

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS-SÉTIF1 (ALGÉRIE)

THÈSE

Présenté à la Faculté des Sciences
Département de Physique

Pour l'Obtention du Diplôme de

DOCTORAT DE SCIENCES

Option : Physique de Solide

Étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques,
optiques et thermodynamiques de quelques matériaux ternaires

SARRA BOUCENNA

Soutenue publiquement le : 29/01/2020
Devant la commission d'examen :

A. ROUMILI	Président	Prof. à l'Université de Sétif 1
L. LOUAIL	Directeur de thèse	Prof. à l'Université de Sétif 1
H. TRIKI	Examineur	Prof. à l'université Badji Mokhtar-ANNABA
S. DRABLIA	Examineur	MCA à l'université Badji Mokhtar-ANNABA
K. HADDADI	Membre invité	MCA à l'Université de Sétif 1

Dédicaces

A mes chers parents

A mon cher mari Issam Abacha et sa famille

A ma chère tante Nadouche et son mari

A mes frères et ma sœur et leurs petites familles

A Aya et mes deux anges Tasnim et Touka

Je dédie ce travail....

Remerciements

Au nom de Dieu le Clément, le Miséricordieux.

Avant tout, je remercie Allah en premier lieu Dieu tout-puissant qui m'a donné la force et la volonté de continuer à travailler sérieusement et arriver à finir ce travail qui je l'espère constituera une contribution certaine dans le domaine d'identification et caractérisation des matériaux.

Ce travail de thèse a été effectué dans l'Unité de Recherche Matériaux Emergents, du département de physique de l'Université FERHAT ABBAS de Sétif, sous la direction du Professeur L. LOUAIL, Doyen de la Faculté des sciences. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude d'avoir encadré cette thèse, et m'avoir fait confiance durant ces années inclus les deux ans de Magister, en m'accordant une autonomie dans le travail que j'avais à mener. Je lui souhaite, une longue vie et beaucoup de réussite dans sa noble carrière.

Je tiens également à exprimer ma plus vive reconnaissance au Docteur K. HADDADI, Maître de Conférences -A- à l'Université FERHAT ABBAS de Sétif. Il a été comme co-encadreur pour moi, je le remercie pour son suivi, ses conseils judicieux, ses grandes qualités humaines et le soutien qu'il m'a constamment apporté en me faisant profiter de ses compétences et de son enthousiasme.

J'exprime ma profonde gratitude à monsieur A. ROUMILI Professeur à l'université de Sétif, qui a honoré notre travail en acceptant la présidence du jury.

Mes remerciements s'adressent également aux membres de jury : madame H. TRIKI Professeur à l'université Badji Mokhtar-ANNABA; et madame S. DRABLIA Maître de Conférences -A- à l'université Badji Mokhtar-ANNABA qui ont apporté tous leurs soins dans l'évaluation de ce travail.

Vous, mes parents, je vous remercie très très fort, grâce à vous, Dieu m'a permis d'arriver à ce niveau. Merci pour vos encouragements, vos conseils et les conditions que vous m'avez préparé pour bien étudier. Aussi, je remercie ma chère tante Nadia (Nadouche) et son mari mon oncle El Kheir que je les considère comme mes parents, merci pour vos encouragements et invocations en ma faveur.

Enfin, je remercie mon cher mari Issam pour son soutien quotidien indéfectible et sa patience devant la longue période que j'ai dépensée durant cette thèse. Merci d'être à mes côtés durant ces années !

A toutes et à tous encore une fois, merci.

Sarra Boucenna 😊

Dédicaces	ii
Remerciements	iii
Sommaire	v
Liste des figures	ix
Liste des tableaux	xii

CHAPITRE I : Introduction générale

I.1.	PRESENTATION DES MATERIAUX	03
I.2.	OBJECTIFS DE LA THESE	04
I.3.	STRUCTURATION DE LA THESE	05
	BIBLIOGRAPHIES	07

CHAPITRE II : Le cadre théorique de l'outil de calcul

II.1.	CALCULS <i>AB INITIO</i>	13
II.2.	RESOLUTION DE L'EQUATION DE SCHRÖDINGER	14
II.2.1.	Présentation de l'équation et difficulté d'une résolution numérique directe	14
II.2.2.	Découplage électron-nucléon	16
II.3.	APPROXIMATIONS BASEES SUR LA FONCTION D'ONDE	17
II.3.1.	Approche de Hartree et de Hartree-Fock et limites	17
a.	<i>Approximation des électrons sans interaction</i>	17
b.	<i>Approche de Hartree-Fock</i>	18
c.	<i>Limites</i>	20
II.3.2.	Outils de résolution	20
II.4.	THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITE	21
II.4.1.	Approche de Hohenberg-Kohn	22
a.	<i>La densité comme variable naturelle</i>	22
b.	<i>Premier théorème et conséquences</i>	22
c.	<i>Deuxième théorème</i>	23
d.	<i>Recherche sous contrainte</i>	24
II.4.2.	Approche de Kohn-Sham	24
II.4.3.	Points faibles de la DFT	27
a.	<i>Au niveau de l'approche de Hohenberg-Kohn</i>	27
b.	<i>Au niveau des états de Kohn-Sham</i>	27
II.5.	CHOIX D'UNE FONCTIONNELLE D'ECHANGE-CORRELATION	28
II.5.1.	Approximation de la densité locale LDA	29
a.	<i>Limites de cette approximation</i>	30
II.5.2.	Approximations du type GGA	31
II.5.3.	La connexion adiabatique et les fonctionnelles hybrides	32
II.6.	CALCUL DE STRUCTURES ELECTRONIQUES	33
II.6.1.	Systèmes périodiques et base d'ondes planes	34
II.6.2.	Expression des équations de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes	35
II.6.3.	Résolution numérique des équations de Kohn-Sham	36

a.	<i>Echantillonnage de la zone de Brillouin</i>	36
b.	<i>Expression de la densité électronique</i>	37
c.	<i>Démarche de résolution numérique</i>	38
II.7.	COMMENT REDUIRE LE NOMBRE D'ONDES PLANES UTILISEES?	39
II.7.1.	Approximation du cœur gelé	39
II.7.2.	Approximation des pseudopotentiels	40
a.	<i>Présentation</i>	40
b.	<i>Exemples de pseudopotentiels</i>	42
II.7.3.	Expression de l'énergie totale dans l'approche pseudo-potentielle	45
	BIBLIOGRAPHIES	46

CHAPITRE III : Détails de calcul

III.1.	PRESENTATION DU CODE CASTEP	51
III.2.	OPTIMISATION GEOMETRIQUE	52
III.3.	PARAMETRES DE CALCULS	52
III.4.	CALCUL DE PROPRIETES	54
III.4.1.	Propriétés structurales	54
a.	<i>La structure cristalline</i>	54
b.	<i>L'équation d'état</i>	54
III.4.2.	Propriétés électroniques	56
a.	<i>Structure de bandes électroniques</i>	56
b.	<i>Densité d'états électroniques</i>	58
III.4.3.	Propriétés élastiques	58
III.4.4.	Propriétés optiques	61
III.4.5.	Propriétés thermodynamiques	63
	BIBLIOGRAPHIES	66

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV.1.	PROPRIETES STRUCTURALES	70
IV.1.1	Propriétés structurales de Ca_4TiN_4	70
IV.1.1.1	Propriétés structurales à l'équilibre de Ca_4TiN_4	71
IV.1.1.2	Equation d'état de Ca_4TiN_4	71
IV.1.1.3	Effet de la pression sur les paramètres structuraux de Ca_4TiN_4	75
IV.1.2	Propriétés structurales de Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4	75
IV.1.2.1	Propriétés structurales de Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 à l'équilibre	78
IV.1.2.2	Equation d'état de Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4	80
IV.1.2.3	Effet de la pression sur les paramètres structuraux de Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4	83
IV.2.	PROPRIETES ELECTRONIQUES	86
IV.2.1.	Propriétés électroniques du composé Ca_4TiN_4 à pression nulle	86

	IV.2.1.1	Structure de bandes électroniques	86
	IV.2.1.2	Densité d'états électroniques	87
	IV.2.1.3	Analyse de population de Mulliken	88
	IV.2.1.4	Densité de charge électronique	89
	IV.2.2.	Effet de la pression sur les propriétés électroniques de Ca_4TiN_4	91
	IV.2.3.	Propriétés électroniques des composés Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 à pression nulle	92
	IV.2.3.1	Structure de bandes électroniques	92
	IV.2.3.2	Densité d'états électroniques	95
	IV.2.3.3	Analyse de population de Mulliken	97
	IV.2.3.4	Densité de charge électronique	99
	IV.2.4.	Effet de la pression sur les propriétés électroniques de Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4	100
IV.3		PROPRIETES OPTIQUES	102
	IV.3.1.	La fonction diélectrique	102
	IV.3.2.	Absorption optique	106
	IV.3.3.	Indice de réfraction et le coefficient d'extinction	108
	IV.3.4.	Fonction de perte optique et la réflectivité	110
	IV.3.5.	L'effet de la pression sur les constantes optiques	112
IV.4.		PROPRIETES ELASTIQUES	116
	IV.4.1.	Propriétés élastiques du composé Ca_4TiN_4 à pression nulle	116
	IV.4.1.1	Constantes élastiques anisotropes C_{ij}	116
	IV.4.1.2	Stabilité mécanique	119
	IV.4.1.3	Les modules d'élasticités polycristallins	120
	IV.4.1.4	Anisotropie élastique	120
	IV.4.1.5	Température de Debye et les vitesses d'ondes élastiques	121
	IV.4.2.	Effet de la pression sur les propriétés élastiques du composé Ca_4TiN_4	122
	IV.4.1.1	L'effet de la pression sur les constantes élastiques	122
	IV.4.1.2	Stabilité mécanique sous pression	124
	IV.4.1.3	Effet de la pression sur les modules d'élasticité isotropes	110
	IV.4.1.4	Evolution de l'anisotropie élastique sous pression	124
			126
	IV.4.3.	Propriétés élastiques des composés Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 à pression nulle	127
	IV.4.3.1	Constantes élastiques anisotropes C_{ij}	127
	IV.4.3.2	Stabilité mécanique	127
	IV.4.3.3	Les modules d'élasticités polycristallins	129
	IV.4.3.4	Anisotropie élastique	131
	IV.4.3.5	Température de Debye et les vitesses d'ondes élastiques	132
	IV.4.4.	Effet de la pression sur les propriétés élastiques des composés Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4	132
	IV.4.4.1	L'effet de la pression sur les constantes élastiques	132
	IV.4.4.2	Stabilité mécanique sous pression	136
	IV.4.4.3	Effet de la pression sur les modules d'élasticité isotropes	136
	IV.4.4.4	Evolution de l'anisotropie élastique sous pression	139

IV.5.	PROPRIETES THERMODYNAMIQUES	142
IV.5.1.	Volume de maille sous température	142
IV.5.2.	Effet de la température sur le module de compressibilité	142
IV.5.3.	Coefficient d'expansion thermique sous température	146
IV.5.4.	Capacité calorifique	148
	IV.5.4.1 La capacité calorifique à volume constante	148
	IV.5.4.2 La capacité calorifique à pression constante	150
IV.5.4.	Température de Debye	152
	BIBLIOGRAPHIES	154
	<i>Conclusion générale</i>	157
	Annexe: Travaux scientifiques	160

LISTE DES FIGURES

Figure III.1 : Première zone de Brillouin pour le réseau triclinique ($P\bar{1}$) et les points- k de haute symétrie. (g_1 , g_2 et g_3 sont les vecteurs du réseau réciproque).	57
Figure III.2 : Première zone de Brillouin pour le réseau monoclinique ($P_{2_1/c}$) et les points- k de haute symétrie. (g_1 , g_2 et g_3 sont les vecteurs du réseau réciproque).	57
Figure III.3 : Représentation graphique des différents modules d'élasticité. Les flèches rouges indiquent la direction de la contrainte, et les flèches vertes représentent la direction dans laquelle la déformation est mesurée.	59
Figure IV.1 : La structure triclinique de Ca_4TiN_4	70
Figure IV.2: Variation de l'énergie totale/molécule en fonction du volume dans la structure triclinique de Ca_4TiN_4 , obtenue avec la GGA.	73
Figure IV.3: Equation d'état $P(V)$ pour Ca_4TiN_4 , obtenue avec la GGA.	74
Figure IV.4: Evolution des paramètres de réseau a , b et c avec de la pression (a) et la variation des angles α , β et γ en fonction de la pression (b) pour Ca_4TiN_4 .	76
Figure IV.5: La structure monoclinique des deux composés Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 .	78
Figure IV.6: Variation de l'énergie totale/molécule en fonction du volume dans la structure monoclinique de Ca_4SiN_4 , obtenue avec la GGA.	81
Figure IV.7 : Variation de l'énergie totale/molécule en fonction du volume dans la structure monoclinique de Ca_4GeN_4 , obtenue avec la GGA.	81
Figure IV.8 : Equation d'état $P(V)$ pour Ca_4SiN_4 , obtenue avec la GGA.	82
Figure IV.9 : Equation d'état $P(V)$ pour Ca_4GeN_4 , obtenue avec la GGA.	82
Figure IV.10 : Evolution des paramètres de réseau a , b et c avec de la pression (a) et la variation de l'angle β en fonction de la pression (b) pour Ca_4SiN_4 .	84
Figure IV.11 : Evolution des paramètres de réseau a , b et c avec de la pression (a) et la variation de l'angle β en fonction de la pression (b) pour Ca_4GeN_4 .	85
Figure IV.12 : Structure de bandes électroniques et densité d'états électroniques totale pour Ca_4TiN_4 .	86
Figure IV.13 : Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour Ca_4TiN_4	87
Figure IV.14: Densité de charge (en $e/\text{Å}^3$) dans le plan cristallographique qui contient les trois différents éléments chimiques formant Ca_4TiN_4	91
Figure IV.15 : Bande interdite de Ca_4TiN_4 suivant les directions de haute symétrie en fonction de la pression.	92
Figure IV.16 : Structure de bandes électroniques et densité d'états électroniques totale pour Ca_4SiN_4 .	93
Figure IV.17 : Structure de bandes électroniques et densité d'états électroniques totale pour Ca_4GeN_4	93
Figure IV.18 : Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour Ca_4SiN_4	95
Figure IV.19 : Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour Ca_4GeN_4 .	96
Figure IV.20: Densité de charge (en $e/\text{Å}^3$) dans le plan cristallographique qui contient les trois différents éléments chimiques formant Ca_4SiN_4	99
Figure IV.21: Densité de charge (en $e/\text{Å}^3$) dans le plan cristallographique qui contient les trois différents éléments chimiques formant Ca_4GeN_4	100

Figure IV.22 : <i>Bande interdite de Ca_4SiN_4 suivant les directions de haute symetrie en fonction de la pression.</i>	101
Figure IV.23 : <i>Bande interdite de Ca_4GeN_4 suivant les directions de haute symetrie en fonction de la pression.</i>	101
Figure IV.24 : <i>Partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour Ca_4TiN_4.</i>	104
Figure IV.25 : <i>Partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour Ca_4SiN_4.</i>	105
Figure IV.26 : <i>Partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour Ca_4GeN_4.</i>	105
Figure IV.27 : <i>Dépendance énergétique de l'absorption α pour Ca_4TiN_4.</i>	106
Figure IV.28: <i>Dépendance énergétique de l'absorption α pour Ca_4SiN_4.</i>	107
Figure IV.29: <i>Dépendance énergétique de l'absorption α pour Ca_4GeN_4.</i>	107
Figure IV.30 : <i>Indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ pour Ca_4TiN_4.</i>	108
Figure IV.31 : <i>Indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ pour Ca_4SiN_4.</i>	109
Figure IV.32 : <i>Indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ pour Ca_4GeN_4.</i>	109
Figure IV.33 : <i>Spectre de réflectivité optique $R(\omega)$ et spectre de perte d'énergie d'électrons $L(\omega)$ pour Ca_4TiN_4.</i>	110
Figure IV.34 : <i>Spectre de réflectivité optique $R(\omega)$ et spectre de perte d'énergie d'électrons $L(\omega)$ pour Ca_4SiN_4.</i>	111
Figure IV.35: <i>Spectre de réflectivité optique $R(\omega)$ et spectre de perte d'énergie d'électrons $L(\omega)$ pour Ca_4GeN_4.</i>	111
Figure IV.36: <i>Variation des constantes optiques en fonction de la pression pour Ca_4TiN_4.</i>	113
Figure IV.37: <i>Variation des constantes optiques en fonction de la pression pour Ca_4SiN_4.</i>	114
Figure IV.38: <i>Variation des constantes optiques en fonction de la pression pour Ca_4GeN_4.</i>	115
Figure IV.39 : <i>Variation des constantes élastiques avec la pression pour Ca_4TiN_4</i>	123
Figure IV.40 : <i>Effet de la pression sur le module de compression B, module de cisaillement G et le module de Young E de Ca_4TiN_4.</i>	125
Figure IV.41: <i>Effet de la pression sur les rapports de Poisson et de Pugh de Ca_4TiN_4.</i>	125
Figure IV.42: <i>Variation du coefficient d'anisotropie universel A^U de Ca_4TiN_4 en fonction de la pression.</i>	126
Figure IV.43 : <i>Variation des constantes élastiques avec la pression pour Ca_4SiN_4.</i>	134
Figure IV.44: <i>Variation des constantes élastiques avec la pression pour Ca_4GeN_4</i>	135
Figure IV.45: <i>Effet de la pression sur le module de compression B, module de cisaillement G et le module de Young E de Ca_4SiN_4.</i>	137

