shearing strains.

In our case, B values were given by CASTEP calculation and it can be defined by the equation

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3},$$

while G is calculated using equation [4]:

$$G = \frac{G_V + G_R}{2},$$

where the effective Voigt shear G_V and Reuss shear modulus G_R are

$$G_V = C_{44} + 2 \left(\frac{5}{C_s - C_{44}} + \frac{18(B + 2C_{44})}{5C_{44}(3B + 4C_{44})} \right), \quad C_s = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}$$

and $G_R = C_s + 3 \left(\frac{5}{C_{44} - C_s} + \frac{12(B + 2C_s)}{5C_s(3B + 4C_s)} \right).$

The dependence of the bulk modulus and the shear modulus for MgO under pressure is shown in Figure 3. We can see that the bulk modulus and the shear modulus of MgO increase linearly with pressure.

We show in both the curves a leap at a pressure of 400 GPa. The bulk modulus behaviour is very similar in both B1 and B2 phases. Contrary, the B2 phase has relatively a shear modulus G larger than B1; this large G is caused by the large C_{44} .

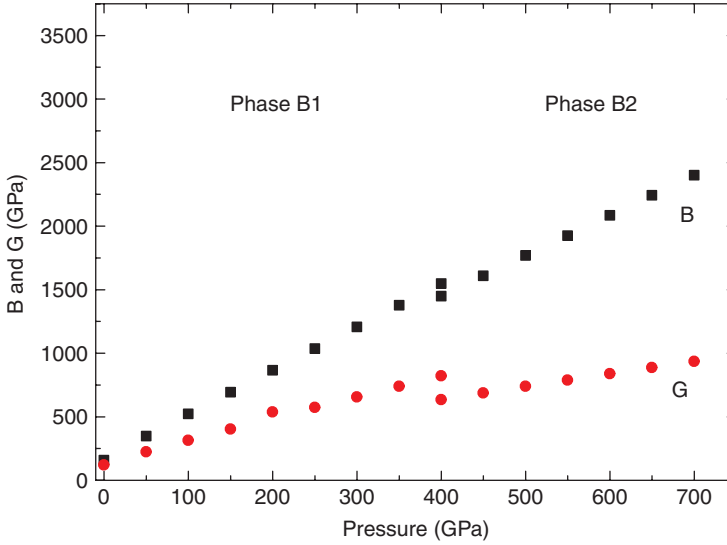


Figure 3. The bulk and the shear modulus as a function of the pressure in both B1 and B2 phases of MgO.

In phase B1, and up to 150 GPa, our bulk and shear modulus values are in good agreement with previous calculations [4,10,18,19,34] and present a small deviation with others methods [2,27,29].

For the B2 phase, at zero pressure our bulk calculated values underestimated those of Baltache et al. [14] (163 GPa), Causa et al. [15] (193 GPa) and Jaffé [16] (169 and 152 GPa).

We think that is due to different calculation methods. Unfortunately, the experimental value under very high pressure is not available for comparison.

In conclusion, we have the same type of deformation in both B1 and B2 phases. The response of materials to compression and shear is quite the same with a small change of 15% of the resistance to uniaxial deformation and of 10% to shear as shown in Figure 2.

3.2. Elastic anisotropy

The study of the dependence elastic anisotropy on pressure is important to understand the geophysical mechanisms. The solution of the Christoffel's equation [4,35] gives the elastic wave velocities: the compressional (V_p) and shear (V_s) which are given by the relations:

$$V_p = \sqrt{\frac{B + (4/3)G}{\rho}} \quad \text{and} \quad V_s = \sqrt{\frac{G}{\rho}},$$

where ρ is the MgO density.

In Figure 4 we showed the variation of both V_p and V_s versus pressure. In B1 phase, we plot experimental values obtained by Dziewonski and Anderson [36] using the PREM DATA and by Karki et al. [4] calculated values for comparison. At low pressure, up to 150 GPa, our values present very good agreement with experimental and calculated values. The little deviation between the calculated and experimental values may be due to the presence in the lower mantle of some Fe atoms in the magnesiowustite (Mg, Fe)O which

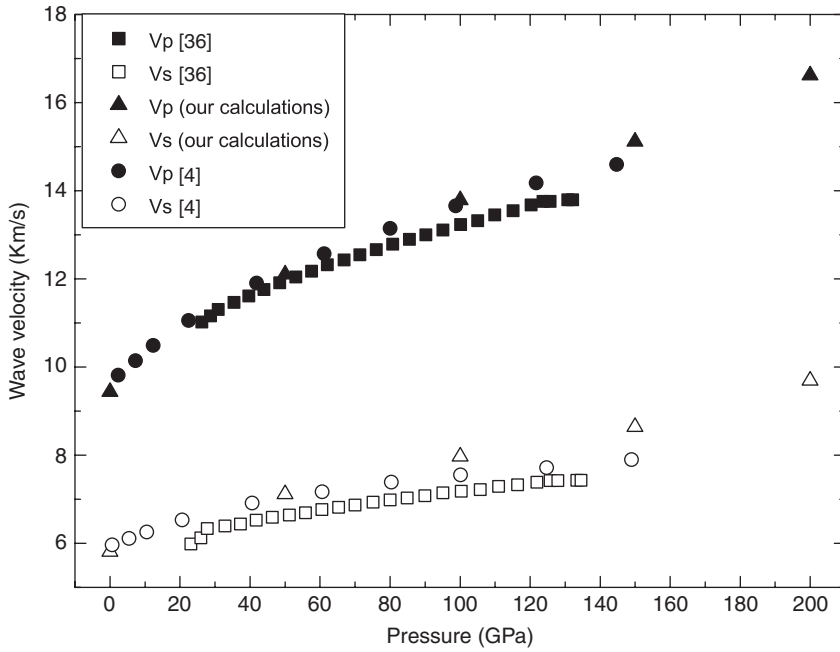


Figure 4. The V_p and V_s velocities as a function of the pressure in the B1 phase of MgO.

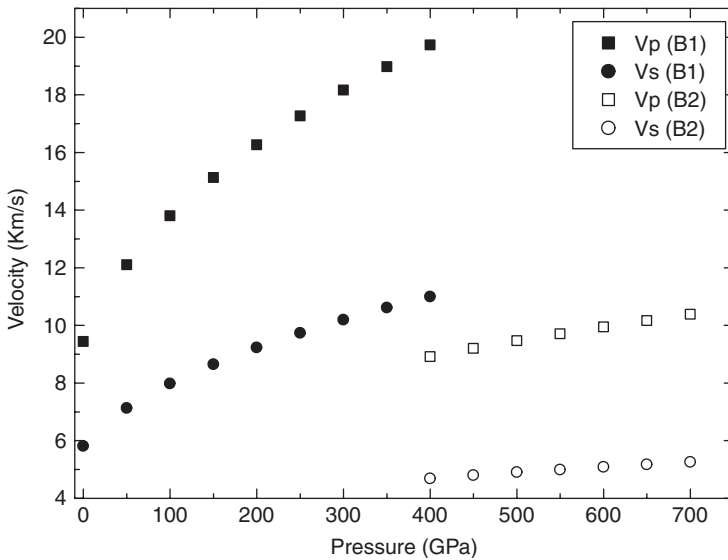


Figure 5. The V_p and V_s velocities as a function of the pressure in both B1 and B2 phases of MgO.

affects the experience and the interactions in this material. This effect does not exist in the calculation case as explained by Karki et al. [4] and Oganov et al. [37].

An important leap is observed in both V_p and V_s curves as function of pressure at the phase transition as shown in Figure 5, due to the important change in the density values of

Table 1. Pressure dependence of the longitudinal and two shear-wave velocities (km s^{-1}) in three directions from 0 to 700 GPa.

P (GPa)	ρ (g cm^{-3})	[100]		[110]			[111]	
		V_p (km s^{-1})	V_{s_1, s_2} (km s^{-1})	V_p (km s^{-1})	V_{s_1} (km s^{-1})	V_{s_2} (km s^{-1})	V_p (km s^{-1})	V_{s_1, s_2} (km s^{-1})
0	3.57	8.95	6.36	9.68	6.37	5.20	9.90	5.61
50	4.39	12.67	6.34	11.81	6.34	7.83	11.51	7.36
100	4.93	14.94	6.24	13.20	6.25	9.40	12.55	8.47
150	5.36	16.68	6.12	14.29	6.13	10.59	13.38	9.33
200	5.72	18.16	6.01	15.24	6.02	11.58	14.12	10.07
250	6.03	19.45	5.87	16.07	5.88	12.45	14.75	10.71
300	6.31	20.60	5.71	16.80	5.71	13.23	15.32	11.29
350	6.56	21.65	5.55	18.99	6.03	15.14	15.84	11.82
400	6.78	22.62	5.37	18.12	5.37	14.60	16.32	12.31
400	28.86	9.52	3.66	10.62	4.53	6.82	8.25	4.97
450	29.81	9.73	3.92	8.92	3.92	5.53	8.63	5.05
500	30.71	9.93	4.16	9.21	4.12	5.54	8.98	5.12
550	31.55	10.10	4.37	9.51	4.37	5.54	9.30	5.18
600	32.35	10.27	4.59	9.78	4.59	5.54	9.62	5.24
650	33.11	10.41	4.78	10.04	4.78	5.53	9.91	5.29
700	33.38	10.56	4.97	10.29	4.97	5.52	10.19	5.34

MgO as reported in Table 1. In both phases B1 and B2, the compression wave (P) is fastest than the shear wave (S). In phase B2, P is slower than in phase B1 because the shear modulus decreases in this phase.