Figure IV.46: <i>Effet de la pression sur les rapports de Poisson et de Pugh de Ca_4SiN_4.</i>	137
Figure IV.47: <i>Effet de la pression sur le module de compression B, module de cisaillement G et le module de Young E de Ca_4GeN_4.</i>	138
Figure IV.48: <i>Effet de la pression sur les rapports de Poisson et de Pugh de Ca_4GeN_4.</i>	138
Figure IV.49: <i>Variation des facteurs d'anisotropies de cisaillement de Ca_4SiN_4 en fonction de la pression.</i>	140
Figure IV.50: <i>Variation des coefficients d'anisotropies en compression A^B et en cisaillement A^B de Ca_4SiN_4 en fonction de la pression.</i>	140
Figure IV.51: <i>Variation des facteurs d'anisotropies de cisaillement de Ca_4GeN_4 en fonction de la pression.</i>	141
Figure IV.52: <i>Variation des coefficients d'anisotropies en compression A^B et en cisaillement A^B de Ca_4GeN_4 en fonction de la pression.</i>	141
Figure IV.53: <i>Variation du volume de la maille avec la température à différentes pressions pour Ca_4TiN_4.</i>	143
Figure IV.54: <i>Variation du volume de la maille avec la température à différentes pressions pour Ca_4SiN_4.</i>	143
Figure IV.55: <i>Variation du volume de la maille avec la température à différentes pressions pour Ca_4GeN_4.</i>	144
Figure IV.56: <i>Variation du module de compressibilité avec la température à différentes pressions pour Ca_4TiN_4.</i>	144
Figure IV.57: <i>Variation du module de compressibilité avec la température à différentes pressions pour Ca_4SiN_4.</i>	145
Figure IV.58: <i>Variation du module de compressibilité avec la température à différentes pressions pour Ca_4GeN_4.</i>	145
Figure IV.59: <i>Variation du coefficient d'expansion α avec la température à différentes pressions pour Ca_4TiN_4.</i>	146
Figure IV.60: <i>Variation du coefficient d'expansion α avec la température à différentes pressions pour Ca_4SiN_4.</i>	147
Figure IV.61: <i>Variation du coefficient d'expansion α avec la température à différentes pressions pour Ca_4GeN_4.</i>	147
Figure IV.62: <i>Variation de la capacité calorifique C_V avec la température à différentes pressions pour Ca_4TiN_4.</i>	148
Figure IV.63: <i>Variation de la capacité calorifique C_V avec la température à différentes pressions pour Ca_4SiN_4.</i>	149
Figure IV.64: <i>Variation de la capacité calorifique C_V avec la température à différentes pressions pour Ca_4GeN_4.</i>	149
Figure IV.65: <i>Variation de la capacité calorifique C_P avec la température à différentes pressions pour Ca_4TiN_4.</i>	150
Figure IV.66: <i>Variation de la capacité calorifique C_P avec la température à différentes pressions pour Ca_4SiN_4.</i>	151
Figure IV.67: <i>Variation de la capacité calorifique C_P avec la température à différentes pressions pour Ca_4GeN_4.</i>	151
Figure IV.68: <i>Variation de la température de Debye avec la température à différentes pressions pour Ca_4TiN_4.</i>	152
Figure IV.69: <i>Variation de la température de Debye avec la température à différentes pressions pour Ca_4SiN_4.</i>	153
Figure IV.70: <i>Variation de la température de Debye avec la température à différentes pressions pour Ca_4GeN_4.</i>	153

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Les coordonnées atomiques de la structure triclinique de Ca_4TiN_4 et de la structure monoclinique de Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 calculés à 0 GPa et 0 K avec la GGA et LDA.	71
Tableau 2: Paramètres structuraux d'équilibre (à 0 GPa et 0 K), le volume d'équilibre V_0 , la densité ρ et les distances interatomiques d de Ca_4TiN_4 , calculées avec GGA et LDA, en comparaison avec les mesures expérimentales.	72
Tableau 3 : Volume d'équilibre V_0 , énergie totale E_{tot} , module de compressibilité B_0 et sa première dérivée par rapport à la pression B'_0 pour Ca_4TiN_4 , Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 , obtenus par lissage des équations d'état $E(V)$ et $P(V)$ via les équations d'état et de Birch-Murnaghan.	74
Tableau 4: Les positions atomiques de la structure monoclinique de Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 calculées à 0 GPa et 0 K avec la GGA et LDA, avec les mesures expérimentales disponibles	77
Tableau 5: Paramètres structuraux d'équilibre (à 0 GPa et 0 K), le volume d'équilibre V_0 , la densité ρ et les distances interatomiques d de Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 , calculées avec GGA et LDA, en comparaison avec les mesures expérimentales.	79
Tableau 6: Résultats de l'analyse de population de Mulliken :charges partielles et totales et charges transférées (e), population atomique (P) et l'ionicté de population P_i pour Ca_4TiN_4 obtenus avec la GGA et LDA.	90
Tableau 7: Energies des transitions (bandes interdites) suivant les directions de haute symétrie de la 1ZB de Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 , calculées à 0 GPa par GGA et LDA et les coefficients de pression de premier ordre $\frac{\partial E_g}{\partial P}$ (en 10^{-3} eV/GPa) trouvés par GGA.	94
Tableau 8: Résultats de l'analyse de population de Mulliken :charges partielles et totales et charges transférées (e) de Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 obtenus avec la GGA et LDA.	98
Tableau 9: Constantes optiques statiques à 0 GPa pour Ca_4TiN_4 , Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 .	104
Tableau 10: Coefficients de pression de premier ordre α et de deuxième ordre β ($\alpha = \partial X / \partial P$ et $\beta = \partial^2 X / \partial P^2$) de ϵ_1 , n et R pour Ca_4TiN_4 , Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 .	112
Tableau 11: Constantes élastiques anisotropes C_{ij} (en GPa), et constantes de complaisance S_{ij} (en 10^{-4} GPa^{-1}), pour Ca_4TiN_4 , calculées à 0 GPa dans le cadre des approximations GGA et LDA.	118
Tableau 12: Module de compression (B en GPa), module de cisaillement (G en GPa), module de Young isotrope et anisotrope (E en GPa), le rapport de Poisson isotrope et anisotrope (μ) et la température de Debye (θ_D en K) pour Ca_4TiN_4 , calculées à 0 GPa dans le cadre des approximations GGA et LDA.	121
Tableau 13: Constantes élastiques anisotropes C_{ij} (en GPa), et constantes de complaisance S_{ij} (en 10^{-4} GPa^{-1}), pour Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 , calculées à 0 GPa dans le cadre des approximations GGA et LDA.	128
Tableau 14: Module de compression (B en GPa), module de cisaillement (G en GPa), module de Young isotrope et anisotrope (E en GPa), le rapport de Poisson isotrope et anisotrope (μ) et la température de Debye (θ_D en K) pour Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 , calculées à 0 GPa dans le cadre des approximations GGA et LDA.	130
Tableau 15: L'anisotropie élastique en cisaillement A^G , l'anisotropie élastique en compression A^B et les facteurs d'anisotropies du cisaillement pour les plans (100), (010) et (001) pour Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 , calculées à 0 GPa dans le cadre des approximations GGA et LDA.	132

Tableau 16: *Coefficients de pression de première ordre α et de deuxième ordre β de C_{ij} , obtenues par lissage quadratique des diagrammes $C_{ij}(P)$, pour Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 .* 133

CHAPITRE 1

Introduction générale

I. Introduction générale

*« The beginning is the most important
part of the work. »*

Plato



a physique des matériaux constitue un domaine très actif dans la recherche scientifique et le développement technologique qui embrasse les différents secteurs industriels. Ce domaine ne fera que progresser plus en plus dans les applications technologiques, les notions fondamentales de la physique du solide avec un aperçu des principales caractéristiques des matériaux (métaux et alliages, céramiques, verres, polymères,...), leur élaboration et leurs applications. Une attention particulière est accordée aux propriétés structurales, mécaniques (élasticité, métallurgie physique), électroniques (diélectriques, semiconducteurs, conducteurs) optiques, magnétiques et même thermodynamiques.

Les techniques de calcul des propriétés physiques des matériaux, mises au point au cours de dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes *ab_initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil de base. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction des nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

I.1. PRESENTATION DES MATERIAUX

Les matériaux solides sont classés selon leur composition chimique. Il existe des matériaux semiconducteurs élémentaires tels que le silicium (*Si*) et le germanium (*Ge*), qui appartiennent au groupe principal IV du tableau périodique. Il existe également des matériaux composites, binaires, ternaires, quaternaires, voire quinaires, respectivement constitués de deux, trois, quatre ou cinq espèces chimiques différentes. Les éléments du groupe IV sont exceptionnels dans le tableau périodique en ce sens que l'enveloppe extérieure des atomes individuels est exactement à moitié rempli. Par un échange de quatre électrons de la coque extérieure avec un autre atome du groupe IV, une structure cristalline tétravalent tridimensionnelle sans direction préférentielle peut être réalisée.

Le silicium et le germanium sont des matériaux étant utilisés depuis longtemps dans divers applications technologiques, ils ont combiné par d'autres éléments du groupe V comme par exemple l'azote N [3-10] pour former des matériaux binaires présentent un grand intérêt en raison de leurs propriétés physique.

Dans les dernières années et depuis l'apparition de l'article de DiSalvo en 1990 [11] et la revue fondamentale de Brese et O'Keeffe sur la chimie des composées à base d'azote en 1992 [12], l'intérêt d'étudier et de synthétiser des matériaux ternaires ou quaternaires à base d'azote a augmenté [13-55], d'une part à cause des propriétés physiques très variées de nombreux composés de nitrures binaires et de leurs applications technologiques potentiellement utiles [56-71]. Ils sont caractériser par des propriétés intéressantes du point de vue électronique (métallique à isolant ou supraconducteur), optique et optoélectronique (bandes d'absorption / émission allant des UV (ultraviolets) au visible, NIR (proche infrarouge)), thermique (conductivité thermique faible à élevée, dilatation), propriétés magnétiques (paramagnétiques à ferromagnétiques) et mécaniques (dureté tendre à extrême). D'autre part à cause des progrès de la méthodologie de synthèse et d'élaboration. En général, la synthèse des composés ternaire à base d'azote est plus exigeant sur le plan expérimental que ces analogues du oxydes, sulfures, halogénures ou phosphures.

Cela a conduit à la découverte et le développement de la famille des matériaux ternaires II-IV-V spécialement conçus par l'azote du groupe V, les métaux alcalino-terreux du groupe II et le silicium ou le germanium du groupe IVb, ou encore des métaux de transition du groupe IVa (titane, zirconium et hafnium). Par conséquent, la compréhension approfondie des relations structures-propriétés a permis la conception de nouveaux matériaux de nitrure de plus en plus complexes dotés de fonctionnalités utiles.

Un nombre croissant de nouveaux composés complexes de nitride des métaux de transition et nitride- métalloïde ternaires ont été identifiés et plusieurs méthodes de synthèse ont été développées [13-35]. En effet, parmi ces nombreux composés, plusieurs matériaux ternaires à base des éléments alcalino-terreux sont formés [21-55], vue leurs propriétés physiques inédit telles qu'un faible travail électronique, en raison du confinement quantique des électrons de conduction [72]. Du point de vue chimique, la liaison de ces composés est remarquable [73-77].

Dans notre travail, nous nous intéressons à étudier les propriétés physiques des trois matériaux ternaires à base d'azote et de calcium contenant un métal de transition (*Ti* titane) du groupe IVa ou un élément métalloïde du groupe principal IV (*Si* ou *Ge*), c'est la famille Ca_4XN_4 ($\text{X}=\text{Ti}$, *Si* ou *Ge*). A notre connaissance et à part l'élaboration et la détermination de paramètres structurales de ces matériaux ternaire Ca_4XN_4 ($\text{X}=\text{Ti}$, *Si* ou *Ge*) [42,43,78], leurs propriétés physiques fondamentales n'ont pas encore été étudiées expérimentalement ou théoriquement. Le nitrure de calcium germanium Ca_4GeN_4 a été le premier synthétisé en 1999 par S. J. Clarke and S. J. DiSalvo [78], sous forme de cristaux à partir des tubes de niobium scellés à 760 ° C, en utilisant du sodium liquide comme milieu de croissance. En 2006 et par J. L. Hunting et al. [42] , le Ca_4TiN_4 a été synthétisé dans des tubes scellés en niobium en utilisant du nitrure de lithium comme flux à 900 °C. Les monocristaux de Ca_4SiN_4 ont été trouvé dans le produit préparé par H. Yamane and H. Morito en 2013 [43], en chauffant du Ba, Ca, Si, NaN_3 et du Na à 900 ° C.

I.2. OBJECTIFS DE LA THESE

Les études ab-initio employant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, *Density Functional Theory*) développée par Hohenberg-Kohn [79]

et Kohn-Sham [80] menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, et ont donné des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales. Parmi ces méthodes ab-initio, la méthode (PP-PW, *pseudo-potential plane-wave*) qui est basée sur la description pseudopotentielle de l'interaction électron-ion et l'utilisation du jeu de bases d'ondes planes pour l'expansion des orbitales mono électroniques, c'est l'une des plus précises méthodes, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la DFT et donc la simulation numérique des propriétés physico-chimiques des matériaux de tous types.

Cette thèse a pour but de contribuer à la détermination des propriétés structurales, électroniques, élastiques, optiques et les propriétés thermodynamiques de matériaux ternaires à base d'azote et de calcium Ca_4XN_4 ($X \equiv \text{Ti, Ge et Si}$) en utilisant le formalisme des pseudopotentiels et les ondes planes basé sur la DFT comme elle est implémentée dans le code CASTEP [81]. Dans cette étude, les différentes propriétés étudiées pour ces matériaux investis ont été examinées sous l'effet de la pression entre 0 et 20 GPa. Les propriétés thermodynamiques ont été explorées dans la gamme de température 0 – 1400 K, 0 - 975 K et 0 - 875 K pour Ca_4TiN_4 , Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 respectivement, en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye moyennant le programme GIBBS [82].

I.3. STRUCTURATION DE LA THESE

Dans le cadre de cette thèse, nous représentons dans le chapitre II la théorie sur laquelle sont basés nos calculs à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). On présente : l'équation de Schrödinger, l'approximation de Born-Oppenheimer, les équations de Kohn et Sham, les approximations de la densité locale et du gradient généralisé et la méthode de la résolution des équations de Kohn et Sham en basant sur les approches employées dans cette études: l'approche des ondes planes pour l'expansion des orbitales mono électroniques de Kohn-Sham et l'approche des pseudopotentiels pour traiter l'interaction coulombienne électrons-noyau (potentiel externe).

Le troisième chapitre est consacré au détails de calculs appliqués dans le cadre de cette approche théorique : premièrement, nous présentons le code CASTEP employé pour simuler les propriétés structurales, électroniques, mécaniques et

I. Introduction générale

optiques des systèmes considérés. Ensuite nous présentons la structure cristalline de nos matériaux étudiés, ainsi que la théorie des propriétés considérées. Nous finissons ce chapitre par la représentation du programme GIBBS utilisé pour calculer les propriétés thermodynamiques de nos systèmes.

Le dernier chapitre est dédié aux résultats et discussions : nous effectuons d'abord une étude sur les propriétés structurales, électroniques, mécaniques et optiques des matériaux étudiés à l'état d'équilibre (pression et température nulles), ensuite nous montrons l'effet de la pression hydrostatique sur ces propriétés. Nous complétons notre étude par le calcul des propriétés thermodynamiques.

Enfin une conclusion générale résumant nos résultats et les perspectives.

BIBLIOGRAPHIES

- [1] S.M. Sze, *The Physics of Semiconductor Devices*, (Wiley, New York, 1969) pp. 12-20.
- [2] N.W. Ashcroft and ND Mermin, *Solid State Physics*, (Holt, Rinehart and Winston, Philadelphia, 1976) pp. 566 et seq 272600.
- [3] G. Petzow and G. Herrmann, *M. Struct. Bonding*. 102 (2002) 47.
- [4] A. Rosenflanz, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci* 4 (1999) 453.
- [5] A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fuess P. Kroll, and R. Boehler, *Nature ~London!* 400 (1999) 340.
- [6] T. Sekine, H. He, T. Kobayashi, M. Zhang, and F. Xu, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 3706.
- [7] J.Z. Jiang, K. Stahl, R.W. Berg, D.J. Frost, T.J. Zhou, and P.X. Shi, *Europhys. Lett.* 51 (2000) 62.
- [8] G. Serghiou, G. Miehe, O. Tschauner, A. Zerr, and R. Boehler, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 4659.
- [9] K. Leinenweber, M. O’Keeffe, M. Somayazulu, H. Hubert, P.F. McMillan, and G.H. Wolf, *Chem. A Eur. J.* 5 (1999) 3076.
- [10] S.K. Deb, J. Dong, H. Hubert, P.F. McMillan, and O.F. Sankey, *Solid State Commun.* 114 (2000) 137.
- [11] F.J. DiSalvo, *Science* 247 (1990) 649.
- [12] N.A. Brese and M. O’Keeffe, *Struct. Bonding (Berlin)* 79 (1982) 307.
- [13] H. Luo, H. Wang, G. Zou, E. Bauer, T.M. McCleskey, A.K. Burrell and Q. Jia, *Trans. Electr. Electron. Mater.* 11 (2010) 54.
- [14] G. Farault, R. Gautier, C.F. Baker, A. Bowman and D.H. Gregory, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3922.
- [15] H. Luo, H. Wang, Z. Bi, D.M. Feldmann, Y. Wang, A.K. Burrell, T.M. McCleskey, E. Bauer, M.E. Hawley and Q. Jia, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 15224.
- [16] A. Kaur, E.R. Ylvisaker, Y. Li, G. Galli, W.E. Pickett, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 155125.
- [17] D.H. Gregory, P.M. O’Meara, A.G. Gordon, D.J. Siddons, A.J. Blake, M.G. Barker, T.A. Hamor and P.P. Edwards, *J. Alloys Compd.* 317–318 (2001) 237.