We studied the directional dependence of velocities, elastic anisotropy, as function of pressure. In cubic crystals, the elastic anisotropy factor is given by the relation

$$A = \frac{2C_{44} + C_{12}}{C_{11}} - 1.$$

Figure 6 shows the pressure dependence of the elastic anisotropic parameter A in both phases, which is the ratio of two shear moduli C_{44} and $(C_{11} - C_{12})/2$, and which becomes unity for isotropic elasticity. It is known that even the cubic crystal, which is isotropic in structure, has elastic anisotropy as a result of a fourth-rank tensor property of elasticity. From Figure 6, we can see that the B1 phase MgO exhibits low elastic anisotropy at zero pressure and the degree of the anisotropy increases with pressure.

At low pressure the anisotropy factor decreases sharply with pressure and becomes negative at 20 GPa, then decreases more slowly. This result is in agreement with previous studies [4,5,10,13].

In phase B2, contrary to phase B1, A increases with increasing pressure, maybe it is due to the large deviation of C_{44} and C_{12} in this phase. For comparison, in Figure 7, we presented our results with those calculated by Karki et al. [4] and experimental values of Jackson and Niesler [33], in phase B1.

The anisotropy increases when pressure increases, indicates that the anisotropy is more obvious under pressure.

To study the velocities dependence on directions, we solved the Christoffel's equation $(C_{ijkl}n_jn_k - \rho V^2 \cdot \delta_{il})U_l = 0$.

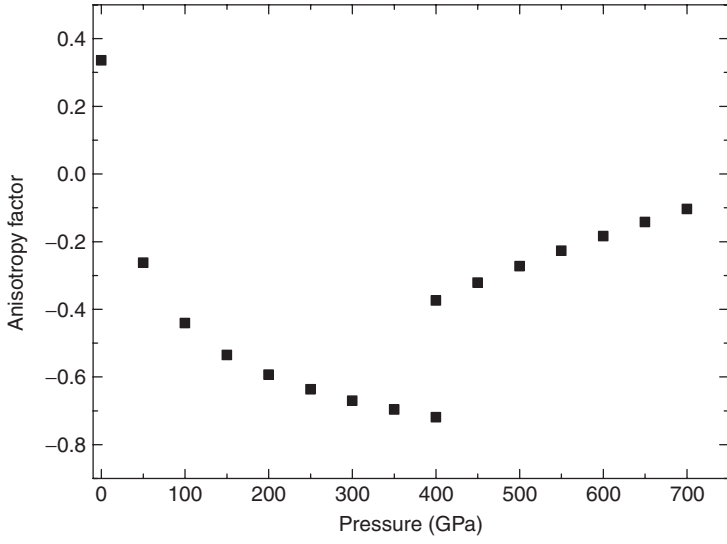


Figure 6. The anisotropy factor as a function of the pressure in both B1 and B2 phases of MgO.

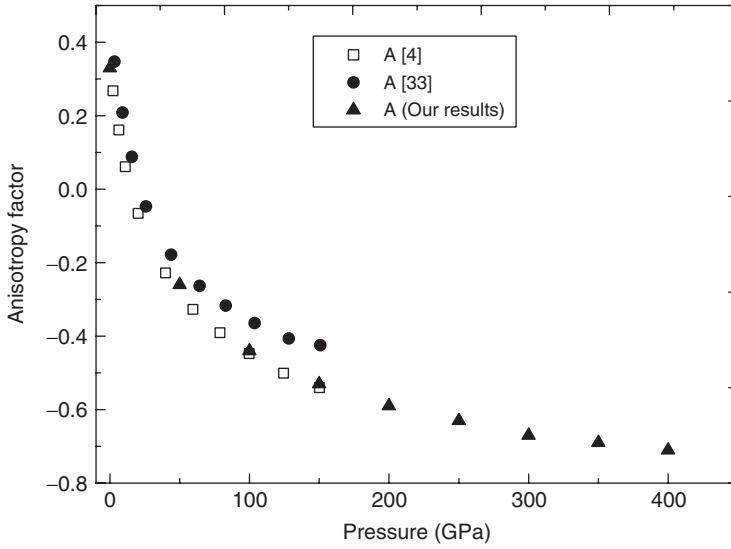


Figure 7. The anisotropy factor as a function of the pressure in the B1 phase of MgO.

For cubic crystals, we obtained the following determinant:

$$\begin{vmatrix} C_{1ij1} \cdot n_i \cdot n_j - \rho V^2 & C_{1ij2} \cdot n_i \cdot n_j & C_{1ij3} \cdot n_i \cdot n_j \\ C_{2ij1} \cdot n_i \cdot n_j & C_{2ij2} \cdot n_i \cdot n_j - \rho V^2 & C_{2ij3} \cdot n_i \cdot n_j \\ C_{3ij1} \cdot n_i \cdot n_j & C_{3ij2} \cdot n_i \cdot n_j & C_{3ij3} \cdot n_i \cdot n_j - \rho V^2 \end{vmatrix} = 0,$$

where \vec{n} is wave propagation direction, ρ the density of material, U the wave polarisation and V the wave velocity. Solving the determinant gave three solutions: V_p , V_{s_1} and V_{s_2} .

$$\text{Along the direction [100]: } V_p = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \quad \text{and} \quad V_{s_{1,2}} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}.$$

$$\text{Along the direction [110]: } V_p = \sqrt{\frac{C_{11} + C_{12} + 2.C_{44}}{2.\rho}}$$

$$V_{s_1} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \quad \text{and} \quad V_{s_2} = \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12}}{2\rho}}.$$

$$\text{Along the direction [111]: } V_p = \sqrt{\frac{C_{11} + 2.C_{12} + 4.C_{44}}{3.\rho}}$$

$$\text{and } V_{s_{1,2}} = \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12} + C_{44}}{3.\rho}}.$$

According to our C_{ij} calculated values, at zero pressure the fastest wave is the P one along [111] and the slowest are both the S_2 one along [110] and the S_1 one along [100]. At high pressure, in both B1 and B2 phases, as C_{11} increases very sharply, the P wave is the fastest along [100] and, as C_{44} has the smallest values, the S_1 wave is the slowest along [110]. This result is in good agreement with those of Karki et al. [4] and Oganov and Dorogokupets [13].

In Table 1, we summarize the pressure dependence of the longitudinal and the shear wave velocities, on pressure, in three directions [100], [110] and [111].

We note an elastic anisotropy in phase B1. This anisotropy is much less pronounced in the B2 phase as we see in the table.

4. Conclusion

For MgO, the three axes [100], [010] and [001] are the least compressible and the shear along (100) plane is the easiest deformation in both B1 and B2 phases. Our calculated elastic stiffness coefficients are in good agreement at low pressures with previous studies. We found anisotropy in the wave propagation in both B1 and B2 phases. We can deduce that MgO develop an elastic anisotropy, especially, in B1 phase. In summary, we can conclude that we have the same type of deformation in both B1 and B2 phases with a small change of the resistance to deformation longitudinal and to the shear.

It should be pointed out that the significance of this work is not only in calculating the high-pressure elastic parameters in both B1 and B2 phases, but also in predicting the elastic behaviour of B2 phase under very high pressure and to see the effect of the phase transition on the elasticity of MgO.

References

- [1] M.J. Mehl, J. Hemley, and L.L. Boyer, *Potential-induced breathing model for the elastic moduli and high-pressure behavior of the cubic alkaline-earth oxides*, Phys. Rev. B. 33 (1986), pp. 8685–8696.