- [18] A. El-Himri, P. Núñez, F. Sapiña, R. Ibáñez, A. Beltrán and J. Martínez-Agudo, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 2423.
- [19] A. Fischer, J.O. Müller and M. Antonietti, A. Thomas, *ACS Nano* 2 (2008) 2489.
- [20] A. Gomathi, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 870.
- [21] D.A. Vennos, M.E. Badding, and F.J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 4059.
- [22] D.A. Vennos and F.J. DiSalvo, *J. Solid State Chem.* 98 (1992) 318.
- [23] T. Yamamoto, S. Kikkawa, and F. Kanamaru, *J. Solid State Chem.* 119 (1995) 161.
- [24] M.Y. Chern, D.A. Vennos, and F.J. DiSalvo, *J. Solid State Chem.* 96 (1992) 415.
- [25] M.Y. Chern and F.J. DiSalvo, *J. Solid State Chem.* 88 (1990) 459.
- [26] A. Gudat, S. Haag, R. Kniep, and A. Rabenau, *J. Less-Common Met.* 159 (1990) 29.
- [27] H. Jacobs and E. von Pinkowski, *J. less-Common Met.* 146 (1989) 147.
- [28] A. Gudat, P. Hohn, R. Kniep, and A. Rabenau, *Z. Naturforsch.* 46b (1991) 566.
- [29] S.H. Elder, L.H. Doerrer, F.J. DiSalvo, J.B. Parise, D. Guyomard, and J.M. Tarascon, *Chem. Mater.* 4 (1992) 928.
- [30] P.S. Herle, M.S. Hegde, N.Y. Vasanthacharya, J. Gopalakrishnan, and G.N. Subbanna, *J. Solid State Chem.* 112 (1994) 208.
- [31] D.S. Bem, C.P. Gibson, H.-C. zur Loye, *Chem. Mater.* 5 (1993) 397.
- [32] D.S. Bem, J.D. Houmes, and H.-C. zur Loye, in “Materials Science Forum: Soft Chemistry Routes to New Materials: Chimie Douce” (J. Rouxel, M. Tournoux, and R. Brec, Eds.), Trans Tech Publications, Switzerland. 152 (1993) 183.
- [33] D.S. Bem, C.M. Lampe-Onnerud, H.P. Olsen, and H.-C. zur Loye, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 581.
- [34] P.S. Herle, N.Y. Vasanthacharya, M.S. Hegde, and J. Gopalakrishnan, *J. Alloys and Comp.* 217 (1995) 22.
- [35] K.S. Weil and P.N. Kumta, *Journal Of Solid State Chemistry* 128 (1997) 185.
- [36] M.G. Barker, M.J. Begley, P.P. Edwards, D.H. Gregory and S.E. Smith, *Dalton Trans.* (1996) 1.

- [37] G. Cordier, P. Höhn, R. Kniep and A. Rabenau and Z. Anorg. Allg. Chem. 58 (1990) 591.
- [38] D.H. Gregory, M.G. Barker, P.P. Edwards and D.J. Siddons, Inorg. Chem. 34 (1995) 5195.
- [39] H. Jacobs and B. Hellmann, J. Alloys Compd. 191 (1993) 51.
- [40] V. Balbarin, R.B. Van-Dover and F.J. DiSalvo, J. Phys. Chem. Solids 57 (1996) 1919.
- [41] R. Niewa, D.A. Zharebtsov, W. Schnelle, and F.R. Wagner, Inorganic Chemistry 43 (2004) 6188.
- [42] J.L. Hunting, M.M. Szymanski, P.E. Johnson, C.B. Kellar and F.J. DiSalvo, J. Solid State Chem. 180 (2007) 31.
- [43] H. Yamane and H. Morito, Inorg. Chem. 52 (2013) 5559.
- [44] L. Wang, K. Tang, Y. Zhu, Q. Li, B. Zhu, L.C. Wang, L. Si and Y. Qian J. Mater. Chem. 22 (2012) 14559.
- [45] M.Y. Chern and F.J. DiSalvo, J. Solid State Chem. 88 (1990) 528.
- [46] H. Yamane and F.J. DiSalvo, J. Solid State Chem. 119 (1995) 375.
- [47] F.K.-J. Helmlinger, P. Hohn, R. Kniep, Z. Naturforsch. 48b (1993) 566.
- [48] O. Seeger, M. Hofmann, J. Strahle, J.P. Laval, B. Frit, Z. Anorg. Allg. Chem. 620 (1994) 2008.
- [49] D.H. Gregory, M.G. Barker, P.P. Edwards, D.J. Siddons, Inorg. Chem. 34 (1995) 3912.
- [50] X.Z. Chen, H.A. Eick, W. Lasocha, J. Solid State Chem. 138 (1998) 297
- [51] A. Bowman, D.H. Gregory, Journal of Alloys and Compounds 348 (2003) 80.
- [52] D.H. Gregory, M.G. Barker, P.P. Edwards, M. Slaski and D.J. Siddons, J. Solid State Chem. 137 (1998) 62.
- [53] D.H. Gregory, M.G. Barker, P.P. Edwards and D.J. Siddons, Inorg. Chem. 35 (1996) 7608.
- [54] D.H. Gregory, M.G. Barker, P.P. Edwards and D.J. Siddons, Inorg. Chem. 37 (1998) 3775.
- [55] F. Hintze, F. Hummel, P.J. Schmidt, D. Wiechert, and W. Schnick, Chem. Mater. 24 (2012) 402.
- [56] R.S. Ningthoujam and N.S. Gajbhiye, Progress in Materials Science 70 (2015) 50.

- [57] N. Tapia-Ruiz, M. Segalés, D.H. Gregory, *Coordination Chemistry Reviews* 257 (2013) 1978.
- [58] W. Schnick, *Angew. Chem., Int. Ed.* 32 (1993) 806.
- [59] W. Schnick and H. Huppertz, *Chem.–Eur. J.* 3 (1997) 679.
- [60] N. E. Brese and M. O'Keeffe, *Struct. Bonding* 79 (1992) 307.
- [61] F.J. DiSalvo and S.J. Clarke, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 1 (1996) 241.
- [62] D.H. Gregory, *Dalton Trans.* (1999) 259.
- [63] R. Kniep, *Pure Appl. Chem.* 69 (1997) 185.
- [64] R. Niewa and H. Jacobs, *Chem. Rev.* 96 (1996) 2053.
- [65] A. Simon, *Coord. Chem. Rev.* 163 (1997) 253.
- [66] D.H. Gregory, *Coord. Chem. Rev.* 215 (2001) 301.
- [67] D.A. Headspith and M.G. Francesconi, *Top. Catal.* 52 (2009) 1611.
- [68] L. Hongmei, W. Haiyan, Z. Guifu, B. Eve, M.M. Thomas, K.B. Anthony and J. Quanxi, *Trans. Electr. Electron. Mater.* 11 (2010) 54.
- [69] J. M. Cameron, R.W. Hughes, Y. Zhao and D.H. Gregory, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 4099.
- [70] N. Tapia-Ruiz, M. Segalés and D.H. Gregory, *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 1978.
- [71] E. Orisakwe, B. Fontaine, D.H. Gregory, R. Gautier and J-F. Halet, *RSC Adv.* 4 (2014) 31981.
- [72] M.G. Burt, V. Heine, *J. Phys. C* 11 (1978) 961.
- [73] C. Röhr, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 1199.
- [74] P.E. Rauch, A. Simon, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31 (1992) 1519.
- [75] G.F. Snyder, A. Simon, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 1996;
- [76] G.F. Snyder, A. Simon, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (6) (1994) 689.
- [77] J.M. Oliva *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005) 1023.
- [78] S.J. Clarke and F.J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 2631
- [79] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136 (1964) 864.
- [80] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A.* 140 (1965) 1133.
- [81] M.D. Segall, P.J.D Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark and M. C. Payne, *J. Phys. Cond. Matter.* 14 (2002) 2717.
- [82] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña. *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.

CHAPITRE 2

Cadre théorique de l'outil de calcul

II. Le cadre théorique de l'outil de calcul

« It therefore becomes desirable that approximate practical methods of applying quantum mechanics should be developed, which can lead to an explanation of the main features of complex atomic systems without too much computation »

Paul Dirac

i dès 1929 Paul Dirac soulignait déjà la nécessité de développer des approximations permettant la résolution de l'équation de Schrödinger pour des systèmes réels [1], il a fallu attendre le milieu des années soixante et les travaux de Hohenberg [2], Kohn [2; 3] et Sham [3] pour qu'une telle méthode voit le jour. En démontrant qu'il était possible d'écrire n'importe quel hamiltonien comme une fonctionnelle de la densité, ils permirent une réduction considérable de la complexité des calculs quantiques. Néanmoins, faute de moyens de calculs suffisants, ces travaux fondateurs tombèrent dans un oubli relatif, avant de refaire surface dans les années 1990 avec l'augmentation des capacités numériques. Aujourd'hui la méthode de Hohenberg, Kohn et Sham, plus connue sous le nom de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), est devenue un outil incontournable, utilisé par plusieurs milliers d'études chaque année [4; 5].

II. Le cadre théorique de l'outil de calcul

En matière condensée, les modèles servants au traitement des problèmes atomiques, moléculaires et des solides sont développés pour permettre un calcul avec un nombre réduit d'atomes non-équivalents tout en intégrant le plus grand nombre possible d'interactions. Les méthodes mises en œuvre sont réparties en trois catégories:

i Les méthodes *ab initio* sont entièrement basées sur la mécanique quantique et les constantes physiques fondamentales. Elles sont largement utilisées en chimie quantique et permettent de résoudre l'équation de Schrödinger associée à un Hamiltonien moléculaire. En particulier la méthode post Hartree-Fock est connue pour une description précise de la solution de l'équation de Schrödinger non-relativiste [6, 7].

ii Une deuxième catégorie constituée par les méthodes du premier principe basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Elles sont souvent considérées comme des méthodes *ab initio* pour la détermination de la structure électronique moléculaire, même si un grand nombre des fonctionnelles plus courantes utilisent des paramètres dérivés de données empiriques ou de calculs plus complexes.

iii Les méthodes semi-empiriques sont basées sur des paramètres d'ajustement pour l'interpolation des données expérimentales. Elles recouvrent la théorie $k.p^1$ [8], l'approximation des liaisons fortes [9], les pseudopotentiels empiriques [10], adaptés aux matériaux massifs, et plus récemment, les pseudopotentiels atomistiques développés par Mader et Zunger [11] qui approchent les modélisations de nanostructures complexes [12].

II.1. CALCULS *AB INITIO*

Les modélisations *ab initio* ou du premier principe permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans une connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés. Elles passent par une résolution variationnelle de l'équation de Schrödinger qui est lourde d'un point de

¹ la théorie $k-p$ est basée sur la théorie de perturbation de la mécanique quantique et est une méthode empirique utilisée pour calculer la structure de bande et les propriétés optiques des solides cristallins [13-15]. Cette théorie a été appliquée notamment dans le contexte du modèle de Luttinger-Kohn, et du modèle de Kane. Elle a également donné naissance au modèle de masse effective très fréquemment utilisé en physique du solide.

vue computationnel. Il existe donc toute une hiérarchie de modèles, plus ou moins sophistiqués, qui sondent plus ou moins la solution exacte du problème.

Dans la suite, on introduira les différentes méthodes utilisées pour le calcul des propriétés électroniques dans les solides. Après avoir montré les limites des approches basées directement sur la fonction d'onde à N corps, on présentera la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*). Cette théorie est basée sur le théorème de Hohenberg-Kohn et servira de cadre théorique général pour cette thèse. Les principes présentés sont très généraux et seuls les développements dans le domaine de la matière condensée sont abordés. Par la suite, on explicitera le formalisme utilisé, en particulier, la dérivation des équations de Kohn-Sham et l'importance de la notion de la fonctionnelle d'échange-corrélation.

II.2. RESOLUTION DE L'EQUATION DE SCHRÖDINGER

II.2.1. Présentation de l'équation et difficulté d'une résolution numérique directe

On sait qu'en physique quantique, l'ensemble des propriétés d'un système constitué de nucléons et d'électrons peut être déterminé de façon générique en résolvant l'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde du système Ψ :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \quad (\text{II. 1})$$

Où H est le Hamiltonien du système, qui, pour cette étude, se limite aux termes

suivants :

$$H = T_e + T_{noy} + V_{e,e} + V_{e,noy} + V_{noy,noy} + V_{ext} \quad (\text{II. 2})$$

en notant R_j la position du j^{eme} nucléon et r_k celle du k^{eme} électron :

$$T_e = - \sum_k \frac{1}{2m_e} \nabla_{r_k}^2 : \text{terme cinétique électronique}$$

$$T_{noy} = - \sum_j \frac{1}{2M_j} \nabla_{R_j}^2 : \text{terme cinétique nucléaire}$$

II. Le cadre théorique de l'outil de calcul

$$V_{e,e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k>k'} \frac{e^2}{|r_k - r_{k'}|} : \text{interaction coulombienne entre électrons}$$

$$V_{e,noy} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j,k} \frac{Z_j e^2}{|r_k - R_j|} : \text{interaction coulombienne entre électrons – nucléons}$$

$$V_{noy,noy} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j>j'} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|R_j - R_{j'}|} : \text{interaction coulombienne entre nucléons}$$

V_{ext} : potentiel extérieur éventuel (e. g. électrique)

La recherche des états stationnaires conduit alors à l'équation aux valeurs propres:

$$H\Psi = (T_e + T_{noy} + V_{e,e} + V_{e,noy} + V_{noy,noy})\Psi = E\Psi \quad (\text{II. 3})$$

La fonction d'onde dépend des degrés de liberté des nucléons : $\{R\} = \{R_1, \dots, R_N\}$, et ceux des électrons $\{r\} = \{r_1, \dots, r_n\}$. En supposant qu'on la connaisse exactement, on peut, en principe, déterminer toutes les propriétés du système, en particulier son énergie :

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{II. 4})$$

Dans le cas d'une résolution numérique, pour une fonction à $3N + 3n$ degrés de liberté, le temps de calcul de $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ sur une grille donnée augmente avec la finesse (N_{grille}) selon une loi de puissance $\tau_{cal} \propto N_{grille}^{3N+3n}$. Pour un système n'ayant que 10 électrons et une grille de 10 points, cela nécessite 10^{30} opérations, ce qui nécessite des machines extra puissantes. Dès lors, il faut envisager différentes approximations pour contourner ce problème et réduire le nombre de degré de liberté.

Pour cela, plusieurs approches peuvent être utilisées, soit en faisant une approximation du type champ moyen sur le Hamiltonien, permettant de considérer le problème d'un électron dans le champ moyen des $(N-1)$ autres électrons, soit en restreignant la forme fonctionnelle de la fonction d'onde à N corps, comme dans l'approche de Hartree-Fock présentée dans la section suivante.

II.2.2. Découplage électron-nucléon

La première étape pour contourner le problème est de découpler les effets électroniques de ceux nucléaires. Dans un premier temps, on ne considère que les termes du Hamiltonien contenant des variables électroniques. La fonction d'onde électronique est solution de l'équation aux valeurs propres :

$$(T_e + V_{e,e} + V_{e,ny})\Psi_e(\{r\}, \{R\}) = E_e(\{R\})\Psi_e(\{r\}, \{R\}) \quad (\text{II. 5})$$

Pour une position $\{R\} = \{R_1, \dots, R_N\}$ des nucléons à l'instant t , on développe la fonction d'onde, en notant α les états électroniques et β les états nucléaires sous la forme :

$$\Psi(\{r\}, \{R\}) = \sum_{\alpha} \Psi_{ny,\alpha}(\{R\})\Psi_{e,\alpha}(\{r\}, \{R\}) \quad (\text{II. 6})$$

En multipliant à gauche l'équation (II.3) par $\Psi_{e,\alpha}^*$ et en intégrant sur les degrés de liberté électronique, on obtient l'équation de Schrödinger pour les états nucléaires:

$$(T_{ny} + V_{ny,ny} + E_e)\Psi_{ny,\alpha} + (\Delta H_1 + \Delta H_2)\Psi_{ny,\alpha} = E_{tot}\Psi_{ny,\alpha} \quad (\text{II. 7})$$

avec

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= -\sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \int \Psi_{e,\alpha}^* (\nabla_{R_j}^2 \Psi_{e,\alpha}) d\tau \\ \Delta H_2 &= -\sum_j \frac{\hbar^2}{M_j} \left(\int \Psi_{e,\alpha}^* \nabla_{R_j} \Psi_{e,\alpha} d\tau \right) \nabla_{R_j} \end{aligned} \quad (\text{II. 8})$$

Le terme $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$ couple les états électroniques aux états vibrationnels. L'approximation de Born-Oppenheimer [16] consiste à le négliger dans l'équation (II.7). On peut, en effet, montrer qu'il se comporte en $\frac{m}{M_j} \ll 1$ par rapport aux autres termes du Hamiltonien : les électrons sont en effet beaucoup plus légers que les nucléons. Cette approximation est utilisée pour déterminer les structures électroniques et vibrationnelles des matériaux solides.

Ainsi, électrons et nucléons sont découplés et l'énergie totale du système est décomposée en une partie purement nucléaire et une partie électronique. On l'écrit sous la forme :

$$E_{tot} = E(\{R\}) = E_{noy}(\{R\}) + E_e(\{R\}) \quad (\text{II. 9})$$

On parle pour le terme potentiel de l'énergie totale de surface d'énergie potentielle de Born-Oppenheimer. On peut noter que :

- Le terme $V_{noy,noy}$ ne dépend que de la position des nucléons et n'agit pas sur les niveaux électroniques : pour une position fixe des nucléons, il est donc constant.
- Le terme $V_{e,noy}$ est vu par les électrons comme un potentiel fixe que l'on peut considérer comme extérieur.

Pour simplifier les notations, toutes les équations dans la suite de ce chapitre sont écrites en unités atomiques (u.a)², c'est-à-dire avec $\hbar = m_e = e = 1/4\pi\epsilon_0 = 1$.