- [2] D.G. Isaak, R.E. Cohen, and M.E. Mehl, *Calculated elastic and thermal properties of MgO at high pressures and temperatures*, J. Geophys. Res. 95 (1990), pp. 7055–7067.
- [3] A. Yoneda, *Pressure derivatives of elastic constants of single crystal MgO and MgAl₂O₄*, J. Phys. Earth. 38 (1990), pp. 19–55.
- [4] B.B. Karki, L. Stixrude, S.J. Clark, M.C. Warren, G.J. Ackland, and J. Crain, *Structure and elasticity of MgO at high pressure*, American Mineralogist 82 (1997), pp. 51–60.
- [5] B.B. Karki, R.M. Wentzcovitch, S. de Gironcoli, and S. Baroni, *First-Principles Determination of Elastic Anisotropy and Wave Velocities of MgO at Lower Mantle Conditions*, Science 286 (1990), pp. 1705–1707.
- [6] G. Chen, R.C. Lieberman, and D.J. Weidner, *Elasticity of Single-Crystal MgO to 8 Gigapascals and 1600 Kelvin*, Science 280 (1998), pp. 1913–1916.
- [7] H.J. Reichmann, R.J. Angel, H. Spetzler, and W.A. Bassett., *Ultrasonic interferometry and X-ray measurements on MgO in new diamond anvil cell*, American Mineralogist 83 (1998), pp. 1357–1360.
- [8] L. Stixrude, *Elasticity of mantle phases at high pressure and temperature*, in *Earth's Deep Interior: in Mineral Physics and Tomography From the Atomic to the Global Scale*, S.I. Karato, A. Forte, R. Liebermann, G. Masters and L. Stixrude, eds., AGU, Washington, D.C, 2000, pp. 201–213.
- [9] S.V. Sinogeikin and J.D. Bass, *Single crystal elasticity of pyrope and MgO to 20 GPa by brillouin spectroscopy scattering in the diamond cell*, Phys. Earth Planet. Inter. 120 (2000), pp. 43–62.
- [10] C.S. Zha, H.K. Mao, and R.J. Hemley, *Elasticity of MgO and a primary pressure scale to 55GPa*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 97 (2000), pp. 13.494–13.499.
- [11] S. Speziale, C.S. Zha, T.S. Duffy, R.J. Hemley, and H.K. Mao, *Quasi-hydrostatic compression of magnesium oxide to 52 GPa: Implications for the pressure-volume-temperature equation of state*, J. Geophys. Res. 106 (2001), pp. 515–528.
- [12] S. Merkel, H.R. Wenk, J. Shen, G. Shen, P. Gillet, H.K. Mao, and R.J. Hemley, *Deformation of polycrystalline MgO at pressures of the lower mantle*, J. Geophys. Res. 107 (2002), pp. 2271–2288.
- [13] A.R. Oganov and P.I. Dorogokupets, *All-electron and pseudopotential study of MgO: Equation of state, anharmonicity, and stability*, Physical Review B 67 (2003), p. 224110.
- [14] H. Baltache, R. Khenata, M. Sahnoune, M. Driss, B. Abbar, and B. Bouhafs, *Full potential calculation of structural, electronic and elastic properties of alkaline earth oxides MgO, CaO and SrO*, Physica B 344 (2004), pp. 334–342.
- [15] M. Causà, R. Dovesi, C. Pisani, and C. Roetti, *Electronic structure and stability of different crystal phases of magnesium oxide*, Phys. Rev. B 33 (1986), pp. 1308–1316.
- [16] J.E. Jaffe, J.A. Snyder, Z. Lin, and A.C. Hess, *LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO*, Phys. Rev. B 62 (2000), pp. 1660–1665.
- [17] D. Alfé, *The melting curve of MgO first first-principles simulations*, Phys. Rev. Lett. 94 (2005), p. 235701.
- [18] Y-D. Guo, X-L. Cheng, L-P Zhou, Z-J Liu, and X-D. Yang, *First-principles calculation of elastic and thermodynamic properties of MgO and SrO under high pressure*, Physica B 373 (2006), pp. 334–340.
- [19] Z-j. Liu, X-W. Sun, S-H. Ge, H-Y. Wu, X-L. Zhang, and X-D. Yang, *Thermoelasticity of MgO at High Pressures*, Chin. J. Chem. Phys. 20 (2007), pp. 65–70.
- [20] W. Kohn and L.J. Sham, *Self – Consistent equations including exchange and correlation effects*, Phys Rev. 140 (1965), pp. A1133–A1138.
- [21] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, and M.C. Payne, *First-principles simulation: ideas, illustrations and the castep code*, J. Phys.: Condens. Matter. 14 (2002), pp. 2717–2744.
- [22] J. Furthmüller, P. Käckell, and F. Bechstedt, *Extreme softening of Vanderbilt pseudopotentials: General rules and case studies of first-row and d-electron elements*, Phys. Rev. B 61 (2000), pp. 4576–4587.
- [23] A.F. Wright and J.S. Nelson, *Explicit treatment of the gallium 3d electron in GaN using the plane-wave pseudopotential method*, Phys. Rev. B 50 (1994), pp. 2159–2165.

- [24] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *On special points for Brillouin integrations*, Phys. Rev. B 13 (1976), pp. 5188–5192.
- [25] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, and J.D. Joannopoulos, *Iterative minimization technique for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*, Rev. Mod. Phys. 64 (1992), pp. 1045–1097.
- [26] W.E. Pickett, *Pseudopotential methods in condensed matter applications*, Comput. Phys. Rep. 9(3) (1989), p. 115.
- [27] M.J. Mehl and R.E. Cohen, *Linearized augmented plane wave electronic structure calculations for MgO and CaO*, J. Geophys. Res. 93 (1988), pp. 8009–8022.
- [28] H.Y. Zhang and M.S.T. Bukowinski, *Modified potential-induced breathing model of potentials between closed-shell ions*, Phys. Rev. B. Condens. Matter 44 (1991), pp. 2495–2503.
- [29] J.K. Chang and M.L. Cohen, *High-pressure behavior of MgO: Structural and electronic properties*, Phys. Rev. B. Cond. Matt. 30 (1984), pp. 4774–4781.
- [30] A.J. Cohen and R.G. Gordon, *Modified electron-gas study of stability, elastic properties, and high-pressure behavior of MgO and CaO crystals*, Phys. Rev. B, Solid State 14 (1976), pp. 4593–4605.
- [31] M.S.T. Bukowinski, *First principles equations of state of MgO and CaO*, Geophys. Res. Lett. 12 (1985), pp. 536–539.
- [32] B.B. Karki, G.J. Ackland, and J. Grain, *Elastic instabilities in crystals from ab initio stress-strain relations*, J. Phys. Condens. Matter. 9 (1997), pp. 8579–8589.
- [33] I. Jackson and H. Niesler, *The elasticity of periclase to 3 GPa and some geophysical implications*, in *High Pressure Research in Geophysics. Advances in Earth and Planetary Sciences*, Vol. 12, S. Akimoto and M.H. Manghnani, eds., Center for academic publications, Tokyo, 1982, pp. 93–112.
- [34] T.S. Duffy, R.J. Hemley, and H.K. Mao, *Equation of state and shear strength at multimegabar pressures: magnesium oxide to 227 GPa*, Phys. Rev. Lett. 74 (1995), pp. 1371–1374.
- [35] E. Schreiber, O.L. Anderson, and N. Soga, *Elastic constants and their measurement*, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1973.
- [36] A.M. Dziewonski and O.L. Anderson, *Preliminary reference earth model*, Physics of Earth and Planetary Interior. 25 (1981), pp. 297–356.
- [37] A.R. Oganov, G.D. Price, and S. Scandolo, *Ab initio theory of planetary materials*, Z. Kristallogr. 220 (2005), pp. 531–548.



Structural, elastic, electronic and magnetic properties of Mn_3ZnC and Mn_3GeC

Y. Medkour^a, A. Roumili^a, L. Louail^b, D. Maouche^{b,*}, A. Saoudi^b

^aLaboratoire d'Etudes des Surfaces et Interfaces des Matériaux Solides (LESIMS), Université de Sétif, Algeria

^bLaboratory for Developing New Materials and their Characterizations, University of Setif, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 November 2011

Received in revised form 13 April 2012

Accepted 13 April 2012

Available online 24 April 2012

Keywords:

Ab-initio calculations

Electronic structure of solids

Magnetic materials

Intermetallic compounds

ABSTRACT

We report first-principles calculations, on the structural, elastic, electronic and magnetic properties of Mn_3ZnC and Mn_3GeC antiperovskite. Our calculations show that these compounds are more stable in the ferromagnetic states, the estimated equilibrium lattice parameters (a and V) are in agreement with the experimental ones. From the single crystal elastic constants; we have derived the polycrystalline elastic moduli, the calculated bulk modulus of Mn_3ZnC and Mn_3GeC which are respectively 191 and 221 GPa. Mn_3ZnC shows a weak resistance to shear deformation (54 GPa) as compared to Mn_3GeC (116 GPa). Similarly to previous studies on carbides antiperovskite, these compounds are good electrical conductors. The investigation of the total and partial densities of states shows that the conductivity is assured by d electrons of the transition metal atoms. The ground state was found ferromagnetic and the magnetic moment in these compounds is mainly related to the spin polarisation of Mn d electrons. The average magnetic moment per unit formula decreases from 7.02 μ_B to 3.18 μ_B for Mn_3ZnC and Mn_3GeC respectively.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Ternary transition metal carbide (or nitride) materials have shown attractive and unusual properties, which has made them of potential use in a number of applications extend from semiconducting to superconducting [1–3]. Among these carbides (and nitrides) are the antiperovskite compounds with the general formula M_3AX where X is C or N, while both A and M are metal atoms [3–6]. The discovery of superconductivity at 8 K for Ni_3MgC [7] has highlighted these materials and has stimulated more experimental and theoretical work to investigate the origin of this behaviour. Recent publications on these compounds are carried out to explore the possibility of ferromagnetism or superconducting. Wide range of examined samples have nonmagnetic ground states, Ni_3GaC [8], Ni_3MgC , Ni_3CdC [9], Ni_3InC [10] Cr_3GaN and Cr_3RhN [11]. Among the investigated Ni_3AC compounds with A = Al, Ga, In, and Cd, only Ni_3CdC is a superconductor with $T_c = 3.4$ K [12].

Lattice parameter, magnetic and electronic properties of $\text{Mn}_3\text{A}_{1-y}\text{Ge}_y\text{C}$ (A = Al, Zn, Ga) were recently investigated [13]. The results show that these compounds are electrical conductors, and Ge doping reduces the intensity of magnetic moments [13]. Wang et al. [14] reported the observation of a large magnetocaloric effect for Mn_3SnC , which is associated with a sharp change in lattice parameter, resistivity, and magnetisation in the vicinity of T_c . The same trend was observed for Mn_3GaC [15]. Based on these results,

the interest of magnesium antiperovskite is oriented to their magnetocaloric effect and its potential application in magnetic refrigeration [14]. The present work is carried out on Mn_3ZnC and Mn_3GeC , both of them have a cubic structure with A (Zn or Ge) elements at the cubic corner, Mn atoms at the face centres and C atom at the body centre [4]. Since there are many studies on Mn_3ZnC [16–19] the available results were used as comparative reference to our study of Mn_3GeC , which is not study previously.

2. Computational details

Our calculations were carried out using the CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) code [20,21]. Density functional theory [22] and the Kohn–Sham approach were used to calculate the fundamental eigenvalue [23]. In order to reduce the basis set of plane wave (PW) functions used to describe the real electronic functions, the ultra soft pseudopotential (PP) approximation was introduced, where the nucleus and the core electrons were replaced by an effective potential [23]. The valence states were taken as; Mn ($3d^5 4s^2$), C ($2s^2 2p^2$), Zn ($3d^{10} 4s^2$) and Ge ($4s^2 4p^2$). The exchange correlation energy was estimated using the generalised gradient approximation with the Perdew–Wang functional (PW91) [24]. Brillouin zone sampling was done by the Monkhorst–Pack scheme [25]. The main quantity in first-principles calculations is the ground state energy [26]; this quantity is much affected by the energy cut off and the Brillouin zone sampling [27]. After careful tests, we set the energy cut off at 350 eV, and the k -points at $10 \times 10 \times 10$. These values ensure a good convergence with respect to reliable results.

* Corresponding author. Tel.: +213 777785356; fax: +213 36927210.

E-mail address: djmaouche@yahoo.fr (D. Maouche).

3. Results and discussion

3.1. Structural and elastic properties

To determine the ground state, we have calculated the total energy for different configurations; nonmagnetic state (E^{NM}) and fer-

Table 1
Cell parameters, and calculated elastic constants (GPa).

		Mn ₃ ZnC		Mn ₃ GeC	
		Calc.	Exp. [4]	Calc.	Exp. [4]
$\Delta E = E^{FM} - E^{NM}$ (eV)	PW91	-0.858	-	-0.495	-
	PBE	-0.863	-	-0.410	-
	LDA	-0.233	-	-0.235	-
a (Å)		3.9033	3.9249	3.8251	3.87
V (Å ³)		59.472	60.462	55.968	57.960
C_{11}		304	-	463	-
C_{12}		40	-	85	-
C_{44}		135	-	99	-
B		191	-	221	-
G		54	-	116	-
E		148	-	296	-
A		1.02	-	0.52	-

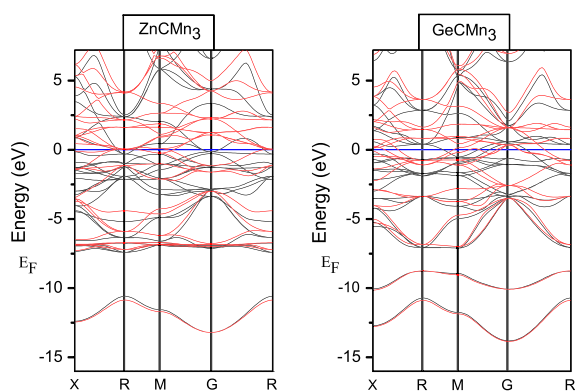


Fig. 1. The calculated band structures for Mn₃ZnC and Mn₃GeC at the ferromagnetic state, black and red colours referred to up and down states. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

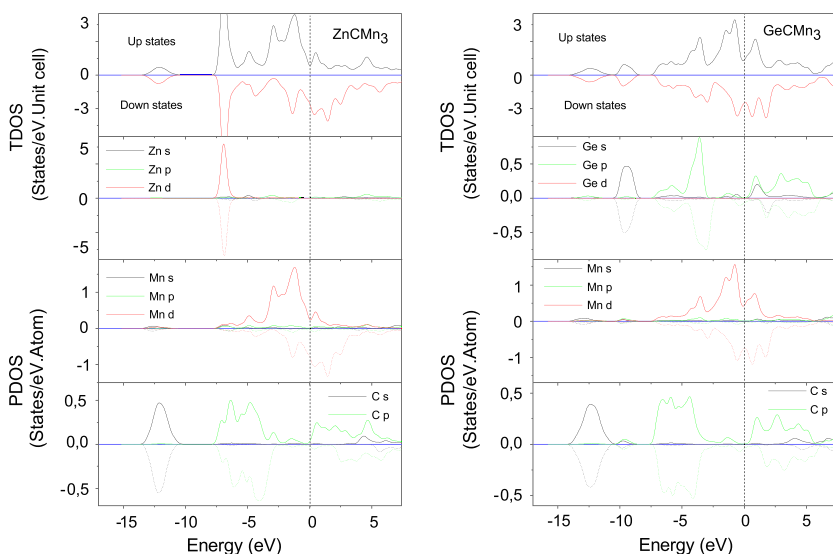


Fig. 2. The calculated total and partial densities of states for Mn₃ZnC and Mn₃GeC at the ferromagnetic state.

romagnetic state (E^{FM}) for Mn₃ZnC and Mn₃GeC. Using different functional, PW91 [24], PBE [28] and LDA [29], the lowest total energy for both compounds is that of the ferromagnetic state ($\Delta E < 0$). Therefore, the ground state of ZnCMn₃ and Mn₃GeC is ferromagnetic, only the results of PW91 functional are presented in the rest of the paper. From Table 1, the calculated lattice parameter a and equilibrium volume V are in good agreement with the experimental ones reported in [4,13], the deviation is less than 1.2% for a and 3.4% for V . As reported by Wen et al. [13], doping in A sites by Ge atoms decreases the lattice constant. When substitution Zn by Ge atoms, Our calculations show that the equilibrium volume of Mn₃ZnC goes from 59.472 Å³ to 55.968 Å³ for Mn₃GeC, i.e. a reduction of about 6%. This decrease is due to the difference in the atomic radii of Zn (1.33 Å) and Ge (1.22 Å) where Zn radii is about 8% higher than the Ge radii.

Single crystal elastic constants of Mn₃ZnC and Mn₃GeC were calculated by a linear fit of the stress–strain data, according to Hooke's law [30]. The elastic behaviour can be described by three independent elastic constants C_{11} , C_{12} , and C_{44} . C_{11} is related to the resistance to external deformation along the principal directions, while C_{44} is related to shear deformation [30]. The obtained values are presented in Table 1, we observe that C_{11} is about two and four times higher than C_{44} for Mn₃ZnC and Mn₃GeC respectively. Moreover, the mechanical stability criterions [31] for these compounds are well verified.

The bulk modulus B is defined as the response of a material against hydrostatic pressure without shape change, while shear modulus G is defined as the response of a material against hydrostatic pressure within shape change. We have used the Hill assumption to evaluate the both quantities [30]. The calculated B for Mn₃ZnC is 191 GPa and for Mn₃GeC is 221 GPa, the former is about 13% lower than the later. This behaviour is consistent with the relative smaller equilibrium volume of Mn₃GeC. Our calculated value for Mn₃GeC is very close to the bulk modulus of Mn₃GaC

Table 2
Magnetic moments (Mms) in μ_B .

Compd.		Mn	C	Zn/Ge	Mm/U.f	Mm/atom
Mn ₃ ZnC	Calc.	2.62	-0.38	-0.46	7.02	1.4
	Ref. [34]	2.36	-0.19	-0.06	6.9	
Mn ₃ GeC	Calc.	1.2	-0.20	-0.22	3.18	0.63

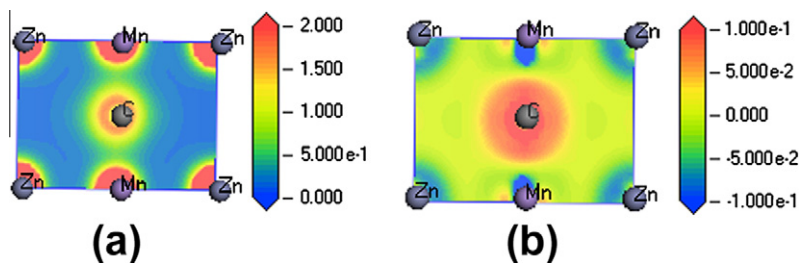


Fig. 3. Plot of: (a) the valence charge electrons for Mn₃ZnC ($e/\text{\AA}^3$) and (b) the electrons charge transfer for Mn₃ZnC ($e/\text{\AA}^3$).

(224 GPa) [32]. These results are in agreement with the bulk modulus of Ni₃ZnC, 188 GPa, and of Ni₃ZnN, 204 GPa [33]. Young modulus of Mn₃GeC is two times higher than that of Mn₃ZnC. These results lead to a higher elastic anisotropy of Mn₃GeC.

3.2. Electronic and magnetic properties

Since the equilibrium ground state was found, we have calculated the band structure and both the total and partial densities of states (BS, TDOS and PDOS) at the ferromagnetic state. The spin polarised results for the BS are presented in Fig. 1, no band gap at the vicinity of Fermi level was observed for the two investigated compounds, which allows us to classify them as an electrical conductor.

The valence band structure of Mn₃ZnC is formed from two parts separated by a gap of about 2 eV. The lower part located at about -8 eV is derived from C s, and Mn (s,d) electrons. The upper one, extend from -7.5 eV till the Fermi level, is derived from Zn(s,d), Mn d and C p electrons. The conduction band is built from C p and Mn d states, we remark that at the Fermi level only the Mn d electrons are involved in the electrical conduction, whereas Zn d electrons have no contribution.