II.3. APPROXIMATIONS BASEES SUR LA FONCTION D'ONDE

II.3.1. Approche de Hartree et de Hartree-Fock et limites

a. Approximation des électrons sans interaction

Si on ne tient pas compte du terme d'interaction électron-électron, le Hamiltonien se réécrit comme une somme de termes mono électroniques. L'approche développée par Hartree [6, 7] consiste à modéliser l'interaction de Coulomb par un potentiel effectif $V_{Hartree}$ agissant sur chaque électron et traduisant l'effet moyen de l'ensemble des autres électrons comme :

$$V_{Hartree} = \sum_j \int dr' \psi_j(r) \psi_j^*(r) \frac{1}{|r' - r|} \quad (\text{II. 11})$$

et à écrire la fonction d'onde comme le produit de fonctions d'ondes mono-électroniques :

$$\Psi(r) = \prod_{i=1}^{N_e} \psi_i(r) \quad (\text{II. 12})$$

² L'unité de masse est $9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, l'unité de longueur ou le rayon de Bohr est $5.29 \cdot 10^{-11} \text{ m}$.

II. Le cadre théorique de l'outil de calcul

Dans ce cas, chacune de ces fonctions d'onde mono-électroniques est alors solution de :

$$H_{eff}\psi_i(r) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{Hartree}(r) + V_{ext} \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II.13})$$

Etant donné que le potentiel de Hartree dépend de l'orbitale ψ_i , la résolution de l'équation (II.13) doit se faire de manière auto-cohérente. L'état fondamental est obtenu en remplissant les n premiers niveaux électroniques. Cette approche sert encore aujourd'hui de base pour résoudre le problème des électrons en interaction, en particulier via l'ansatz de Kohn-Sham. Cependant, elle souffre de différents problèmes : le Hamiltonien de départ n'est qu'une approximation de champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions.

b. Approche de Hartree-Fock

Contrairement à l'approche précédente, dans cette approche, appliquée pour la première fois aux atomes en 1930, on ne fait aucune approximation sur le Hamiltonien.

En revanche, on suppose que la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\psi_e(\{r\}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \dots & \psi_1(r_n) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_2(r_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{N_e}(r_1) & \psi_{N_e}(r_2) & \dots & \psi_{N_e}(r_n) \end{bmatrix} \quad (\text{II.14})$$

Ce qui est la façon la plus simple de respecter le principe d'exclusion de Pauli. La fonction d'onde étant normalisée, on peut montrer que l'énergie s'écrit :

$$E_{HF} = \langle \Psi_e(\{r\}) | H | \Psi_e(\{r\}) \rangle = \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{II.15})$$

Avec:

II. Le cadre théorique de l'outil de calcul

$$\begin{aligned}
 H_i &= \int dr \psi_i^*(r) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{e,noy}(r) + V_{ext}(r) \right] \psi_i(r) \\
 J_{ij} &= \frac{1}{2} \iint dr dr' \psi_i(r) \psi_i^*(r) \frac{1}{|r' - r|} \psi_j^*(r') \psi_j(r') \\
 K_{ij} &= \frac{1}{2} \iint dr dr' \psi_i^*(r) \psi_j(r) \frac{1}{|r' - r|} \psi_i(r') \psi_j^*(r') \delta(\sigma_i - \sigma_j)
 \end{aligned} \tag{II.16}$$

avec le terme J_{ij} est l'intégrale de Coulomb, déjà présent dans l'approche de Hartree, tandis que K_{ij} est l'intégrale d'échange ou terme de Fock, qui découle de la nécessité d'antisymétriser la fonction d'onde (le terme des spin $\delta(\sigma_i - \sigma_j)$ est à prendre en compte ici).

Pour déterminer les fonctions $\psi_i(r)$, on utilise le principe de minimisation de Rayleigh-Ritz pour l'énergie E_{HF} , avec comme contrainte la normalisation des fonctions d'onde :

$$\delta(E_{HF}(r) - \sum_{i,j} \lambda_{i,j} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij})) = 0 \tag{II.17}$$

Par une transformation unitaire, on peut diagonaliser la matrice des multiplicateurs de Lagrange $\lambda_{i,j}$, ce qui conduit aux équations mono-électroniques de Fock :

$$[T_e + V_{e,noy} + V_{Hartree} + V_{Fock}(\{\psi(r)\})] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \tag{II.18}$$

Avec :

$$\begin{aligned}
 V_{Hartree} &= \sum_j \int dr' \psi_j(r) \psi_j^*(r) \frac{1}{|r' - r|} \\
 V_{Fock} &= - \left[\sum_j \int dr' \psi_i(r') \psi_j^*(r') \frac{1}{|r' - r|} \right] \frac{\psi_j(r)}{\psi_i(r)} \delta(\sigma_i - \sigma_j)
 \end{aligned} \tag{II.19}$$

où l'on identifie le paramètre de Lagrange ε_i à une énergie à un électron. Cet ensemble d'équations est auto-cohérent (via le terme de Hartree et le terme non local de Fock).

c. Limites

L'identification entre multiplicateur de Lagrange et niveau d'énergie appliquée aux énergies d'excitation électronique est une approximation souvent imparfaite (la bande interdite des isolants est trop large dans l'approximation de Hartree-Fock), bien que certains théorèmes comme le théorème de Koopman permettent de la conforter. Le terme d'échange présenté en (II.16) contient deux effets : le principe de Pauli ainsi que le terme $i = j$ d'auto-interaction compensant celui de Hartree. Ce terme a pour effet de diminuer l'énergie et peut être vu par l'électron comme l'interaction avec un trou l'entourant. On parle de trou d'échange. Seuls deux électrons de même spin se voient par le terme de Fock. Le trou d'échange ne concerne donc que les électrons de même spin mais rien n'empêche deux électrons de spins opposés d'être aussi proches que possible.

Cette approche comporte des approximations souvent inacceptables comme l'absence de corrélations entre électrons de spins opposés : la probabilité de présence d'un électron en r dépend de celle des autres électrons en r' . Du fait de la structure particulière de la fonction d'onde dans l'approximation de Hartree-Fock, ces corrélations ne sont pas bien décrites. Par construction, l'énergie obtenue E_{HF} est toujours surestimée. Pour y remédier, il faut ajouter des degrés de liberté supplémentaires à la fonction d'onde.

Pour résoudre l'équation de Schrödinger, on dispose donc jusqu'à ici d'une méthode d'approximation de la fonction d'onde, cherchant à prendre en compte du mieux possible les effets physiques pour se ramener à un problème mono-électronique que l'on sait à priori mieux résoudre. Cependant, on a pu constater que l'on est vite limité via cette approche.

II.3.2. Outils de résolution

En matière condensée, les approches directes sur la fonction d'onde ne sont plus guère utilisées actuellement. En revanche, deux voies de recherche ont permis des avancées significatives.

La première est une approche empirique qui consiste à approximer le Hamiltonien par des paramètres ajustables, puis à les optimiser en fonction des

observables pertinentes. En physique, c'est la méthode des liaisons fortes qui a connu un fort développement depuis le travail fondateur de Slater et Koster [17]. Dans une version à base étendue [9], elle représente l'état de l'art de calcul des propriétés électroniques et optiques des matériaux semiconducteurs. En effet, jusqu'à 10 eV au dessus du niveau de Fermi, les résultats obtenus donnent la meilleure correspondance avec l'expérience en termes de : niveaux d'énergie, dispersion des bandes, moments dipolaires, splitting de spin et de potentiels de déformation. Cependant, cette méthode ne permet pas de décrire les fonctions d'onde mono-électroniques puisque la forme spatiale des fonctions de base n'est pas connue [18]. Ces fonctions d'onde représentent un ingrédient essentiel dans le calcul des interactions d'échange qui joue un rôle important dans la détermination des propriétés optiques des nanostructures à base de semiconducteurs.

La deuxième voie de recherche, adoptée dans cette thèse, consiste à réduire le nombre de degrés de liberté du problème sans toucher au Hamiltonien de départ. C'est la philosophie des techniques dites *ab initio* basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui utilisent comme variable la densité électronique en lieu et place de la fonction d'onde.

II.4. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITE

Utiliser la densité comme variable en lieu et place de la fonction d'onde est l'idée qui a été suggérée par Thomas et Fermi en 1927 [19]. Ils ont proposé de modéliser le terme cinétique de l'équation de Schrödinger par une fonctionnelle particulière explicite de la densité. Cette approche pose quelques problèmes majeurs (elle ne permet pas d'expliquer la liaison covalente par exemple) : plusieurs extensions ont donc été proposées, mais elles ont toutes l'inconvénient de rajouter des termes au fur et à mesure des approximations successives considérées (souci déjà présent dans l'approche de Hartree-Fock). Néanmoins, utiliser la densité conduit à des résolutions plus simples que dans le cas de la fonction d'onde. L'approche de Hohenberg et Kohn a permis de fixer un cadre de travail rigoureux permettant de s'affranchir de toute approximation.

II.4.1. Approche de Hohenberg-Kohn

a. La densité comme variable naturelle

La densité électronique, définie pour un système à N électrons par :

$$\rho(r) = 2N \int dr_1 \dots \int dr_{n-1} \psi^*(r_1, \dots, r_{n-1}, r) \psi(r_1, \dots, r_{n-1}, r) \quad (\text{II. 20})$$

ne dépend que des trois paramètres de position $r = (x, y, z)$. L'intérêt de l'approche de Hohenberg-Kohn est de prouver que la densité électronique est une variable pertinente dont la connaissance suffit à déterminer les propriétés du système dans son état fondamental, ce dont on peut initialement douter vu la complexité de la fonction d'onde à N -corps. Cette approche est basée sur les théorèmes suivants :

b. Premier théorème et conséquences

Théorème 1:

la densité électronique $\rho(r)$ associée au niveau fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ détermine de façon unique (à une constante près) ce potentiel.

Ce théorème repose uniquement sur le principe de minimisation de l'énergie du niveau fondamental. On se propose de le démontrer dans le cas limite où l'état fondamental n'est pas dégénéré (mais la démonstration s'étend au cas dégénéré [20]), en raisonnant par l'absurde : soit $\rho(r)$ la densité électronique du système dans son état fondamental soumis à un potentiel extérieur $V_1(r)$. On lui associe la fonction d'onde ψ_1 et l'énergie E_1 :

$$E_1 = \langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle = \int V_1(r) \rho(r) dr + \langle \psi_1 | T_e + V_{e,e} | \psi_1 \rangle \quad (\text{II. 21})$$

Supposons l'existence d'un second potentiel $V_2(r) \neq V_1(r) + C^{te}$, associé à un état fondamental ψ_1 donnant la même densité $\rho(r)$. L'énergie associée E_2 s'écrit :

$$E_2 = \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle = \int V_2(r) \rho(r) dr + \langle \psi_2 | T_e + V_{e,e} | \psi_2 \rangle \quad (\text{II. 22})$$

II. Le cadre théorique de l'outil de calcul

L'état ψ_1 étant supposé non dégénéré, le principe de minimisation de l'énergie de Rayleigh-Ritz conduit à :

$$E_1 < \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle = E_2 + \int (V_1(r) - V_2(r))\rho(r)dr \quad (\text{II. 23})$$

de même:

$$E_2 < E_1 + \int (V_2(r) - V_1(r))\rho(r)dr \quad (\text{II. 24})$$

En sommant les équations (II.23) et (II.24), on obtient la contradiction $E_1 + E_2 < E_1 + E_2$.

L'hypothèse d'existence d'un second potentiel $V_2(r) \neq V_1(r) + C^{te}$ conduisant à la même densité électronique est donc absurde et la densité électronique associée au niveau fondamental détermine donc de façon unique le potentiel d'interaction.

On peut donc définir une fonctionnelle universelle de la densité électronique $F_{HK}[\rho]$ dite fonctionnelle de Hohenberg-Kohn, telle que l'énergie électronique s'écrive :

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \langle \Psi | V_{ext}(r) | \Psi \rangle \quad (\text{II. 25})$$

Où $F_{HK}[\rho] = T_e + V_{e,e}$

c. Deuxième théorème

Le théorème précédent n'expose que la possibilité d'étudier le système via la densité. Il permet uniquement la connaissance de la densité associée au système étudié. Le principe variationnel de Hohenberg-Kohn répond en partie à ce problème :

Théorème 2:

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

Ce théorème n'est là encore qu'une application du principe de minimisation de l'énergie. Il se démontre en utilisant le même type d'argument qu'en II.4.1. Ainsi, pour une densité électronique test $\tilde{\rho}$ et en notant ρ_0 la densité du niveau fondamental, le principe variationnel revient à écrire :

$$E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho_0] \quad (\text{II. 26})$$

Bien entendu, la densité test $\tilde{\rho}$, dans cette formulation, doit nécessairement provenir d'une fonction d'onde antisymétrique correspondant à l'état fondamental d'un Hamiltonien avec un certain potentiel \tilde{V} . On dit que $\tilde{\rho}$ doit être v -représentable.

d. Recherche sous contrainte

Le problème de choix de la densité test peut être levé en adoptant le schéma de recherche contrainte de Levy et Lieb [20, 21]. L'état fondamental peut en principe être déterminé par minimisation de l'énergie directement sur la fonction d'onde. On considère donc d'abord l'ensemble des fonctions $\{\Psi\}$ ayant la même densité $\rho(r)$. Puis l'énergie est minimisée en tenant compte de cette contrainte. Cette approche a pour intérêt d'étendre le domaine de définition des fonctionnelles F_{HK} des densité v -représentables aux densité dites N -représentables qui ne sont pas forcément solution d'un Hamiltonien.

En partant de la densité, on peut déduire $V_{ext}(r)$ et décrire toutes les propriétés du niveau fondamental du système, en particulier son énergie et donc toutes les grandeurs dérivées associées. Toutefois, la notion de niveau d'énergie à un électron, sur laquelle est basée l'idée de structures de bandes, est perdue. De plus, la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ n'est pas connue de façon explicite.

II.4.2. Approche de Kohn-Sham

Dans le cas d'un système sans interaction, la fonctionnelle $E[\rho]$ se réduit à l'énergie cinétique. Cependant, on ne sait pas l'exprimer comme fonctionnelle de la densité (même si c'est théoriquement possible, d'après le théorème 1). Par contre, comme on l'a vu dans la section II.3.1, on sait très bien l'écrire en l'absence d'interaction sur une base d'états électroniques à un corps ($\{\phi_i\}$):

$$T_0(\{\phi_i\}) = - \sum_i \left\langle \phi_i \left| \frac{\nabla_i^2}{2} \right| \phi_i \right\rangle \quad (\text{II. 27})$$

Ceci est l'idée à la base de l'ansatz de Kohn-Sham [3, 22] : on suppose qu'il existe un système, dit système auxiliaire, d'électrons non interagissants soumis à un potentiel extérieur V_{aux} tel qu'il ait la même densité électronique que le système réel. Par application du théorème de Hohenberg-Kohn, ce potentiel auxiliaire est défini de façon unique. La densité électronique peut alors s'identifier de façon exacte à la somme sur les états occupés :

$$\rho(r) = \sum_i^{N_{occ}} |\phi_i|^2 \quad (\text{II. 28})$$

La pertinence de cette approche réside dans le fait de modifier l'écriture de la fonctionnelle de la densité (équation (II.25)) en remplaçant le terme cinétique du système en interaction $T_e[\rho]$ par celui du système auxiliaire sans interaction $T_0[\rho]$.

En modifiant le terme cinétique dans l'énergie on peut alors reprendre exactement la même méthode de résolution que dans l'approche de Hartree-Fock (section II.3.1): le niveau d'énergie fondamental est obtenu par minimisation sous la contrainte d'orthonormalisation des états propres de Kohn-Sham :

$$\delta \left(E_{KS}(r) - \sum_{i,j} \lambda_{i,j} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{i,j}) \right) = 0 \quad (\text{II. 29})$$

Ainsi on obtient les équations dites de Kohn-Sham qui sont plus rigoureuses que les équations mono-électroniques de Fock, puisqu'ici la fonctionnelle de l'énergie est exacte (à l'hypothèse de l'existence du système auxiliaire près) :

$$H_{KS}\phi_i = (T_0 + V_{KS}(r))\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (\text{II. 30})$$

Où

$$v_{eff}(r) = v(r) + \frac{\delta J[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$$

II. Le cadre théorique de l'outil de calcul

$$v_{eff}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (\text{II. 31})$$

Le terme :

$$J[\rho] = \sum_{i,j} J_{i,j} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (\text{II. 32})$$

est le terme classique de Hartree introduit en (II.16). Le terme :

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II. 33})$$

est appelé potentiel d'échange corrélation. A ce stade, on sait juste qu'il peut en théorie s'exprimer comme une fonctionnelle de la densité.

Le dernier terme $v(r)$ est le potentiel extérieur qui se limite ici à l'interaction Colombienne électron-nucléon $v_{e,nuoy}(r)$.

Les équations (II.28) et (II.30) constituent les équations de Kohn-Sham. Cet ensemble est auto-cohérent, la densité étant fonction des états propres, eux-mêmes solution d'une équation dépendant de la densité.

Grâce à ce qui précède, on peut maintenant expliciter les différentes contributions à l'énergie électronique :

$$\begin{aligned} E_e[\rho] &= F_{KS}[\rho] \\ &= T_0[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] + \int v_{e,nuoy}(r)\rho(r)dr \end{aligned} \quad (\text{II. 34})$$

soit, pour l'énergie totale du système, en utilisant l'équation (II.9).

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] + \int v_{e,nuoy}(r)\rho(r)dr + E_{nuoy}(\{R\}) \quad (\text{II. 35})$$

En supposant que le terme d'échange-corrélation soit parfaitement déterminé, on peut proposer une méthode de résolution itérative des équations de kohn-Sham : partant d'orbitales test, on calcule la densité électronique et le potentiel associé. Puis,

on résout les équations de Kohn-Sham, ce qui permet de calculer une nouvelle densité que l'on compare à la première. On réitère ce processus de façon auto-cohérente jusqu'à atteindre un critère de convergence donné (par exemple l'énergie totale).

II.4.3. Points faibles de la DFT

a. Au niveau de l'approche de Hohenberg-Kohn

Il ne faut pas perdre de vue que la théorie de la fonctionnelle de la densité est une théorie de l'état fondamental à température nulle. Ceci permet de décrire de manière satisfaisante l'ensemble des propriétés liées à l'énergie totale du système, ainsi qu'à toutes ses dérivées, comme par exemple les forces ou les contraintes.