At lower energy level, the band structure of Mn₃GeC is formed of two separate curves; originate from C s and Ge s states. From -7 eV till the Fermi level, the valence band structure is due to C p, Ge p and Mn d electrons. Around the Fermi level, we observe that Mn d electrons are predominant. The conduction band is consisted from C p, Ge (s,p) and Mn d states.

We have presented in Fig. 2 the spin polarised TDOS and PDOS. The density of states at the Fermi level is 3.38 for Mn₃ZnC and increases slightly to 3.83 (States/eV. Unit cell) for Mn₃GeC. In both compounds, the Fermi level is located at a minimum of the TDOS, this indicates again the good stability of these compounds. Above -5 eV and up, we observe a dissymmetry between the up and down states, which is more important in the Mn₃ZnC than the Mn₃GeC, this behaviour is also observed in the BS curves especially along RM directions. These remarks allow us to discuss the magnetic moments; the local magnetic moments and the average magnetic moment per unit formula are presented in Table 2, the estimated magnetic moment of Mn atom is 2.62 μ_B in Mn₃ZnC and decreases to 1.2 μ_B in Mn₃GeC, it is mainly arises from d states. Our results for Mn₃ZnC are in agreement with thus reported in [16–19,34], the magnetic moments of Zn and Ge are about -0.46 μ_B and -0.22 μ_B respectively, which are derived from s and p electrons. For C atom the calculations yield to a magnetic moment of about -0.38 μ_B (-0.20 μ_B) for Mn₃ZnC (Mn₃GeC), these moments arise from the contribution of p electrons. We note that the magnetic moments of Zn, Ge and C atoms are in opposite direction with that of Mn atoms. It is easily to observe that the local magnetic moments are approximately reduced by 50% when substitution Zn by Ge atoms, the same trend is observed for the average magnetic moment per atom of Mn₃ZnC and Mn₃GeC that are respectively 1.4 μ_B and 0.63 μ_B . This behaviour was also observed

recently by means of experiments by Wen et al. [13], where they are reported that doping by Ge atoms decreases the intensity of the magnetic moment of Mn₃ZnC.

To give a good comprehension of the bonding in these antiperovskite compounds, we have calculated the atomic population [35,36]. We observe that C (-0.7 e/atom) atom acquires some electrons from Mn (+0.17 e/atom) and Zn (+0.18 e/atom) for Mn₃ZnC. Concerning the second compound, Mn₃GeC, we notice that the displacement of electrons is towards C (-0.6 e/atom) and Mn (-0.11 e/atom) atoms, whereas on C atom is more severe than for Mn atoms, as a sequence Ge (+0.94 e/atom) atom have lost some of their electrons. This displacement is mainly related to the difference in electronegativity of the elements Mn, Zn, Ge and C. We have calculated the valence charge density and the charge transfer maps, as presented in Fig. 3a and b, it was observed that Mn–C bonds in Mn₃ZnC or Mn₃GeC are very strong and of covalent–ionic nature. Mn–Zn and Mn–Ge are less strong and of ionic nature, Zn–Zn and Ge–Ge bonds are the weakest and of metallic character, these results are in agreement with the observed hybridized states in Fig. 2.

4. Conclusion

Pseudopotential calculations were performed to investigate the ground state properties of Mn₃ZnC and Mn₃GeC, the ground state of both compounds is ferromagnetic, whereas the average magnetic moment per atom is about 1.4 μ_B for Mn₃ZnC and decreases to 0.63 μ_B for Mn₃GeC. The origin of magnetism in these compounds is mainly derived from the transition metal atoms. C, Zn and Ge atoms present a weak magnetic character. Single crystal elastic constants C_{ij} were reported for the first time, in addition to the polycrystalline bulk modulus, shear modulus, Young modulus and the anisotropy factor. From the calculated band structure, total and partial densities of states, we have concluded that these compounds are good electrical conductor, where the electrical conductivity is assured by the Mn d electrons. Atomic population analysis shows significant charge transfer towards C atoms, and the bond stiffness decreases as follow Mn–C, Mn–(Ge/Zn), Ge–Ge and Zn–Zn. The plot of the valence charge density and the charge density transfer show a mixture of covalent, ionic and metallic bonds which maintain the crystal stability.

References

- [1] Y. Tanabe, Ei-ichi Yasuda, Control of Interface and Microstructure in Carbon Alloys, in: E. Yasuda, M. Inagaki, K. Kaneko, M. Endo, A. Oya, Y. Tanabe (Eds.), CARBON ALLOYS: Novel Concepts to Develop Carbon Science and Technology. Elsevier Science, UK, 2003, pp. 83–95.
- [2] A.I. Gusev, Phase equilibria in M–X–X' and M–Al–X ternary systems (M = transition metal; X, X' = B, C, N, Si) and the crystal chemistry of ternary compounds, Russ. Chem. Rev. 65 (1996) 379–419.
- [3] S. Mollah, The physics of the non-oxide perovskite superconductor MgCNi₃, J. Phys. Condens. Matter. 16 (2004) R1237–R1276.
- [4] B.V. Beznosikov, Predicted nitrides with an antiperovskite structure, J. Struct. Chem. 44 (2003) 885–888.

- [5] R.E. Schaack, M. Avdeev, W.L. Lee, G. Lawes, H.W. Zandbergen, J.D. Jorgensen, N.P. Ong, A.P. Ramirez, R.J. Cava, Formation of transition metal boride and carbide perovskites related to superconducting MgCNi_3 , *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 1244–1251.
- [6] J.T. Zhao, Z.C. Dong, J.T. Vaughey, J.E. Ostenson, J.D. Corbett, Synthesis, structures and properties of cubic R_3In and R_3InZ phases ($\text{R} = \text{Y, La}$; $\text{Z} = \text{B, C, N, O}$): The effect of interstitial Z on the superconductivity of La_3In , *J. Alloys Compd.* 230 (1995) 1–12.
- [7] T. He, Q. Huang, A.P. Ramirez, Y. Wang, K.A. Regan, N. Rogado, M.A. Hayward, M.K. Hass, J.S. Slusky, K. Inumara, H.W. Zandbergen, N.P. Ong, R.J. Cava, Superconductivity in the non-oxide perovskite MgCNi_3 , *Nature* 411 (2001) 54–56.
- [8] V.V. Bannikov, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, Structural, elastic and electronic properties of new antiperovskite-like ternary nitrides AlNNi_3 , GaNNi_3 and InNNi_3 as predicted from first principles, *Comput. Mater. Sci.* 150 (2010) 1650–1655.
- [9] S.Q. Wu, Z.F. Hou, Z.Z. Zhu, Elastic properties and electronic structures of CdCNi_3 : a comparative study with MgCNi_3 , *Solid State Sci.* 11 (2009) 251–258.
- [10] S.Q. Wu, Z.F. Hou, Z.Z. Zhu, Electronic structure and magnetic state of InCNi_3 , *Physica B* 403 (2008) 4232–4335.
- [11] B. Wiendlocha, J. Tobola, S. Kaprzyk, D. Fruchart, Electronic structure, superconductivity and magnetism study of Cr_3GaN and Cr_3RhN , *J. Alloys Compd.* 422 (2007) 289–291.
- [12] M. Uehara, T. Amano, S. Takano, T. Kori, T. Yamazaki, Y. Kimishima, Chemical pressure effect on the superconductor MgCNi_3 , *Physica C* 440 (2006) 6–9.
- [13] Y. Wen, C. Wang, Y. Sun, G. Liu, M. Nie, L. Chu, Lattice, magnetic and electronic transport behaviors of Ge-doped Mn_3XC ($\text{X} = \text{Al, Zn, Ga}$), *J. Alloys Compd.* 489 (2010) 289–292.
- [14] B.S. Wang, P. Tong, Y.P. Sun, X. Luo, X.B. Zhu, G. Li, X.D. Zhu, S.B. Zhang, Z.R. Yang, W.H. Song, J.M. Dai, Large magnetic entropy change near room temperature in antiperovskite SnCMn_3 , *Eur. Phys. Lett.* 85 (2009) 47004–47008.
- [15] T. Tohei, H. Wada, T. Kanomata, Negative magnetocaloric effect at the antiferromagnetic to ferromagnetic transition of Mn_3GaC , *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 1800–1802.
- [16] T. Kaneko, T. Kanomata, K. Shirakawa, Pressure effect on the magnetic transition temperatures in the intermetallic compounds Mn_3MC ($\text{M} = \text{Ga, Zn}$ and Sn), *J. Phys. Soc. Jpn.* 56 (1987) 4047–4055.
- [17] J. Chaboy, H. Maruyama, N. Kawamura, Ab initio x-ray absorption study of Mn K-edge XANES spectra in Mn_3MC ($\text{M} = \text{Sn, Zn}$ and Ga) compounds, *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 216214–216222.
- [18] K. Motizuki, H. Nagai, Electronic band structures and magnetism of the cubic perovskite-type manganese compounds Mn_3MC ($\text{M} = \text{Zn, Ga, In, Sn}$), *J. Phys. C: Solid State Phys.* 21 (1988) 5251–5258.
- [19] F. Grandjean, A. Gerard, Study by Mossbauer spectroscopy of the series of perovskite carbides $\text{M}_3\text{M}'\text{C}$ with $\text{M} = \text{Fe}$ or Mn , and $\text{M}' = \text{Al, Ga, Ge, Zn, Sn, J. Phys. F: Metal Phys.} 6 (1976) 451–467.$
- [20] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, First principles methods using CASTEP, *Z. Kristallogr.* 220 (2005) 567–570.
- [21] M.D. Segall, P.J. D Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code, *J. Phys: Condens. Matter.* 14 (2002) 2717–2744.
- [22] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133–1138.
- [23] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D.J. Joannopoulos, Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) 1045–1097.
- [24] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron–gas correlation energy, *Phys. Rev. B.* 45 (1992) 13244–13249.
- [25] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B.* 13 (1976) 5188–5192.
- [26] O. Eriksson, Electronic structure calculations of phase stability: cohesive and elastic properties, in: K. H. Jürgen Buschow, Robert W. Cahn, Merton C. Flemings, B. Ilshner, Edward J. Kramer, S. Mahajan, P. Veyssi ere (Eds.), *Encyclopaedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam. (Updates), 2004, pp 1–11.
- [27] J.D. Gale, Plane wave pseudopotential modeling studies of zeolites, in: C.R.A Catlow, A.A. Van Santen, B. Smit (Eds.), *Computer Modelling of Microporous Materials*, Elsevier Academic Press, UK, 2004, pp. 129–164.
- [28] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [29] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566–569.
- [30] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurement*, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [31] J. Wang, S. Yip, S.R. Phillpot, D. Wolf, Crystal instabilities at finite strain, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 4182–4185.
- [32] S. Meenakshi, V. Vijayakumar, A. Lausib, E. Busetto, High pressure behaviour of GaCMn_3 , *Solid. State Commun.* 140 (2006) 500–502.
- [33] V.V. Bannikov, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, Elastic properties of antiperovskite-type Ni-rich nitrides MNNi_3 ($\text{M} = \text{Zn, Cd, Mg, Al, Ga, In, Sn, Sb, Pd, Cu, Ag}$ and Pt) as predicted from first-principles calculations, *Physica B* 405 (2010) 4615–4619.
- [34] V.N. Antonov, A.P. Shpak, A.N. Yaresko, X-ray magnetic circular dichroism in *d* and *f* ferromagnetic materials: recent theoretical progress, Part I, *Fizika Nizikikh Temp.* 34 (2008) 107–147.
- [35] M.D. Segall, R. Shah, C.J. Pickard, M.C. Payne, Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials, *Phys. Rev. B.* 54 (1996) 16317–16320.
- [36] M.D. Segall, Population analysis in plane wave electronic structure calculations, *Mol. Phys.* 89 (1996) 571–575.



Systematic study of the elastic properties of Mn_3AC antiperovskite with $A = Zn, Al, Ga, In, Tl, Ge$ and Sn

Y. Medkour^a, A. Roumili^a, D. Maouche^{b,*}, A. Saoudi^b, L. Louail^b

^a Laboratoire d'Etudes des Surfaces et Interfaces des Matériaux Solides (LESIMS), Université de Sétif, Algeria

^b Laboratory for Developing New Materials and their Characterizations, University of Setif, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 March 2012

Received in revised form 16 May 2012

Accepted 17 June 2012

Available online 28 June 2012

Keywords:

Ab-initio calculations

Elastic properties

Intermetallic compounds

ABSTRACT

First principle calculations were made to investigate the elastic properties of Mn_3AC antiperovskites, $A = Zn, Al, Ga, In, Tl, Ge$ and Sn . The estimated equilibrium lattice parameters are in agreement with the experimental ones. From the single crystal elastic constants we have calculated the polycrystalline elastic moduli: the bulk modulus B , shear modulus G , tetragonal shear modulus G' , Young's modulus Y , Cauchy's pressure CP , Poisson's ratio ν , elastic anisotropy factor and Pugh's criterion G/B . Using Debye's approximation we have deduced the elastic wave velocities and Debye's temperature.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Ternary transition metal carbides (or nitrides) have shown attractive and unusual properties, which made them of potential use in a number of applications [1–3]. Among these carbides and nitrides, there are antiperovskite compounds with the general formula M_3AX where X is C or N , while both A and M are metal atoms. The unit cell of these compounds is cubic with the M elements at $3c$ ($1/2, 1/2, 0$), A elements at $1a$ ($0, 0, 0$) and X elements at $1b$ ($1/2, 1/2, 1/2$) [4]. Among these antiperovskites, the manganese compounds show a large variety of magnetic properties [5–10]. Using Mössbauer spectroscopy, Grandjean et al. [9] have examined the effect of carburization on the hyperfine parameters and the different contributions to the internal magnetic field for M_3AC ($M = Fe$ or Mn , $A = Al, Ga, Ge, Zn$ and Sn). The electronic band structure and magnetism of Mn_3AC ($A = Zn, Ga, In, Sn$) have earlier been studied by Motizuki and Nagai [10].

Recent works on these materials were oriented to explore the giant magnetoresistance [11], the large negative magnetocaloric effect [12] and the negative thermal expansion [13]. The study of $Mn_3(Ga, Al)C$ under high magnetic field and high pressure have shown that the magnetic moment of Mn atoms decreases with increasing pressure [14]. No structural phase transformation was observed up to 35 GPa for Mn_3GaC [15]. Many theoretical and experimental works on the structural, magnetic, electronic and other related properties are available [5,8,10,16,17]. Structural, magnetic and electronic properties of $Mn_3A_{1-y}Ge_yC$ ($A = Al, Zn,$

Ga) were recently investigated in Ref. [18]. The results show that these compounds are electrical conductors and the Ge doping reduces the intensity of magnetic moments. Wang et al. [12] reported on the observation of a large magnetocaloric effect for Mn_3SnC which is associated with a sharp change in the lattice parameters, resistivity and magnetisation in the vicinity of the Curie point T_C . The same trend was observed for Mn_3GaC [7,19]. The interest to magnesium antiperovskites is oriented to their magnetocaloric effect and their potential applications in magnetic refrigeration.

In spite of the numerous studies on these compounds, there are no experimental or theoretical works on their elastic properties, except for the paper of Cherrad et al. [20] on Mn_3SnC and Mn_3SnN at the non magnetic state. Therefore, we report in this paper on a detailed study of the elastic behaviour of a large family of the manganese compounds Mn_3AC with $A = Zn, Al, Ga, In, Ge$ and Sn , and the hypothetical Mn_3TiC .

In this paper, the computational details are presented in Section 2. The obtained results such as lattice parameters, single crystal elastic constant C_{ij} and polycrystalline elastic moduli are presented and discussed in Section 3.

2. Computational details

Our calculations were carried out using the CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) code [21], in which the density functional theory [22] and the Kohn–Sham approach were used to calculate the fundamental eigenvalue [23]. In order to reduce the basis set of plane wave (PW) functions used to describe the real electronic functions, the pseudopotential (PP) approximation was introduced, where the nucleus and the core electrons were replaced by an effective potential [24]. Pseudo atomic calculations were performed with; $Mn: 3d^5 4s^2$, $C: 2s^2 2p^2$,

* Corresponding author. Tel.: +213 777785356; fax: +213 36927210.

E-mail address: djmaouche@yahoo.fr (D. Maouche).

Zn: $3d^{10}4s^2$, Al: $3s^23p^1$, Ga: $3d^{10}4s^24p^1$, In: $4d^{10}5s^25p^1$, Tl: $5d^{10}6s^26p^1$, Sn: $5s^25p^6$ and Ge ($4s^24p^2$). The exchange correlation energy was estimated using the local density approximation with the CA-PZ functional [25]. Brillouin zone sampling was done by the Monkhorst-Pack scheme [26]. Total energy is the main quantity in first principle calculations [27]. We have used the BFGS (Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno) algorithm [28] to find the lowest energy of the crystal with an energy tolerance of $5 \cdot 10^{-6}$ eV/atom. First Brillouin zone was sampling on $10 \times 10 \times 10$ irreducible k points. The ultra-soft pseudopotential was employed [24] with a cut off energy $E_{\text{cut off}} = 400$ eV.

Our calculations were made with respect to the magnetic and nonmagnetic state of each compound, the energy difference of the ground states $\Delta E = E^M - E^{NM}$ (E^M is that of the magnetic state, and E^{NM} is that of the nonmagnetic state) was calculated [29]. All studied compounds are more stable in the magnetic state with $\Delta E < 0$, for this reason, all presented results are related to the magnetic state.