Dans cette optique, un certain nombre d'extensions utiles ont été développées. On peut citer la formulation de Mermin [23] adaptée à l'étude de l'équilibre thermique et qui permet entre autres de déterminer la chaleur spécifique, ou la TDDFT (Time Dependant Density Functionnal Theory) qui s'applique aux phénomènes dépendants du temps [24]. Cependant, il faut garder à l'esprit que, du fait du processus de minimisation utilisé, les états excités ne peuvent en principe pas être décrits par la DFT.

b. Au niveau des états de Kohn-Sham

En exploitant la reformulation de Kohn-Sham de la DFT, on réintroduit la notion utile d'orbitales et de niveau électronique : les niveaux électroniques du système auxiliaire sont les multiplicateurs de Lagrange associés à l'équation (II.29), ce qui est attendu pour un système sans interaction. En revanche, cette propriété ne dit rien sur les niveaux d'énergie du système réel : les niveaux de Kohn-Sham ne sont pas les énergies nécessaires pour ajouter ou retirer un électron au système en interaction.

De même, la véritable fonction d'onde n'est pas le déterminant de Slater formé à partir des orbitales de Kohn-Sham (mettre la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater conduit nécessairement à l'approche de Hartree-Fock).

Il en résulte une des plus grosses faiblesses de la DFT, à savoir la valeur prédite par le calcul de la largeur de bande interdite (gap). Par exemple, les premières simulations effectuées sur le germanium lui prédisaient un comportement métallique

[25]. On peut comprendre ce problème en remarquant que la DFT est, par construction, une théorie de l'état fondamental quand la notion même de gap nécessite une excitation du système. La largeur de la bande interdite est donnée par :

$$E_{gap} = I(N) - AE(N) = E(N + 1) - E(N - 1) - 2E(N) \quad (\text{II.36})$$

où $I(N)$ est l'énergie d'ionisation, $AE(N)$ est l'affinité électronique et $E(N)$ l'énergie du système à N électrons. On peut réécrire l'équation (II.36) en fonction des états de Kohn-Sham :

$$E_{gap} = \varepsilon_{N+1}(N + 1) - \varepsilon_N(N) \quad (\text{II.37})$$

or, le gap calculé en DFT s'écrit :

$$E_{gap}^{DFT} = \varepsilon_{N+1}(N) - \varepsilon_N(N) \quad (\text{II.38})$$

De ce fait, il y a une discontinuité (positive) entre le gap réel et le gap DFT [26, 27], ceci même si la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} est exacte : la DFT sous-estime toujours la valeur du gap. Des méthodes prenant en compte les excitations électroniques ont été développées pour pallier à ce problème (en particulier la méthode GW [28]).

En revanche, l'expérience prouve que la dispersion associée aux états de Kohn-Sham, aussi bien pour les états occupés que pour les états vides, est bonne : les structures de bandes présentées dans ce chapitre étant toutes obtenues par résolution des équations de Kohn-Sham, il faut garder à l'esprit en les analysant que la valeur du gap n'est qu'indicative.

Cependant, tous les états de Kohn-Sham ne sont pas vides de sens : on peut montrer que, pour une fonctionnelle d'échange-corrélation exacte, l'énergie la plus haute occupée a une signification physique : elle s'identifie à l'opposé du potentiel d'ionisation du système [29].

II.5. CHOIX D'UNE FONCTIONNELLE D'ÉCHANGE-CORRÉLATION

Le défaut majeur de ce schéma réside dans le fait qu'on ne connaît pas la fonctionnelle d'échange-corrélation. Il est donc nécessaire d'en faire une

approximation. La variété de ces fonctionnelles est telle qu'un traitement exhaustif dépasse le cadre ce chapitre. Aussi, on se limite à la présentation des fonctionnelles utilisées dans cette thèse.

II.5.1. Approximation de la densité locale LDA

L'idée forte de l'approche de Kohn-Sham est de séparer explicitement le terme cinétique et le terme à longue portée de Hartree du terme d'échange-corrélation. Il en résulte que ce dernier peut être approximé par une fonctionnelle locale ou quasi locale. On peut dès lors écrire la fonctionnelle d'échange-corrélation sous la forme :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}([\rho(r)]) dr \quad (\text{II. 39})$$

Depuis leur article original, Kohn et Sham ont remarqué que les solides peuvent souvent être considérés comme proches de la limite du gaz d'électrons homogène pour lequel les effets d'échange et de corrélation sont locaux. L'approximation de la densité locale (Local Density theory, LDA) consiste à choisir pour l'énergie d'échange-corrélation celle d'un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(r)$:

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}([\rho]) = \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(r)) = \varepsilon_{xc}^{gaz}(\rho(r)) \quad (\text{II. 40})$$

le potentiel d'échange-corrélation s'écrit alors :

$$v_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{d\varepsilon_{xc}^{LDA}}{d\rho} \quad (\text{II. 41})$$

La fonctionnelle d'échange-corrélation peut être divisée en une contribution d'échange et une de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(r)) = \varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r)) \quad (\text{II. 42})$$

La contribution d'échange est déterminée analytiquement pour le gaz homogène :

$$\varepsilon_x^{hom}(\rho(r)) = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II. 43})$$

Pour la partie de corrélation, aucune expression analytique explicite de ce type n'est connue. Plusieurs paramétrisations différentes ont été proposées depuis le début des années 1970 ; Barth et Hedin (1972) [30], Vosko et *al* (1980) [31], et Perdew et Zunger (1981) [32], etc. Enfin, Ceperley et Adler [33], et plus récemment Ortiz et Ballone [34], ont déterminé numériquement la contribution des corrélations par des simulations de type Monte-Carlo quantique. La recherche de fonctions analytiques se rapprochant le plus possible de ces résultats conduit à l'élaboration de diverses fonctionnelles au succès plus ou moins grand.

Dans l'approximation de Perdew et Zunger, la plus couramment utilisée aujourd'hui, l'énergie de corrélation est obtenue par interpolation analytique sur une base de données d'énergie de corrélation du gaz uniforme d'électrons issue de calculs Monte-Carlo quantiques effectués par Ceperley et Alder. Perdew et Zunger ont paramétré la fonctionnelle de corrélation de Ceperley et Alder pour le gaz d'électrons à spin polarisé et à spin non-polarisé .

a. Limites de cette approximation

A priori, la LDA est bien adaptée à l'étude des systèmes homogènes ou peu inhomogènes, on peut fixer un critère de validité de cette approximation : chaque électron occupe vis-à-vis des autres un volume de la taille du trou d'échange-corrélation (de l'ordre de la sphère de Fermi de volume k_F^{-3}). La LDA est donc acceptable si la variation de la densité est suffisamment douce pour que le trou d'échange-corrélation ne soit pas déformé, c'est-à-dire si:

$$\left| \frac{\nabla \rho}{\rho} \right| \leq k_F \quad (\text{II. 44})$$

Dans les cas pratiques, la LDA s'applique également bien au-delà de ce critère. En effet, on peut montrer [35] que le trou d'échange-corrélation calculé en LDA satisfait la règle de somme exacte (le trou contient exactement la charge d'un électron) :

$$\int h_{xc}^{LDA}(r, r') dr' = -1 \quad (\text{II. 45})$$

II. Le cadre théorique de l'outil de calcul

De plus, seule la moyenne sphérique de $h_{xc}^{LDA}(r, r')$ intervient dans l'expression de l'énergie d'échange corrélation, ce qui a pour effet de lisser les erreurs.

De façon plus générale, la LDA permet de décrire les liaisons covalentes, mais ne peut pas en principe traiter les systèmes dans lesquels les corrélations non locales sont importantes, ce qui est typiquement le cas pour les interactions de Van der Waals.

Outre le problème de la bande interdite, la LDA sous-estime en général légèrement les distances de liaison et surestime les énergies de cohésion [36]. Ce problème est remédié avec l'utilisation de la méthode GW de Hedin [37] (développée sur la base de la théorie des perturbations) qui reproduit approximativement les gaps expérimentaux. Une autre difficulté rencontrée par la LDA est dans la description des systèmes fortement corrélés, tels que les oxydes de métaux de transition (NiO, CoO, FeO, V₂O₃...), manifestant de fortes corrélations intrasites entre leurs bandes d (ou f) [38]. Elle a échoué de reproduire l'ouverture du gap d'énergie au niveau de Fermi, induite par la corrélation, dans ce type de matériaux. Ce défaut est surmonté par l'introduction d'une correction en termes d'interaction intrasite U de Hubbard apportée à cette approximation et donnant lieu à la version LDA+ U [39].

Aussi différentes améliorations ont été proposées. Une autre extension consiste à prendre en compte le spin dans la fonctionnelle d'échange-corrélation. L'ajout de ce degré de liberté peut permettre en effet une plus grande flexibilité qui peut améliorer les approximations pour les systèmes polarisés. Une autre démarche consiste à aller au-delà de l'approximation locale.

II.5.2. Approximations du type GGA

Les approximations de type GGA (Gradient Generalized Approximation) consistent à écrire :

$$E_{xc}^{GGA}([\rho]) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), |\nabla\rho(r)|) dr \quad (\text{II. 46})$$

Tout en cherchant à garder les propriétés exactes déjà vérifiées par la LDA (en particulier les règles de somme). On introduit le facteur d'amélioration f vérifiant :

$$E_{xc}^{GGA}([\rho]) = \int \rho(r) f(\rho(r), |\nabla\rho(r)|) dr \quad (\text{II. 47})$$

Dans ce cas encore, un grand nombre d'expressions partager en deux classes principales ont été proposées pour ce facteur f conduisant à autant de fonctionnelles. La première est basée sur une fonctionnelle d'échange GGA développée par Becke en 1988 (B88) [40], La fonctionnelle B88 sert la base de nombreuses autres fonctionnelles, y compris la fonctionnelle FT97 proposée par Filatov et Thiel [41], l'échange de la PW91 de Perdew [42], et les fonctionnelles CAM(A) et la CAM(B) développées par Handy et ses collaborateurs [43]. La seconde classe de fonctionnelles d'échange GGA utilise pour f une fonction rationnelle du gradient réduit de densité. Les plus connus sont les premières fonctionnelles de Becke (B86)[44] et Perdew (P86) [45], la fonctionnelle LG proposée par Lacks et Gordon [46], la PBE96 de Perdew-Burke-Ernzerhof [47] utilisées dans ce manuscrit.

De façon générale, la GGA améliore par rapport à la LDA un certain nombre de propriétés comme l'énergie totale ou l'énergie de cohésion, mais ne conduit pas à une description précise de toutes les propriétés d'un matériau semiconducteur à savoir ses propriétés électroniques.

II.5.3. La connexion adiabatique et les fonctionnelles hybrides

Depuis les années 90, une nouvelle approche est apparue, fournissant des énergies, des structures et des propriétés moléculaires en meilleur accord avec l'expérience que les LDA et les GGA. Cette approche combine les traitements Hartree-Fock et ceux de la DFT sur les effets d'échange (et de corrélation) aux travers des fonctionnelles hybrides. La connexion adiabatique est un changement qui convertit un système de référence "sans interaction" en un système avec interaction. On peut montrer que l'énergie d'échange-corrélation peut être déterminée comme :

$$E_{xc} = \int_0^1 \langle \psi(\lambda) | v_{xc}(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle d\lambda \quad (\text{II. 48})$$

où λ décrit l'ampleur de l'interaction électronique, la force de couplage électronique qui varie entre deux cas limites. Lorsque $\lambda = 0$, l'équation correspond à la valeur de l'énergie d'échange HF du système sans aucune interaction entre les électrons, mais

II. Le cadre théorique de l'outil de calcul

calculée avec les orbitales de Kohn-Sham (c'est ce qu'on nomme souvent l'échange "exact"). Il n'y a pas, par conséquent, d'énergie de corrélation. Pour $\lambda = 1$, nous avons un système réel en interaction complète. La totalité de l'échange-corrélation est décrite par une fonctionnelle DFT. L'intégration revient à introduire une partie de l'échange exact dans la fonctionnelle de l'énergie afin de remédier au défaut de la correction GGA du modèle du gaz uniforme d'électrons.

L'intégration entre les deux systèmes limites se passe à densité constante et à configuration électronique fixe, ce qui est à l'origine du terme "connexion adiabatique". L'équation (II.48) est le fondement des fonctionnelles dites hybrides de type ACMi (Adiabatic Connexion Model) avec i le nombre de paramètres empiriques introduits.

Les hybrides ACM1 utilisent un seul paramètre pour corriger la GGA.

$$E_{xc}^{ACM1} = (1 - \lambda_i)E_{xc}^{DFT} - \lambda_i E_x^{HF} + E_c^{DFT} \quad (\text{II. 49})$$

Le paramètre λ_i est souvent semi-empirique : il est ajusté par les auteurs des différents hybrides pour que ces dernières s'accordent au mieux avec l'expérience. On citera comme exemple B1PW91, B1LYP, PBE0, Dans la dernière, le pourcentage d'échange exacte (HF) est de 25 et ce paramètre de mélange entre les parties DFT et HF est fixé uniquement par des considérations théoriques : on parle d'ACM0.

$$E_{xc}^{PBE0} = \frac{3}{4}E_x^{PBE} + \frac{1}{4}E_x^{HF} + E_c^{PBE} \quad (\text{II. 50})$$

II.6. CALCUL DE STRUCTURES ELECTRONIQUES

La méthode principale pour résoudre les équations de la DFT est basée sur la propriété de symétrie par translation propre aux systèmes périodiques. Sa conséquence naturelle est l'utilisation des ondes planes comme base d'expansion pour la fonction d'onde. Après avoir résolu le problème de l'interaction électron-nucléon grâce à l'approche pseudo-potentiel, on va expliciter l'expression de l'énergie totale dans cette base.

II.6.1. Systèmes périodiques et base d'ondes planes

Etant donné que l'espace de Hilbert décrivant les fonctions d'onde du système est de dimension infinie, une résolution complète est à exclure. Par contre, une grande partie des propriétés physiques du système peut être décrite par un nombre restreint de vecteurs de base. Plusieurs méthodes ont été développées pour trouver une base adéquate de départ, permettant d'effectuer les calculs sur un espace tronqué tout en gardant les propriétés physiques du système. Pour le cas des systèmes périodiques la base la plus naturelle est la base des ondes planes.

En considérons un système cristallin périodique basé sur la répétition d'une cellule unité de volume Ω et en caractérisons cette répétition par un réseau de Bravais de vecteur R [48]. Chacune des fonctions d'onde électroniques $\phi_i(r)$ peut se développer sur la base des ondes planes $|k\rangle$:

$$\phi(r) = \sum_{k,i} \phi_{i,k}(r)$$

avec

$$\phi_{i,k}(r) = u_{i,k}(r) \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(ikr) = u_{i,k}(r) |k\rangle \quad (\text{II. 51})$$

Où k est le nombre d'onde restreint à la première zone de Brillouin et i est l'indice de bande. Cette base est orthonormée ce qui se traduit par :

$$\langle k' | k \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} dr e^{-ik'r} e^{ikr} = \delta_{k'k} \quad (\text{II. 52})$$

La composante périodique $u_{i,k}(r)$ peut s'écrire comme la somme des composantes de Fourier :

$$u_{i,k}(r) = \sum_G \tilde{u}_{i,k}(G) e^{iGr} \quad (\text{II. 53})$$

Où G est un vecteur du réseau réciproque. On peut ainsi écrire la fonction d'onde sous la forme d'une fonction de Bloch :

$$\phi_{i,k}(r) = \frac{1}{\Omega} \sum_G \tilde{u}_{i,k}(G) e^{i(G+k)r} \quad (\text{II.54})$$

L'utilité du théorème de Bloch: il permet d'utiliser les propriétés d'invariance par translation dans un cristal : on construit une cellule unité que l'on répète périodiquement à l'infini.

II.6.2. Expression des équations de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes

Afin d'obtenir l'expression de l'équation de Kohn-Sham dans l'espace de Fourier [49,50], il suffit de substituer l'équation (II.54) dans l'équation (II.30) et puis intégrer sur tout l'espace. On trouve ainsi :

$$\sum_{G'} \left[\frac{1}{2} (k + G)^2 \delta_{G'G} = V_{KS}(G - G') \right] \tilde{u}_{i,k}(G) = \varepsilon_{i,k} \tilde{u}_{i,k}(G) \quad (\text{II.55})$$

avec

$$V_{KS}(G - G') = V_{ext}(G - G') + V_{Hartree}(G - G') + V_{xc}(G - G') \quad (\text{II.56})$$

La conséquence immédiate du passage dans l'espace réciproque est que le terme cinétique $\frac{1}{2}(k + G)^2$ est alors diagonal.

A ce niveau de l'étude, le Hamiltonien est encore de dimension infinie. Cependant, les coefficients $\tilde{u}_{i,k}(G)$ associés à une onde plane de forte énergie cinétique sont négligeables devant ceux associés à une onde plane de faible énergie cinétique. On peut alors tronquer le Hamiltonien au-delà d'une énergie cinétique de coupure E_c en se limitant aux nombres d'onde vérifiant :

$$\frac{1}{2} |k + G|^2 \leq E_c \quad (\text{II.57})$$

II.6.3. Résolution numérique des équations de Kohn-Sham

a. Echantillonnage de la zone de Brillouin

Toutes les propriétés de l'état fondamental du système, que ce soient les états de Kohn-Sham ou les propriétés intégrées comme l'énergie totale par exemple, sont

II. Le cadre théorique de l'outil de calcul

conditionnés en DFT par le calcul de la densité électronique (r). Exprimée dans la base continue des ondes planes à température nulle, la densité $\rho(r)$ s'écrit :

$$\rho(r) = \frac{1}{\Omega} \sum_i \int_{ZB} dk \rho_{k,i}(r) \quad (\text{II. 58})$$

avec

$$\rho_{k,i}(r) = |\phi_{k,i}(r)|^2$$

Pour effectuer un calcul numérique, on peut remplacer l'intégrale sur la zone de Brillouin par une somme discrète de N_k points tels que :

$$\frac{1}{\Omega} \int_{ZB} dk \longrightarrow \frac{1}{N_k} \sum_k \quad (\text{II. 59})$$

En prenant en compte les symétries du système considéré, on peut réduire le nombre de termes à calculer dans la somme précédente et par conséquent on gagne en temps de calcul. En effet, ceci permet de diminuer le nombre de points k en se limitant à la première Zone de Brillouin Irréductible (ZBI).