3. Results and discussion

3.1. Lattice parameters and elastic properties

The calculated lattice parameters and equilibrium volumes are summarized in Table 1, the available experimental data are added for comparison. The use of LDA functional usually underestimates the lattice parameter [22], in our study we observe an underestimation of our results compared to the experimental ones, with a maximum deviation of about 4% for a parameter. Our results for Mn_3SnC are comparable to those reported by Cherrad et al. [20] for the nonmagnetic state. The input lattice parameter for the hypothetical Mn_3TlC was deduced from the empirical equation $a = 2.14R_M - 0.072R_A + 1.228$, where R_M and R_A are respectively the atomic radii of M and A elements [30]. The deviation of the calculated equilibrium volumes from the experimental ones is nearly equal and differs by less than 10%. Since the substitution was made on the A sites, the equilibrium volume is controlled in the first approximation by the atomic size of the A elements. In the sequence Al, Ga, In and Tl, the atomic radius increases from 1.25 to 1.9 (Å), hence the corresponding volume increases from 53.1 up to 58.7 (Å)³ for Mn_3AlC and Mn_3TlC , respectively

Elastic constants of single crystals are among the quantities that can be predicted with a great accuracy from first principles calculations [13]. The finite elastic strain technique [31,32] has been used to calculate the elastic properties in the present paper. After geometry optimization, the elastic stiffness was determined from a linear fit of the calculated stress-strain function according to Hook's law $\sigma_i = C_{ij}\epsilon_j$ [33]. Elastic properties of a cubic crystal can be described using three independent elastic C_{11} , C_{12} and C_{44} . C_{11} is related to the unidirectional compression along the principal crystallographic direction, while C_{44} reflects the resistance to shear deformation. The first requirements for the mechanical stability of the cubic system are [34]: $C_{11} - C_{12} > 0$; $C_{11} + 2C_{12} > 0$; $C_{44} > 0$, these conditions are satisfied by the values reported in Table 1. This ensures again the stability of the previously synthesized compounds and the reliability of our calculated elastic modulus

C_{11} , C_{12} and C_{44} . These results suggest the possible fabrication of the hypothetical Mn_3TlC compound. The values of C_{11} are between the smallest one 405 GPa for Mn_3ZnC and the highest one 580 GPa for Mn_3GeC . From Table 1, it is seen that C_{11} decreases monotonously with increasing atomic number Z of Al, Ga, In and Tl which are in the same column of the periodic table. In going from Mn_3GeC to Mn_3SnC C_{11} also decreases by about 10%. From the data for Mn_3ZnC , Mn_3GaC and Mn_3GeC we can see that C_{11} increases with the number of the valance electrons. Shear constant C_{44} takes values from 72 GPa for Mn_3ZnC and up to 115 GP for Mn_3SnC . However it decreases by 22% going from Mn_3AlC to Mn_3TlC and increases by about 32% with the increase of the number of valance electrons (Mn_3ZnC to Mn_3GeC). Our results for the elastic constants are higher than those reported in Ref. [20], and the deviation is attributed to the use of the LDA which underestimates the lattice parameters and over estimates the elastic constants [22].

3.2. Polycrystalline elastic constants

Polycrystalline elastic constants are useful in technological characterizations of materials. To obtain these quantities, the Voigt, Reuss and Hill approximations were made. Voigt approximation determines the upper limiting values of the constants, while the Reuss approximation determines the lower limiting values, and Hill's assumption takes the arithmetic average of the Voigt and Reuss approximations [33]. We have presented only the results obtained from Hill's assumption. The bulk modulus B is defined as the response of a material against the external compression, without the shape change. The shear modulus G , is defined as the response of a material against the external stresses changing its shape. Our results for the bulk modulus B , shear modulus G , tetragonal shear modulus $G' = (C_{11} - C_{12})/2$, Young's modulus Y , Cauchy's pressure $CP = (C_{12} - C_{44})$, Poisson's ratio ν and Pugh's criterion G/B for the ductility or brittleness are summarized in Table 2.

Mn_3GeC possesses the highest bulk modulus (275 GPa) among the studied compounds, while the lowest one (206 GPa) is that of Mn_3SnC . Crossing down the columns (Al, Ga, In, Tl) or (Ge, Sn) one can observe that the bulk modulus decreases monotonously by about 14% from Mn_3AlC to Mn_3TlC and by 4% from Mn_3GeC to Mn_3SnC . These results agree with the relation between the structural parameters and the bulk modulus ($B \propto 1/V$) [35]. The calculated bulk modulus of Mn_3GaC is over estimated by about 14% from that obtained in experiment (224 GPa) [15].

The resistance to shear deformations of the investigated compounds is very weak. The lowest calculated shear modulus, 97 GPa, is that of Mn_3ZnC ; while the highest, 149 GPa, is that of Mn_3AlC . The shear modulus G decreases by 28% from Mn_3AlC to Mn_3TlC . The tetragonal shear modulus G' is characterized by a regular dependence on the atomic number of the A elements (Al, Ga,

Table 1
Cell parameters and single crystal elastic moduli C_{ij} in GPa.

Comp.	Method	Zn	Al	Ga	In	Tl	Ge	Sn
ΔE (eV)	Cal.	-0.23	-0.23	-0.25	-0.36	-0.40	-0.23	-0.27
a (Å)	Cal.	3.777	3.760	3.765	3.860	3.888	3.740	3.825
	Exp.	3.924 [9]	3.869 [9]	3.892 [9]	3.992 [10]	-	3.87 [9]	3.98 [9]
	Emp. [29]	3.912	3.92	3.916	3.898	3.873	3.92	3.905
	Other [20]	-	-	-	-	-	-	3.886
V (Å) ³	Cal.	53.87	53.16	53.37	57.49	58.78	52.34	55.96
	Exp. ^a	60.42	57.91	58.59	63.61	-	57.96	63.04
C_{11}	Cal.	405	545	536	461	400	580	523
	Other [20]	-	-	-	-	-	-	476
C_{44}	Cal.	72	114	102	109	89	95	115
	Other [20]	-	-	-	-	-	-	73
C_{12}	Cal.	106	106	116	123	123	123	133
	Other [20]	-	-	-	-	-	-	118

^a Deduced from experimental lattice parameters [9] and [10].

Table 2
Polycrystalline elastic moduli and related constants.

Comp.	Method	Zn	Al	Ga	In	Tl	Ge	Sn
<i>B</i> (GPa)	Cal.	206	252	256	236	215	275	263
<i>G</i> (GPa)	Cal.	97	149	136	129	106	136	142
<i>G'</i> (GPa)	Cal.	149	219	210	169	138	228	195
CP (GPa)	Cal.	34	−8	14	14	34	28	18
<i>Y</i> (GPa)	Cal.	237	356	330	323	268	323	351
<i>ν</i>	Cal.	0.296	0.253	0.273	0.266	0.288	0.287	0.270
<i>A</i>	Cal.	0.481	0.519	0.485	0.644	0.642	0.415	0.589
<i>G/B</i>	Cal.	0.471	0.589	0.534	0.551	0.493	0.494	0.541
ρ (g/cm ³)	Cal.	7.464	6.366	7.670	8.423	10.768	7.913	8.768
<i>V_l</i> (m/s)	Cal.	6698	8412	7560	6968	5758	7598	7185
<i>V_t</i> (m/s)	Cal.	3603	4832	4223	3928	3142	4148	4028
<i>V_m</i> (m/s)	Cal.	4023	5367	4701	4370	3504	4626	4483
θ_D (K)	Cal.	458	613	537	487	387	531	504

In and Tl) and the number of valence charge (of Zn, Ga and Ge), which decreases in the sequence: Mn₃AlC, Mn₃GaC, Mn₃InC, Mn₃TlC, and from Mn₃GeC to Mn₃SnC, and increases from Mn₃ZnC to Mn₃GeC. Moreover, the sequence $B > G' > G$ clearly shows that the mechanical stability is limited by the shear modulus *G* that is agrees with the results reported in references [36,37].

Cauchy's pressure gives us some information about the type of atomic bonding in the crystal, because CP is negative for the covalent bonding and positive for the metallic bonding [36]. Except for Mn₃AlC, all other compounds have positive CP values characteristic of metallic bonding. Young's modulus *Y* describes the response of a material against uniaxial stress and provides a measure of the stiffness. The stiffest compound is Mn₃AlC with a value *Y* = 356 GPa, whereas the softest is Mn₃ZnC with *Y* = 237 GPa. Poisson's ratio *ν* takes values over the range 0.253–0.296, and decreases together with the bulk modulus and the tetragonal shear modulus. As reported by Haines et al. [38], a Poisson's ratio of around 0.25 corresponds to predominate ionic bonding, while values around 0.33 reflect the presence of metallic bonding. Again, the obtained values of $0.25 < \nu < 0.29$ confirm the existence of both metallic and ionic bonds in our compounds. One can see that the metallicity is inversely proportional to the atomic number of the A elements. The existence of strong bonding (between the transition metal atoms and the carbon) and the relatively weak bonding (between the transition metal atoms and A atoms) [37,39] brings us back us to discussing the elastic anisotropy of the studied compounds. For isotropic materials *A* = 1, and any deviation of *A* from unity suggests the elastic anisotropy [33]. The obtained results show that our compounds are all elastically anisotropic. The Pugh factor *G/B* expresses the malleability of a material. The *G/B* values lower than 0.5 indicate a ductile behaviour, while the values exceeding 0.5 indicate brittleness [40]. The results reported in Table 2 show that Mn₃ZnC, Mn₃TlC and Mn₃GeC compounds are ductile, and Mn₃AlC, Mn₃GaC, Mn₃InC and Mn₃SnC are brittle, with the Pugh factor slightly exceeding the critical value of ductility.

Based on Debye's approximation [41], we have estimated the longitudinal, *V_l*, and transversal, *V_t*, velocities of the elastic waves and Debye's temperature θ_D as shown in Table 2. One can see that *V_l* is about two times higher than *V_t*, and the average sound velocity *V_m* is inversely proportional to the density ρ . In going from Mn₃AlC to Mn₃TlC the density ρ increases by 40%, while Debye's temperature decreases by 36%. Based on the relation between the melting temperature (*T_m*) and the Debye's one ($T_m \propto \theta_D$) [41], one can expect that Mn₃AlC has the highest melting temperature.

4. Conclusion

Using pseudopotential plane wave calculations within the gradient generalized approximation, we have studied the elastic prop-

erties and related constants for a few antiperovskite compounds. The calculated cell parameters of Mn₃AC with A = Zn, Al, Ga, In, Ge and Sn, and the hypothetical Mn₃TlC are in agreement with the available experimental data, the deviation is respectively less than 4% and 10% for *a* and *V*, A clear correlation between the atomic radii and the calculated equilibrium volume is observed. Single crystal elastic constants *C*₁₁, *C*₁₂ and *C*₄₄ have for the first time been calculated and the elastic moduli for polycrystalline aggregate were obtained. Increasing the atomic number of the A element (Al → Ga → In → Tl and Ge → Sn) enhances the bulk modulus, the tetragonal shear modulus, Young's modulus and Poisson's ratio. Based on the values of CP, *ν* and *G/B*, these compounds could be classified as metallic materials. Mn₃AlC could be a good candidate for technological applications with a high melting point, important Young modulus and light weight.

Reference

- [1] R. Ferro, A. Saccone, *Intermetallic Chemistry*, Elsevier, 2008.
- [2] A.I. Gusev, *Russ. Chem. Rev.* 65 (1996) 379–419.
- [3] S. Mollah, *J. Phys. Condens. Matter* 16 (2004) 1237–1276.
- [4] R.E. Schaack, M. Avdeev, W.L. Lee, G. Lawes, H.W. Zandbergen, J.D. Jorgensen, N.P. Ong, A.P. Ramirez, R.J. Cava, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 1244–1251.
- [5] V.N. Antonov, B.N. Harmon, A.N. Yaresko, A.P. Shpak, *Phys. Rev.* 75 (2007) 165114–165120.
- [6] N. Kawamura, N. Ishimatsu, M. Isshiki, Y. Komatsu, H. Maruyama, *Phys. Sci.* 115 (2005) 591–593.
- [7] Ming-Hui Yu, L.H. Lewis, A.R. Moodenbaugh, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 10128–10130.
- [8] J. Chaboy, H. Maruyama, N. Kawamura, *J. Phys. Condens. Matter* 19 (2007) 216214.
- [9] F. Grandjeant, A. Gérard, *J. Phys. F: Met. Phys.* 6 (1976) 451–466.
- [10] K. Motizuki, H. Nagai, *J. Phys. C Solid State Phys.* 21 (1988) 5251–5258.
- [11] C.C. Li, B.S. Wang, S. Lin, J.C. Lin, P. Tong, W.J. Lu, Y.P. Sun, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 2233–2237.
- [12] B.S. Wang, P. Tong, Y.P. Sun, X. Luo, X.B. Zhu, G. Li, X.D. Zhu, S.B. Zhang, Z.R. Yang, W.H. Song, J.M. Dai, *EPL* 85 (2009) 47004–47008.
- [13] B.Y. Qu, B.C. Pan, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 113920–113925.
- [14] K. Kamishima, T. Goto, T. Kanomata, M.I. Bartashevi, *J. Magn. Magn. Mater.* 177 (1998) 587–588.
- [15] S. Meenakshi, V. Vijayakumar, A. Lausi, E. Busetto, *Solid State Commun.* 140 (2006) 500–502.
- [16] L. Hua, L. Wang, L.F. Chen, *J. Phys. Condens. Matter* 22 (2010) 206003–206007.
- [17] J.H. Shim, S.K. Kwon, B.I. Min, *Phys. Rev. B* 66 (2002) R020406–R020409.
- [18] Y. Wen, C. Wang, Y. Sun, G. Liu, M. Nie, L. Chu, *J. Alloys Compd.* 489 (2010) 289–292.
- [19] T. Tohei, H. Wada, T. Kanomata, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 1800–1802.
- [20] D. Cherrad, D. Maouche, L. Louail, M. Maamache, *Solid State Commun.* 150 (2010) 782–787.
- [21] M.D. Segall, P.J. D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, *J. Phys. Condens. Matter* 14 (2002) 2717–2744.
- [22] J. Kohanoff, *Electronic structure calculations for solids and molecules*, Cambridge University Press, 2006.
- [23] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1138–1333.
- [24] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D.J. Joannopoulos, *Rev Mod Phys* 64 (1992) 1045–1097.
- [25] D.M. Ceperley, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566–569.
- [26] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188–5192.

- [27] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, *Kristallogr* 220 (2005) 567–570.
- [28] B.G. Pfommer, M. Cote, S.G. Louie, M.L. Cohen, *J. Comput. Phys.* 131 (1997) 133–140.
- [29] Y. Medkour, A. Roumili, L. Louail, D. Maouche, A. Saoudi, *Comput. Theor. Chem.* 991 (2012) 161–164.
- [30] B.V. Beznosikov, *J. Struct. Chem.* 44 (2003) 885–888.
- [31] F. Birch, *Phys. Rev.* 71 (1974) 809–824.
- [32] V. Milman, M.C. Warren, *J. Phys. Condens. Matter* 13 (2001) 5585–5595.
- [33] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurement*, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [34] J. Wang, S. Yip, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 4182–4185.
- [35] M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 7988–7991.
- [36] V.V. Bannikov, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, *Phys. B Condens. Matter* 405 (2010) 4615–4619.
- [37] D.V. Suetin, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, *Solid State Sci.* 12 (2010) 814–817.
- [38] J. Haines, J.M. Léger, G. Bocquillon, *Annu. Rev. Mater. Res.* 31 (2001) 1–23.
- [39] Y. Medkour, A. Roumili, D. Maouche, M. Maamache, *Solid State Commun.* 151 (2011) 1916–1919.
- [40] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45 (1954) 823–843.
- [41] J.P. Poirier, *Introduction to the physics of the earth's interior*, second ed., Cambridge University Press, 2000.

Abstract

We present an ab initio study of structural, elastic, thermodynamic, electronic and optic properties of CaSrTt (Tt=Si, Ge, Sn and Pb) compounds. In order to describe the properties of these materials rather well, the calculations were based on the DFT theory with generalized gradient approximation (GGA). In particular, the calculated lattice constants are in good agreement with experiments with a deviation less than 0.67 %, 2.74 % and 1.7 % for a, b and c respectively. For the equilibrium volume, the deviation does not exceed 4.7 %. Single crystal elastic stiffness's (C_{ij}) were calculated and the polycrystalline elastic moduli (B and G) were estimated according to Voigt, Reuss and Hill's approximations. The electronic band structure calculations suggest that these compounds are semiconductors, in agreement with literature data on their Ae_2Tt analogues. Thermodynamic properties were calculated using GIBBS program which is based on E-V data as the only input parameters. The effect of temperature at various pressure values on the bulk modulus, heat capacities, Debye temperature and coefficient of thermal expansion α was discussed. The variation of various optical parameters such as: the dielectric function, the optical absorption, the refractive index, the extinction coefficient, the optical loss function and the reflectivity at 0GPa, for our compounds, have been studied.

Résumé:

Nous présentons une étude ab-initio des propriétés structurales, élastiques, thermodynamiques, électroniques et optiques des composés CaSrTt (Tt = Si, Ge, Sn et Pb). Afin de bien décrire les propriétés de ces matériaux, les calculs ont été basés sur la théorie DFT avec l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les paramètres des mailles calculés sont en bon accord avec les expériences avec un écart inférieur à 0,67%, 2,74% et 1,7% pour a, b et c respectivement. Pour le volume d'équilibre, l'écart ne dépasse pas 4,7%. De même, les constantes élastiques (C_{ij}) ont été calculées et les modules d'élasticité polycristallin (B et G) ont été estimés en fonction des approximations de Voigt, Reuss et Hill. Nos calculs de la structure de bandes électroniques suggèrent que ces composés sont des semi-conducteurs, en accord avec les données de leurs analogues dans la littérature. Les Propriétés thermodynamiques ont été calculées en utilisant le programme GIBBS qui est basé sur les données E-V comme seuls paramètres d'entrée. L'effet de la température à diverses valeurs de la pression sur le module de compression, capacité calorifique, la température de Debye et le coefficient d'expansion thermique α a été également traité et interprété. La variation des différents paramètres optiques tels que: la fonction diélectrique, l'absorption optique, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, la fonction de perte optique et la réflectivité à 0GPa, pour nos composés, a été étudiée.

ملخص

تقدم دراسة Ab-initio للخصائص البنيوية، المرنة، الألكترونية، الحرارية و الضوئية للمواد CaSrTt (Tt = Si, Ge, Sn et Pb) لوصف صحيح لخصائص هذه المواد واستندت هذه الحسابات على نظرية مع تقريب الانحدار المعمم بغية حساب الخواص البنيوية، ثابت الشبكة عند التوازن المتحصل عليه متوافق مع النتائج العملية المتوفرة مع وجود فجوة أقل من 0.67%، 1.7%، 2.74%، a، b، c على التوالي. بالنسبة لحجم التوازن، الفرق لا يتجاوز 4.7% بالنسبة لـ C_{ij} وحدها مرونة الكريستالات (B و G) وقدرت على أسس تقريبية من فويت، رويس و هيل. حساباتنا تشير أن هيكل الفرة الألكترونية لهذه المركبات هي أشباه الموصلات موافقة للأعمال التطبيقية، تم حساب الخصائص الحرارية باستخدام برنامج قبيل الذي يستند إلى بيانات الطاقة و الحجم. تأثير الحرارة لقيم مختلفة للضغط على معامل الضغط، السعة الحرارية، درجة حرارة ديبي و معامل التمدد الحراري قد تم معالجتها و شرحها. تباين مختلف المعايير البصرية مثل: الدالة العازلة، الامتصاص البصري، معامل الانكسار، معامل الانقراض، دالة الفقدان البصري و الانعكاسية عند ضغط معدوم لمركباتنا قد تم دراستها.