Ainsi, en introduisant les points ω_k de chaque point k , on obtient :

$$\rho(r) = \frac{1}{N_k} \sum_k^{ZB} \rho_{k,i}(r) = \frac{1}{N_{irred}} \sum_k^{ZBI} \omega_k \rho_{k,i}(r) \quad (\text{II. 60})$$

Un autre moyen particulièrement efficace pour réduire le coût numérique du calcul de la densité consiste à utiliser une grille de points de l'espace réciproque judicieusement choisie. La méthode utilisée dans ce manuscrit est celle de Monkhorst-Pack [51].

Cette méthode a l'avantage de conduire à l'utilisation d'une grille uniforme de points k dans la ZBI (ZB réduite), déterminée par une formule valable quel que soit le cristal:

$$k_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i - 2 + \delta_i}{2N_i} G_i \quad (\text{II. 61})$$

II. Le cadre théorique de l'outil de calcul

avec $\delta_i = (0.1)$, $n_i = 1, 2, \dots, N_i$, et G_i est un vecteur primitif du réseau réciproque.

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

b. Expression de la densité électronique

On peut écrire la densité électronique dans l'espace réel en explicitant le terme $\rho_{k,i}(r)$ en fonction des états de Bloch présentés dans l'équation (II.54):

$$\rho(r) = \frac{1}{N_{irred}\Omega} \sum_k^{ZBI} \omega_k \left[\sum_{m,m'} \tilde{u}_{i,m}^*(k) \tilde{u}_{i,m'}(k) e^{i(G_{m'} - G_m)r} \right] \quad (II.62)$$

De même, dans l'espace réciproque :

$$\rho(G) = \frac{1}{N_{irred}\Omega} \sum_k^{ZBI} \omega_k \left[\sum_m \tilde{u}_{i,m}^*(k) \tilde{u}_{i,m}''(k) \right] \quad (II.63)$$

avec :

$$G_{m''} = G_m - G$$

Le calcul de la densité nécessite donc une convolution dans l'espace de Fourier, et un nombre d'opération de l'ordre de N_G^2 où N_G est le nombre de vecteurs de l'espace réciproque utilisé.

Pour de gros systèmes, un calcul direct devient très vite trop lourd numériquement. Afin de diminuer ce coût, on utilise la technique de la transformée de Fourier rapide (FFT) qui permet d'atteindre un nombre d'opération en $N_G \log N_G$.

II. Le cadre théorique de l'outil de calcul

La plus grande composante de Fourier présente dans l'expression précédente de la densité étant : $\max(|G_m - G|) = 2\max(|G|)$, c'est pourquoi il faut utiliser une énergie de coupure pour le calcul de la densité E_{cd} vérifiant $E_{cd} = 4E_c$.

c. Démarche de résolution numérique

La procédure de résolution numérique consiste à résoudre les équations de Kohn-Sham pour une grille de points k et une énergie de coupure E_c donnée en fixant un critère de convergence. Le calcul est supposé convergé si la différence d'énergie totale entre deux itérations successives est inférieure à une valeur seuil, ce qui est représenté sur la figure II.1.

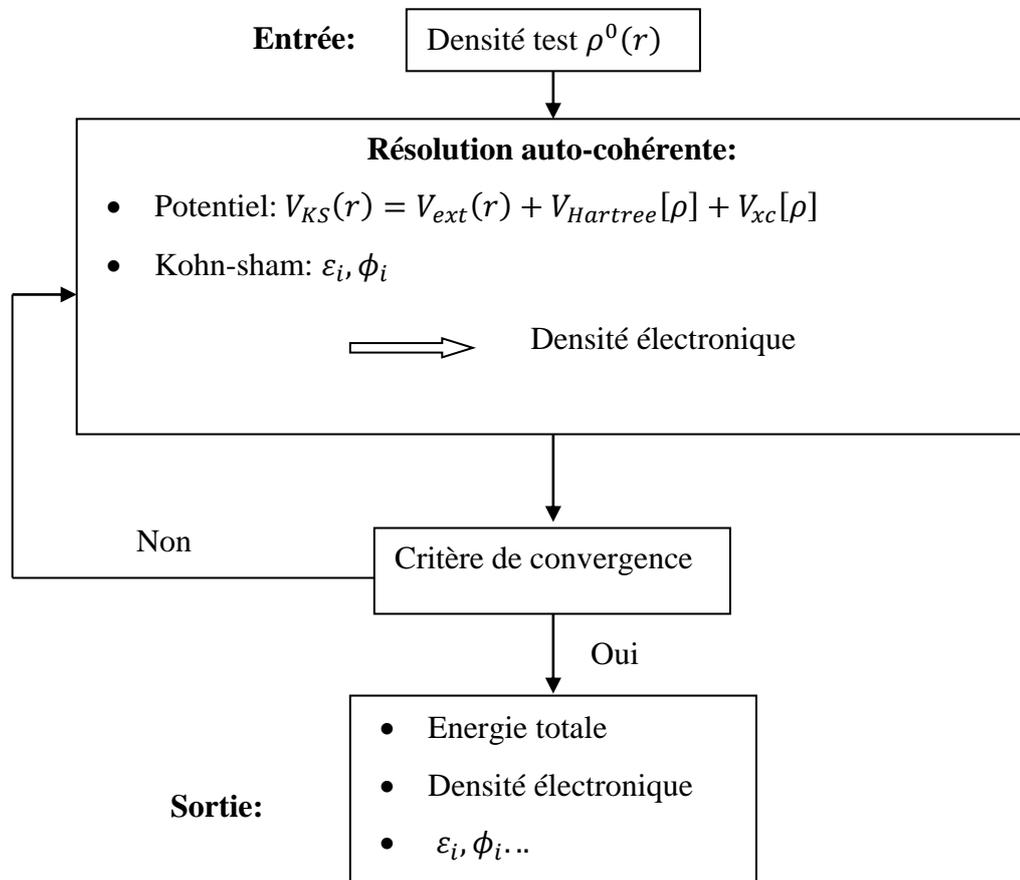


Figure II.1: Procédure numérique de résolution des équations de Kohn-Sham.

Pour calculer la densité électronique, il faut remplir les niveaux électroniques jusqu'au niveau de Fermi. Cette étape peut s'avérer délicate, en particulier dans les métaux lorsqu'on s'approche d'une discontinuité dans la structure de bandes. Il faut alors un échantillonnage très fin de la zone de Brillouin.

II.7. COMMENT REDUIRE LE NOMBRE D'ONDES PLANES UTILISEES?

Le théorème de Bloch comme on l'a énoncée précédemment montre qu'on peut développer la fonction d'onde sur une base d'ondes planes, mais un tel développement s'avère peu efficace pour décrire les électrons de cœur. En effet, pour décrire correctement les orbitales fortement localisées dans la région du cœur il faut un très grand nombre d'ondes planes. Par exemple, pour décrire une orbitale d'extension δ , il faut calculer les composantes de Fourier jusqu'à la valeur $q \simeq \frac{2\pi}{\delta}$, ce qui correspond dans un solide à environ $\frac{4}{3\pi q^3 \Omega}$ d'ondes planes, où Ω est le volume de la première zone de Brillouin. Une estimation pour l'orbitale $1s$ du carbone dans le diamant conduit à environ 250 000 ondes planes.

En plus, il faut être capable de suivre les oscillations rapides des états de valence dans la région du cœur, oscillations permettant d'assurer l'orthogonalité avec les états de cœur requise par le principe d'exclusion de Pauli.

Ainsi, une résolution basée directement sur tous les états de la fonction d'onde n'est pas envisageable numériquement.

II.7.1. Approximation du cœur gelé

Une grande partie des propriétés physiques et chimiques des solides dépend beaucoup plus des électrons de valence que des électrons de cœur, fortement liés au noyau. Par exemple, la liaison covalente est essentiellement formée par des électrons de valence; dès lors, on peut supposer que les électrons de cœur ne sont que peu affectés par l'environnement et sont donc équivalents à ceux dans l'atome isolé : c'est l'approximation du cœur gelé. En terme de densité, cela revient à supposer que:

$$\rho(r) = \rho_{\text{cœur}}^{\text{atomique}}(r) + \rho_{\text{solide}}^{\text{valence}}(r)$$

A noter que cette séparation entre électrons de cœur et électrons de valence n'est pas toujours très claire : tout dépend de l'atome, de son environnement et du degré d'approximation considéré.

II.7.2. Approximation des pseudopotentiels

a. Présentation

Cette approximation permet de développer les fonctions d'onde de valence sur un nombre réduit d'ondes planes. Elle consiste à remplacer le potentiel ionique $V_{e, \text{noy}}$ par un pseudopotentiel V_{ps} qui agit sur un ensemble de pseudo-fonctions d'ondes ψ_{ps} en lieu et place des vraies fonctions d'ondes ψ et ayant les mêmes états propres dans l'équation de Schrödinger atomique. cette idée s'est développée depuis la fin des années 1950 et les travaux de Phillips, Kleinman et Antoncik [52, 53].

Ce potentiel est construit de façons à reproduire les propriétés de diffusion pour les vraies fonctions d'onde de valence, tout en faisant en sorte que la pseudo-fonction d'onde n'ait pas de nœud dans la région de cœur définie par un rayon de coupure r_c qui est optimisé pour chaque orbitale. Au-delà de la région de cœur, le pseudopotentiel se réduit au potentiel ionique de façon à ce que la pseudo-fonction d'onde soit égale à la vraie fonction d'onde (comme le montre la figure II.2), ce qui se traduit par la condition :

$$\begin{aligned} V_{ps}(r) &= V_{e, \text{noy}}(r) \\ \psi_{ps}(r) &= \psi(r) \end{aligned} \quad (\text{II. 64})$$

Pour $\|r\| > r_c$

Considérons le pseudopotentiel modèle remplaçant celui du noyau et des électrons de cœur, qui, au delà de la région de cœur se réduit au potentiel de Coulomb: $\frac{-Z_{\text{ion}}}{r}$. Le pseudopotentiel est écrit de façon générale comme un développement sur les harmoniques sphériques $|Y_{l,m}\rangle$, soit :

$$V_{ps} = \sum_{l,m} |Y_{l,m}\rangle V_l(r) \langle Y_{l,m}| \quad (\text{II. 65})$$

II. Le cadre théorique de l'outil de calcul

Ce terme est local pour la variable r mais pas pour les variables angulaires θ et ϕ , il est alors dit pseudo-local. Or, le potentiel de Coulomb original est local car il ne dépend pas du nombre quantique l . Il en résulte que le pseudopotentiel est également local au delà de la région de cœur et vérifie $V_l(r) \longrightarrow \frac{-Z_{ion}}{r}$ lorsque $r \rightarrow \infty$.

On peut alors décomposer V_{ps} sous la forme :

$$V_{ps}(r) = V_{loc}(r) + \delta V_{nl}(r) \quad (II.66)$$

avec $\delta V_{nl}(r) = 0$ pour $r > r_c$

Où V_{loc} est une contribution locale et δV_{nl} est non locale.

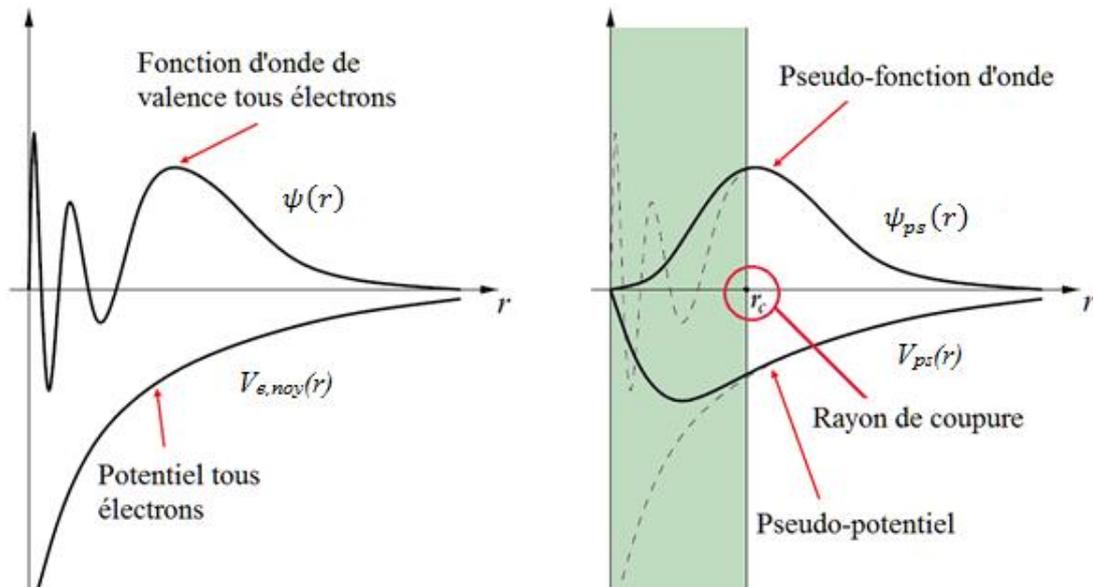


Figure II.2: Représentation schématique de la construction de la pseudo fonction d'onde et le pseudopotentiel.

Pour déterminer alors toute l'information, qui est déjà contenue dans la partie radiale $V_l(r)$, on peut soit utiliser une approche empirique en ajustant le potentiel à des données atomiques, soit construire le pseudo-potentiel de façon à reproduire les propriétés de valence calculées pour l'atome isolé. C'est l'approche *ab initio* utilisée dans le cadre de cette thèse.

b. Exemples de pseudopotentiels

➤ *Pseudopotentiels à norme conservée*

Le concept de pseudopotentiels a été étudié dans les années 1970. Les chercheurs travaillaient à reproduire, dans une gamme d'énergie la plus large possible, le potentiel réel dans différents environnements. Il s'agit du concept de la transférabilité : un pseudopotentiel est construit à partir d'états atomiques pour être utilisé dans un solide. Comme l'énergie du système est une fonction de la densité, il est alors nécessaire pour la décrire précisément que la pseudo-fonction d'onde au-delà du cœur génère la même densité que la vraie fonction d'onde.

Cette idée conduit à définir un ensemble de critères nécessaires à la construction d'un bon pseudopotentiel [54] :

- Pour une même configuration atomique, les énergies de valence de la pseudo fonction d'onde et de la fonction d'onde tout-électron sont égales.
- La pseudo-fonction d'onde s'identifie à la fonction d'onde tout-électron au-delà d'un rayon de cœur r_c .
- La charge intégrée dans la zone de cœur est conservée :

$$\int_0^{r_c} r^2 |\varphi_{n,l}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} r^2 |\varphi_{n,l}^{ps}(r)|^2 dr \quad (\text{II. 67})$$

Grâce au théorème de Gauss, cette propriété garantit que le potentiel électrostatique au-delà de r_c est le même pour les deux distributions de charge. C'est la condition de conservation de la norme.

- La dérivée logarithmique des fonctions d'onde définie par: $D(\varepsilon, r) = \frac{\partial \ln \varphi_{n,l}(r)}{\partial \ln(r)}$

vérifie en r_c :

$$D(\varepsilon, r_c) = D^{ps}(\varepsilon, r_c) \quad (\text{II. 68})$$

En appliquant cette procédure, on aboutit à des potentiels ayant une bonne transférabilité, essentiellement grâce aux deux dernières conditions.

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

Différentes approches ont été proposées pour générer des pseudopotentiels satisfaisant les conditions précédentes; l'approche développée par Hamann et *al* (HSC) [54] a été raffinée par Bachelet et *al* (BHS) [55]. Ces derniers ont calculé les pseudopotentiels exacts pour tous les éléments du tableau périodique. Kerker [56] a présenté une approche alternative employant des représentations analytiques simples pour les pseudo fonctions d'onde à l'intérieur de rayon de coupure r_c , et qui rapporte des pseudopotentiels de qualité comparable. L'approche de Kerker a été encore raffinée par Troullier et Martins [57,58]. La méthode de calcul BHS a été très efficace, car elle a séparé les calculs *ab initio* de la génération des pseudopotentiels.

➤ Pseudopotentiels Ultrasoft

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

Pour pallier à ce défaut, Vanderbilt [59] a proposé une méthode de construction différente qui s'affranchit de la condition de la conservation de la norme

II. Le cadre théorique de l'outil de calcul

tout en maintenant les autres conditions énoncées précédemment, ce qui permet de générer des fonctions d'onde beaucoup plus douces.

Ainsi, afin de construire la densité électronique, on doit augmenter la pseudo densité par une fonction adéquate localisée dans la région de cœur. Ceci se traduit par:

$$\rho(r) = \sum_i |\phi_i(r)|^2 + \sum_{l,m} \langle \phi_i | \beta_l \rangle Q_{l,m}(r) \langle \beta_m | \phi_i \rangle \quad (\text{II. 69})$$

Où les fonctions β_l sont des projecteurs localisés dans la région du cœur et $Q_{l,m}(r)$ sont les pseudo-charges, sur les quelles on applique un processus de pseudisation.

L'existence des termes additionnels dans l'expression de la densité électronique rend l'utilisation de ces pseudopotentiels un peu spécifique; il faut prendre des précautions particulières. Plus précisément, il faut utiliser un critère de convergence sur la densité plus grand pour évaluer correctement les charges augmentées, c'est à dire prendre : $E_{cd} > 4E_c$.

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

Malgré cet avantage, ces pseudopotentiels présentent un inconvénient qui vient surtout des difficultés qu'il y a à les générer, et pour certaines gammes de matériaux, les pseudopotentiels ainsi générés n'assurent pas une meilleure transférabilité, ce qui est le cas des matériaux à fort moment magnétique.

Pour contourner ces inconvénients, Bloch a développé la méthode PAW avec une approche pseudopotentiels formulée par Kress et Joubert. Elle repose sur les mêmes idées que les pseudopotentiels ultrasoft mais considère une grille radiale autour de chaque atome pour reconstruire la densité.

II.7.3. Expression de l'énergie totale dans l'approche pseudo-potentiel

Dans le cadre de l'approche pseudopotentiel, l'expression de l'énergie totale présentée à l'équation (II.35) est légèrement modifiée pour prendre en compte le terme non local introduit à l'équation (II.66). En tenant compte de l'interaction nucléon-nucléon, l'énergie de Kohn-Sham s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
 E[\{R\}, \rho(r)] &= E[\{R\}, \{\phi_i\}] \\
 &= \sum_i \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle + \sum_{i,j} \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_j \right\rangle + \sum_j \int V_{loc,l}(r) \rho(r) dr \\
 &+ \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr' dr + E_{xc}[\rho] + E_{noy,noy}(\{R\}) \\
 &+ E_{cor}
 \end{aligned} \tag{II.70}$$

E_{cor} est une correction étant donné que le pseudopotentiel n'est pas parfaitement coulombien [60]. En effet, pour un système à j ions de charge Z_j , elle se met sous la forme :

$$E_{cor} = \left(\sum_j \alpha_j \right) \frac{N_e}{\Omega} \quad \text{avec} \quad \alpha_j = \int \left[V_{loc,j}(r) + \frac{Z_j}{r} \right] 4\pi r^2 dr \tag{II.71}$$

Ainsi, les différents termes de l'équation (II.70) peuvent être évalués soit dans l'espace réel soit dans l'espace réciproque.

Il est à noter que la contribution à l'énergie totale de l'interaction nucléon-nucléon est très difficile à déterminer numériquement, l'interaction de Coulomb étant de longue portée que soit dans l'espace réel ou l'espace réciproque. Une technique de résolution permettant une convergence rapide a été proposée par Ewald pour traiter ce problème. Elle consiste à séparer le terme d'interaction nucléon-nucléon en deux termes dont le calcul converge rapidement, l'un dans l'espace réel, l'autre dans l'espace réciproque.

BIBLIOGRAPHIES

- [1] P.A.M Dirac, Quantum mechanics of many-electron systems. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character 123, 792 (1929), 714–7332. Wimmer, E. Computational methods for atomistic simulations of materials. s.l. : Accelrys, 2000.
- [2] P. Hohenberg, and W. Kohn, Physical review 136, 3B (1964) B864.
- [3] W. Kohn and L.J. Sham, Physical Review 140, 4A (1965), A1133.
- [4] K. Burke, The Journal of chemical physics 136, 15 (2012), 150901.
- [5] J. Klimeš and A. Michaelides, The Journal of chemical physics 137, 12 (2012) 120901.
- [6] D. R. Hartree, Cambridge: Proc. Cambridge Phil. Soc., 28 (1928) 89.
- [7] D. R. Hartree, The Calculation of Atomic Structures. Cambridge: John Wiley and Sons., 1957.
- [8] G. Bastard, Wave Mechanics Applied to Semiconductors Heterostructures. Paris, 23 (1988). 104
- [9] J.-M. Jancu, R. Scholz, F. Beltram, et F. Bassani, Phys. Rev. B, 57 (1998) 6493.
- [10] M.L. Cohen and J.R. Chelikowsky, Electronic Structure and Optical Properties of Solids. New York, 1988.
- [11] K. A. Mader and A. Zunger, Phys. Rev. B, 50 (1994) 17393.
- [12] C.-Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger, Phys. Rev. B, 46 (1992) 10086.
- [13] P. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties, Springer, 2005 (ISBN 3-540-25470-6, lire en ligne [archive]), Section 2.6, pp. 68 ff
- [14] C. Kittel, Quantum Theory of Solids, New York, Wiley, 1987, 186–190 p. (ISBN 0-471-62412-8)
- [15] W.P. Harrison, Electronic Structure and the Properties of Solids, Dover Publications, 1989 (1^{re} éd. 1980), 158 ff p. (ISBN 0-486-66021-4)
- [16] M. Born and R. Oppenheimer, Annalen der Physik, 84 (1927) 457.
- [17] J.C. Slater and G.F. Koster, Phys. Rev, 94 (1954) 1498.

- [18] R.B. Chamekh, Fonctions d'onde locales dans le formalisme des liaisons fortes. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Dec 2012.
- [19] L. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc, 23 (1927) 542.
- [20] M. Levy, Physical Review A, 26 (1982) 1200.
- [21] E. Lieb, International J. of Quantum Chemistry, 24 (1983) 243.
- [22] W. Kohn, Reviews of Modern Physics, 71 (1999) 305.
- [23] N. Mermin, Physical Review A, 137 (1965) A1441.
- [24] E. Runge et E. K. U. Gross, Physical Review Letters, 52 (1984) 997.
- [25] G. Bachelet and N. Christensen, Physical Review B, 31 (1985) 879.
- [26] L.J. Sham and M. Schlüter, Physical Review Letters, 51 (1983) 1888.
- [27] J. Perdew et M. Levy, Physical Review Letters, 51 (1983) 1884.
- [28] W.G. Aulber, L. Jonsson, and J. W. Wilkins, Physical Review A, 30 (1984) no. 5.
- [29] M. Levy, J. Perdew, et V. Sahni, Solid State Physics, 554 (2000)1.
- [30] U. Van Barth and L. Hedin, J. Phys. C, 5 (1972) 1629.
- [31] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys, 58 (1980) 1200.
- [32] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [33] D.M. Ceperley and B.J. Alder, Physical Review Letters, 45 (1980) 566.
- [34] G. Ortiz and P. Ballone, Physical Review B, 50 (1994) no. 3.
- [35] R.O. Jones and O. Gunnarsson, "The density functional formalism, its applications and prospects," Reviews of Modern Physics, 61 (1989) 689.
- [36] A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi, and R. Car, Physical Review B, 53 (1996) 1180.
- [37] L. Hedin, Phys. Rev. 139 (1965) A796.
- [38] R.N. Schmid, E. Engel and R.M. Dreizler, edited by H. Rollnik and J. von Neumann (NIC series). 9 (2002) 213.
- [39] V.I. Anisimov, J. Zaanen and O.K. Andersen, Phys. Rev. B44 (1991) 943.
- [40] A.D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.
- [41] M. Filatov and W. Thiel, Mol. Phys. 91 (1997) 847
- [42] J.P. Perdew, Electronic Structure of Solids, P. Ziesche et H. Eschrig (éd.), AkademieVerlag, Berlin, 1991.

- [43] F.A. Hamprecht, A.J. Cohen, D.J. Tozer, N.C. Handy. *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 6264.
- [44] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 4524.
- [45] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B.* 33 (1986) 8822.
- [46] D.J. Lacks et R. G. Gordon, *Phys. Rev. A*, 47 (1993) 4681.
- [47] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [48] N.-W. A. et N.D Mermin, *Physique des solides. Universitaire*, 2003.
- [49] M.C. Payne, M.P. Teter and J.D, *Reviews of Modern Physics*, 64 (1992) 1045.
- [50] A. Zunger, J. Ihm, et M. L. Cohen, *Journal of Physics C*, 12 (1979) 3095.
- [51] H.M. and J.D. Pack, *Physical Review B*, 13 (1976) 5188.
- [52] E. Antoncik, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 10 (1959) 314.
- [53] J.C. Phillips and L. Kleinman, 116 (1959) 287.
- [54] D.R. Hamman, M. Schuler, and C. Chiang. *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1494.
- [55] G.B. Bachelet, D.R. Hamann and M. Schluter, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 4199.
- [56] G.P Kerker, *J. Phys. C* 13 (1980)L189.
- [57] N. Troullier and J.L. Martins, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1993.
- [58] N. Troullier and J.L. Martins, *Phys. Rev B* 43 (1991) 8861.
- [59] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, 41 (1990) 7892.
- [60] M.T. Yin and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B*, 25 (1982) 7403.

CHAPITRE 3

Détails de calcul

III. Détails de calcul

*« Une théorie qui a donné de tels résultats
doit contenir une grande part de
vérité »*

H. A. Lorentz



Il existe un grand nombre de codes de calculs basés sur la DFT, on cite comme exemple WIEN2K, Dmol3 (Delley, 1990), VASP (Kresse & Furthmüller, 1996), GAUSSIAN (Gaussian 03), ABINIT (Gonze et al., 2002), CRYSTAL (Dovesi et al., 2010), BigDFT (GENOVESE et al., 2009). Dans ce travail, on a utilisé le code de calcul CASTEP, c'est un ensemble de logiciels commercialisés par Accelrys ©.

III.1. PRESENTATION DU CODE CASTEP

CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) est un code de modélisation numérique développé à l'origine en 1988 par Payne *et al* [1-3]. Il s'agit d'un code de calcul *ab initio* et il fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numériques nommé Material Studio (MS) commercialisés par Accelrys ©. CASTEP utilise la DFT pour la résolution de l'équation de Schrödinger et emploi des conditions périodiques, des supercellules, une intégration sur la zone de Brillouin (ZB), une base d'ondes planes et des pseudopotentiels pour calculer l'énergie totale d'un système donné.

Les fonctions d'ondes électroniques sont développées dans une base d'ondes planes définie par l'utilisation des conditions aux limites périodiques (PBC) et le théorème de Bloch. Le potentiel électron-ion est décrit au moyen de pseudopotentiels *ab initio* avec les deux formulations ; pseudopotentiels à norme conservée et pseudopotentiels ultrasoft (ultrasoft). Des procédures de minimisation directe de l'énergie sont utilisées pour obtenir, autocohérente, les fonctions d'onde électroniques et la densité de charge correspondante. Seules les orbitales de Kohn-Sham dont le vecteur G appartient à la partie irréductible de la ZB sont calculées, car la densité électronique peut être construite uniquement à partir de ces états, avec une étape de symétrisation qui fait appel aux matrices du groupe d'espace. Une étape de symétrisation est aussi nécessaire pour les forces et le stress. En conséquence, la densité électronique est explicitement symétrisée.

CASTEP utilise la méthode de Monkhorst-Pack pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin [4]. Cette méthode permet de générer un quadrillage uniforme le long des trois axes de l'espace réciproque. La symétrie du système est utilisée pour réduire le nombre de points- k de la cellule primitive. Les forces exercées sur les atomes, le tenseur des contraintes et par conséquent les déplacements atomiques et les variations des paramètres de la maille cristalline sont toujours symétrisés.

Afin de déterminer l'état fondamental électronique des systèmes étudiés, deux algorithmes SCF (Self-consistent field) sont implémentés dans le code CASTEP : DM (Density Mixing) [5] et EDFT (Ensemble Density Functional Theory) [6]. Bien que l'algorithme DM soit généralement plus rapide, ce n'est pas un algorithme

variationnel et, de ce fait, il peut être sujet à des instabilités de convergence. L'algorithme EDFT est variationnel mais est généralement plus lent, en particulier en présence des bandes vides. Le choix de l'un ou de l'autre algorithme est gouverné par les difficultés de convergence de CASTEP pour un système donné.

III.2. OPTIMISATION GEOMETRIQUE

L'optimisation des géométries est réalisée de manière autocohérente grâce à un algorithme de prédiction-correction nommé BFGS (Broyden, Fletcher, Goldfarb et Shannon) ou algorithme de quasi-Newton [7], à partir de la configuration choisie par l'utilisateur pour initialiser le calcul. L'algorithme BFGS permet d'optimiser une cellule en présence de contrainte externe telle que la pression hydrostatique.

L'optimisation des géométries d'équilibre constitue souvent la première étape de l'étude théorique d'une molécule ou d'un solide, La détermination de la structure optimisée d'un tel système passe par le calcul puis la minimisation des forces qui s'appliquent à chacun des atomes qui les constituent. Ces forces sont obtenues le théorème de Hellmann-Feynman [8,9]. 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 de géométrie précise est un préalable indispensable au calcul des propriétés vibrationnelles d'un système.

III.3. PARAMETRES DE CALCULS

Pour l'évaluation de la fonctionnelle d'échange-corrélation, nous avons utilisé les deux approximations ; l'approximation de la densité local LDA développée par Ceperley et Adler [10] et analytiquement paramétrée par Perdew et Zunger [11] (LDA ; CA-PZ), et l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof, (GGA-PBE96) [12]. Pour le traitement de l'interaction électron-ion, nous avons choisi les pseudopotentiels ultradoux de Vanderbilt extraits de la bibliothèque de Materials Studio (Accelrys ©).

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

III. Détails de calcul

Ca: $3s^2 3p^6 4s^2$

N: $2s^2 2p^3$

Ti: $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$

Ge: $4s^2 4p^2$

Si: $3s^2 3p^2$

Les critères de convergence utilisés ici sont :

- Tolérance par rapport à l'énergie : $5.0e^{-6}$ eV/atome.
- Tolérance par rapport aux forces maximales : 0.01 eV/Å.
- Tolérance par rapport au stress maximal : 0.02 GPa.
- Tolérance par rapport au déplacement maximal : $5.0e^{-4}$ Å.

La première étape de ce travail consiste à déterminer deux paramètres essentiels :

- 1). L'énergie de coupure (cutoff energy) E_{cut} pour assurer la convergence de l'énergie total E_T et fixer la taille de la base d'ondes planes utilisée dans le calcul.
- 2). Le nombre de points k , pris en compte dans l'intégration à travers la zone de Brillouin dans l'espace du réseau réciproque. Ce paramètre dépend fortement de la taille ainsi que la symétrie de la structure qu'on veut calculer.

Avant de commencer les calculs, nous avons fait plusieurs tests de convergences sur les trois composés (Ca_4TiN_4 , Ca_4GeN_4 , Ca_4SiN_4) concernant l'énergie de coupure (Cut-off) et le nombre k dans la zone réduite de Brillouin. Nous avons arrivé à choisir une énergie de cutoff égale à 350 eV pour les trois composés. L'échantillonnage de la zone de Brillouin des deux composés monoclinique Ca_4GeN_4 et Ca_4SiN_4 a été réalisé en utilisant 10 points- k dans la partie irréductible, qui correspondait à l'ensemble points de Monkhorst-Pack $3 \times 4 \times 3$. Pour les calculs des densités d'états totales et partielles, la ZBI a été échantillonnée avec une densité de maillage de $6 \times 8 \times 5$ équivalent à 60 points- k . Pour le composé triclinique Ca_4TiN_4 nos tests montrent qu'on peut atteindre de bons résultats avec une densité de maillage $3 \times 3 \times 2$ (correspond à x points). Pour le calcul des densités d'états, nous avons travaillé avec x points- k équivalent à $5 \times 5 \times 3$.

III.4. CALCUL DE PROPRIETES

III.4.1. Propriétés structurales

a. La structure cristalline

Un grand nombre de solides se cristallisent dans une structure périodique. L'étude expérimentale par DRX, effectuée par Janet L. Hunting et ces collègues [13], a révélé que Ca_4TiN_4 adopte la structure triclinique (groupe d'espace $P\bar{1}$, numéro 2) décrite par $a \neq b \neq c$ et $\alpha \neq \beta \neq \gamma$, avec $a = 5.9757 \text{ \AA}$, $b = 6.0129 \text{ \AA}$ et $c = 8.9881 \text{ \AA}$ et $\alpha = 71.565^\circ$, $\beta = 79.471^\circ$ et $\gamma = 68.258^\circ$. Par ailleurs, Ca_4GeN_4 et Ca_4SiN_4 se cristallisent dans la structure monoclinique [14,15] (groupe d'espace $P_{2_1/c}$, numéro 14) décrite par $a \neq b \neq c$ et $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$, avec $a = 9.2823 \text{ \AA}$, $b = 6.0429 \text{ \AA}$, $c = 11.1612 \text{ \AA}$ et $\beta = 116.498^\circ$ pour Ca_4GeN_4 [14], et ceux du composé Ca_4SiN_4 [15] sont $a = 9.1905 \text{ \AA}$, $b = 5.9775 \text{ \AA}$, $c = 11.0138 \text{ \AA}$ et $\beta = 116.4054^\circ$.

b. L'équation d'état

Pour déterminer les différentes propriétés de l'état fondamental, il est impératif de procéder à l'optimisation de la structure du système étudié. Cette étape nous permet de prédire la phase la plus stable du matériau. Une fois l'équilibre atteint, on peut accéder aux différentes propriétés (électroniques, élastiques, mécaniques, thermodynamiques et optiques) par la suite. La procédure commune utilisée pour déterminer ces propriétés consiste à effectuer un calcul « Self consistent » de l'énergie totale pour les différents valeurs des constantes du réseau (a , b et c). Par la suite, la détermination de ces propriétés telles que les paramètres du réseau d'équilibre théorique, le module de compression et sa dérivée sont évalués par l'extrapolation de l'énergie totale obtenue E_{tot} en fonction du volume, nous avons utilisé l'équation empirique de Birch-Murnaghan au troisième ordre qui s'écrit [16,17]:

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B' + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (\text{III.1})$$

Où E_0 et V_0 sont respectivement l'énergie totale et le volume d'équilibre à pression et température nulles. Il existe plusieurs équations d'état s'appliquant aux solides, mais

celle de Birch-Murnaghan a le domaine de validité le plus étendu, c'est pourquoi nous avons choisi de l'utiliser.

Cette équation porte le nom d'Albert Francis Bircher et de Francis Dominici Murnaghan. Le premier a proposé cette équation dans une publication en 1947, en se basant sur les travaux du second Birch-Murnaghan est basée sur l'hypothèse que l'énergie de déformation d'un solide soumis à la compression peut être exprimée comme une série de Taylor.

Après avoir déterminé les paramètres du réseau à l'équilibre qui sont donnés par le minimum de la courbe $E(V)$, nous avons calculé la variation du volume en fonction de la pression hydrostatique dans la fenêtre de pression [0 ; 20 GPa]. Le diagramme de l'équation d'état $P(V)$ a été ajusté par l'équation d'état de troisième ordre de Birch-Murnaghan [16,17] donnée comme suit :

$$P(V) = \frac{3}{2}B_0[(V_0/V)^{7/3} - (V_0/V)^{5/3}] \left\{ 1 + \frac{3}{4}(B'_0 - 4)[(V_0/V)^{2/3} - 1] \right\} \quad (\text{III. 2})$$

Les valeurs de B_0 et B'_0 dérivées à partir des lissages des équations d'états $P(V)$.

III.4.2. Propriétés électroniques

a. Structure de bandes électroniques

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs proviennent de leurs structures électroniques, dont la description de la structure de bande est la relation qui lie l'énergie de la particule à son vecteur d'onde k c'est-à-dire $E = E(k)$. Les calculs des structures de bandes pour nos composés, ont été réalisés suivant la direction de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, dont Les bandes de valence et les bandes de conduction sont séparées par une bande interdite ou gap.

✓ Première zone de Brillouin et les points de haute symétrie

Par définition, la maille primitive de Wigner-Seitz du réseau réciproque est appelée première zone de Brillouin. Les termes «maille de wigner-seitz» et «première zone de Brillouin» se réfèrent à des constructions géométriques identiques, en pratique, le dernier terme n'est appliqué que à la maille de l'espace des k .

Les figures III.1 et III.2 montrent la première zone de Brillouin liée à la structure monoclinique et la structure triclinique respectivement, avec les points- k de haute symétrie, utilisées dans les calculs de structure de bande exécutés dans la présente étude.

Les quatre points k de haute symétrie de la ZB pour le réseau triclinique possèdent les coordonnées suivante ; $\Gamma(0\ 0\ 0)$ ce point est le centre de la première zone de Brillouin, $F(0\ 0.5\ 0)$, $Q(0\ 0.5\ 0.5)$ et $Z(0\ 0\ 0.5)$. Les points k de haute symétrie associées à la ZB du réseau monoclinique: $G(0\ 0\ 0)$ ce point est le centre de la première zone de Brillouin, $Z(0\ 0\ 0.5)$, $Y(0\ 0.5\ 0)$, $A(-0.5\ 0.5\ 0)$, $B(-0.5\ 0\ 0)$, $C(0\ 0.5\ 0.5)$, $D(-0.5\ 0\ 0.5)$ et $E(-0.5\ 0.5\ 0.5)$.

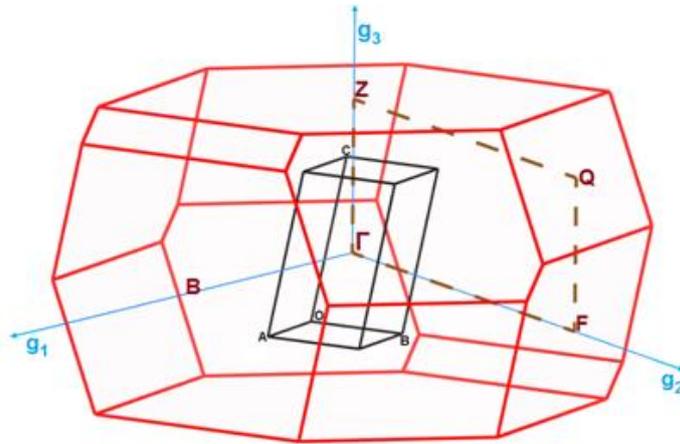


Figure III.1: Première zone de Brillouin pour le réseau triclinique ($P\bar{1}$) et les points-k de haute symétrie. (g_1 , g_2 et g_3 sont les vecteurs du réseau réciproque).

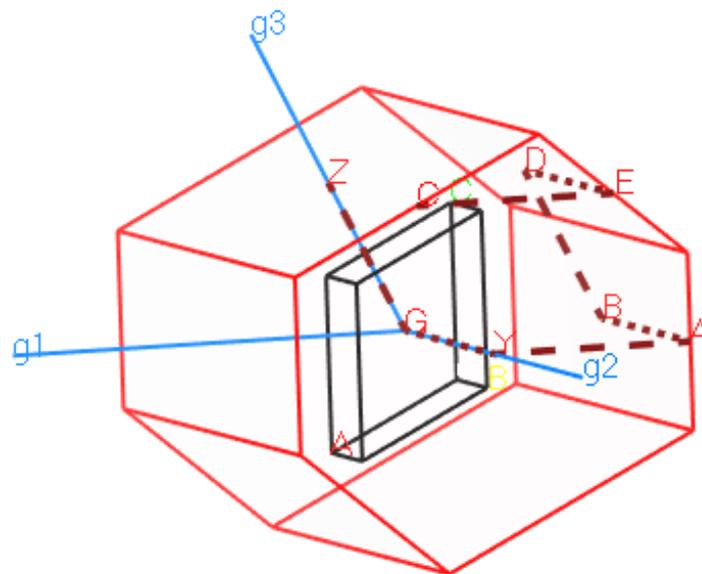


Figure III.2 Première zone de Brillouin pour le réseau monoclinique ($P_{21/c}$) et les points-k de haute symétrie. (g_1 , g_2 et g_3 sont les vecteurs du réseau réciproque).

b. Densité d'états électroniques

Le diagramme ou la structure de bande donne beaucoup d'information, mais son remplissage et sa lecture ne sont pas toujours simples. (lorsqu'il y a beaucoup de bandes, peu de symétrie et lorsqu'il s'agit de système en trois dimensions). Il existe un autre outil pour condenser l'information : la densité d'état (Density of states ou DOS) totale (TDOS) ou partielle (PDOS). La PDOS est basée sur l'analyse des populations de Mulliken [18] et réalisées par projection des orbitales monoélectroniques sur une base d'orbitales atomiques localisées autour des différents noyaux de la maille. Il s'agit alors de compter le nombre d'états dans l'intervalle d'énergie $[E, E+dE]$.

Le calcul de la structure de bande est réalisé sur un ensemble de points k qui pavent régulièrement la première zone de Brillouin (pavage de type Monkhorst-Pack) puis la structure de bande est interpolée entre les différents points, ce qui permet ensuite de faire un calcul de la densité d'états. Elle est alors d'autant plus précise que le nombre de points k utilisés est grand. En particulier pour la densité d'état associée à des niveaux vacants.

Le code CASTEP utilise un schéma d'interpolation linéaire simplifié développé par Ackland [19]. Cette méthode est basée sur une interpolation linéaire dans des parallélépipèdes formés par les points de jeu de Monkhorst-pack, suivie par l'échantillonnage d'histogramme de l'ensemble résultant des énergies de bandes.

III.4.3. Propriétés élastiques

Lorsque l'énergie totale calculée par la DFT, les forces agissant sur les noyaux se déduisent aisément par dérivation de l'énergie [20], et la structure optimale est ainsi obtenue par minimisation de l'énergie. Cette procédure permet le calcul de propriétés autres que l'énergie, telles que les forces agissant sur les atomes, la contrainte élastique, le volume d'équilibre. . .

Il devient ainsi possible de minimiser l'énergie à différents volumes, et d'obtenir certains paramètres mécaniques (volume d'équilibre, module d'élasticité isostatique, et sa dérivée par rapport à la pression) par ajustement à l'équation d'état de Birch-Murnaghan . Un raisonnement complémentaire peut être appliqué en

imposant des contraintes spécifiques de manière à calculer la totalité du tenseur élastique. La loi de Hooke permet de relier le tenseur de contraintes σ_{ij} au tenseur de déformations ε_{ij} via le tenseur de constantes élastiques C :

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (III.3)$$

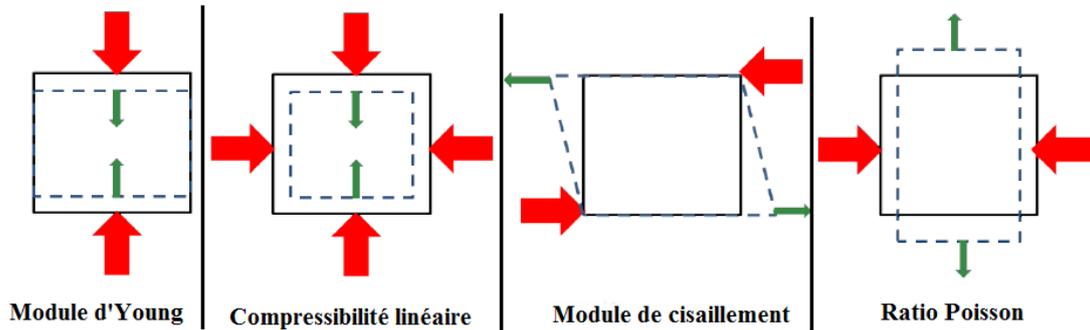


Figure III.3: Représentation graphique des différents modules d'élasticité. Les flèches rouges indiquent la direction de la contrainte, et les flèches vertes représentent la direction dans laquelle la déformation est mesurée.

Les indices i, j, k, l vont de 1 à 3, et le tenseur C est donc composé de 81 coefficients, notés C_{ijkl} , que l'on peut ramener à 21 par symétrie. Suivant le degré de symétrie du cristal (cubique, hexagonale, monoclinique...), il est possible de réduire encore davantage le nombre de coefficients. La notation de Voigt permet de simplifier davantage le problème en exprimant les tenseurs σ et ε sous la forme de vecteurs à six composantes. Le tenseur C devient ainsi une matrice 6×6 symétrique, qui peut être calculée à partir du tenseur de contraintes pour chaque déformation :

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \quad (III.4)$$

Nous voyons donc émerger une méthode de calcul du tenseur élastique C pouvant se baser sur la DFT :

- Une direction de déformation est déterminée en fonction de la symétrie du cristal.

III. Détails de calcul

- $2n$ déformations sont ensuite générées dans cette direction, n en compression et n en dilatation.
- Pour chaque déformation, l'énergie est minimisée en optimisant uniquement les positions atomiques.
- Les dérivées premières $\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_j}$ sont obtenues par dérivation analytique.
- Les dérivées secondes sont calculées par différences finies, donnant ainsi la valeur du C_{ij} correspondant.

C'est la méthode implémentée dans le code CASTEP (finite strain method)

Les modules élastiques peuvent ensuite être calculés à partir du tenseur élastique C , suivant la méthode de Voigt :

$$B = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{23} + C_{31} + C_{12})}{9} \quad (\text{III. 4})$$

$$G = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} - (C_{23} + C_{31} + C_{12}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})}{15} \quad (\text{III. 5})$$

Ou, suivant la méthode de Reuss :

$$B = \frac{1}{S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{23} + S_{13} + S_{12})} \quad (\text{III. 6})$$

$$G = \frac{15}{4[S_{11} + S_{22} + S_{33} - (S_{12} + S_{23} + S_{13})] + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})} \quad (\text{III. 7})$$

Où les coefficients S_{ij} sont les éléments de la matrice de souplesse, laquelle est l'inverse du tenseur élastique. Nous avons ici noté B le module d'élasticité isostatique (ou *bulk modulus*) et G le module de cisaillement (ou *shear modulus*). Il est également courant d'utiliser la méthode de Hill, qui n'est autre que la moyenne entre les estimations de Reuss et de Voigt. Pour chacune de ces méthodes de calcul, le module d'Young E et le coefficient de Poisson μ sont définis par:

$$E = \left(\frac{1}{3G} + \frac{1}{9B} \right)^{-1} \quad (\text{III. 8})$$

$$\mu = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{3G}{3B + G} \right) \quad (\text{III. 9})$$

Il est donc possible d'avoir accès à tous les modules élastiques d'un système solide par plusieurs optimisations de structure, réalisées sur des cellules déformées le long de directions données. Comme le rappellent Kochmann et Milton [21], l'estimation de Voigt représente une borne supérieure des modules d'élasticité, alors que la méthode de Reuss en donne une borne inférieure. L'estimation de Hill correspond à la moyenne de ces deux valeurs, et a donc pour but de fournir l'estimation la plus probable des modules élastiques.

III.4.4. Propriétés optiques

L'étude des propriétés optiques des semiconducteurs se voit de deux angles différents :

- Soit qu'on veut traiter les propriétés caractéristiques de l'interaction matériau semiconducteur rayonnement électromagnétique (l'absorption sélective donnant une couleur au matériau, la réflexion de la lumière, ainsi que l'émission) et l'utiliser comme moyen de mesure donnant certaines valeurs spécifiques telles que le gap énergétique (seuil d'absorption), distributions des niveaux d'impuretés etc.
- Soit qu'on veut utiliser les interactions électromagnétiques avec les semiconducteurs en vu de développer des applications et des dispositifs optiques.[22].

Les propriétés optiques des solides sont complètement décrites par la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega, k)$ qui est la réponse d'un cristal à un champ électromagnétique appliqué. Les relations des dispersions relient la partie réelle et la partie imaginaire d'une quantité complexe qui décrit une relation linéaire entre deux grandeurs, les conditions à l'infini et la relation de causalité sont accomplies, ils sont appelés relations de Kramers-Kronig [23,24] pour le travail original de Kramers DE Kronig (1926) sur la dispersion des rayons X.

La constante diélectrique complexe est donnée par [25-28]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III. 10})$$

III. Détails de calcul

Celle ci est la réponse optique du milieu à un champ électromagnétique incident. La partie imaginaire ε_2 traduit l'absorption du matériau tandis que la partie réel ε_1 est liée à la polarisation du milieu.

Il est possible d'écrire les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'indice de réfraction n et l'indice d'atténuation k comme suit:

$$\begin{aligned}\varepsilon_1(\omega) &= n^2 - k^2 \\ \varepsilon_2(\omega) &= 2nk\end{aligned}\tag{III. 11}$$

Ces simples équations indiquent le sens physique (expérimental) de la fonction diélectrique. Le paramètre physique ε détermine la propagation d'une onde électromagnétique dans un matériau, l'absorption et la réflexion.

Les constantes optiques comme l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'atténuation $k(\omega)$ sont calculés à partir des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique complexe . Elles sont définies par les relations suivantes [29-31]:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega)}{2}}\tag{III. 12}$$

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)}{2}}\tag{III. 13}$$

Le coefficient d'absorption α correspond à l'énergie absorbée par unité de temps, de volume et divisée par le flux énergétique. Il est défini par l'équation suivante:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}\tag{III. 14}$$

α est relié à ε_2 par la relation:

$$\alpha = \frac{\varepsilon_2 \omega}{c n}\tag{III. 15}$$

La réflexion sur les surfaces est décrite par le coefficient de réflexion ou de la réflectivité. Ceci est habituellement désigné par le symbole $R(\omega)$ et est définie comme le rapport de la puissance réfléchie à la puissance incidente sur la surface, qui est donné comme suit:

$$R(\omega) = \left| \frac{\frac{1}{\varepsilon_2^2(\omega)} - 1}{\frac{1}{\varepsilon_2^2(\omega)} + 1} \right|^2 \quad \text{III. 16}$$

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 et donnée par la relation:

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad \text{III. 17}$$

III.4.5. Propriétés thermodynamiques

Pour calculer les propriétés thermodynamiques de nos composés considérés dans cette thèse, nous avons employé le modèle quasi-harmonique de Debye qui est implémenté dans le programme GIBBS. Ce programme a été élaboré par Blanco et ces collègues [32,33]. Dans le modèle de Debye, l'énergie libre de Gibbs $G^*(V, P, T)$ est écrite sous la forme:

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib}(T, \theta(V)) \quad \text{(III. 18)}$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale par cellule unitaire, PV correspond à la constante de pression hydrostatique, $\theta(V)$ est la température de Debye, et A_{vib} est le terme vibratoire, qui peut être écrit en utilisant le modèle de Debye de la densité d'état des phonons (ou la densité d'états vibrationnelle) comme suit [32]:

$$A_{vib}(T, \theta) = nk_B T \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T) \right] \quad \text{(III. 19)}$$

Où n est le nombre d'atomes par unité, $D(\theta/T)$ représente l'intégrale de Debye, et pour un solide isotrope, θ est exprimée par [32] :

$$\theta = \frac{\hbar}{k_B} \left[6\pi^2 V^{\frac{1}{2}} n \right] f(\eta) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (\text{III. 20})$$

Où M est la masse moléculaire, B_s est le module de compressibilité adiabatique, η le coefficient de Poisson et $f(\eta)$ est donnée par :

$$f(\eta) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\eta}{1-2\eta} \right)^{2/3} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\eta}{1-2\eta} \right)^{2/3} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (\text{III. 21})$$

Le module de compressibilité adiabatique B_s , approximé par la compressibilité statique [32] :

$$B_s \cong B_T V \left(\frac{d^2 E}{dV^2} \right) \quad (\text{III. 22})$$

Par conséquent, la fonction de Gibbs $G^*(V; P, T)$ peut être minimisée par rapport au volume V :

$$\left(\frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right)_{PT} = 0 \quad (\text{III. 23})$$

Une fois l'état d'équilibre pour une pression et température (P, T) données a été obtenu, d'autres propriétés thermiques peuvent être également évaluées en utilisant le volume d'équilibre correspondant dans des expressions thermodynamiques appropriées. Par exemple, La capacité calorifique à volume constant C_V , l'entropie S et le coefficient de dilatation thermique α sont donnés par [34] :

$$C_V = 3nk_B \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (\text{III. 24})$$

$$S = nk_B \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (\text{III. 25})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{III. 26})$$

Une autre propriété pertinente est le paramètre de Grüneisen, défini comme:

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (\text{III. 27})$$

En utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye, nous avons pu calculer les propriétés thermodynamiques pour différentes températures et pressions pour nos composés à partir des données de l'énergie totale du système en fonction du volume $E(V)$, ces données s'obtiennent par optimisation de la géométrie d'équilibre du cristal pour des pressions constantes dans le cadre de l'approximation (PBE-GGA) en utilisant le code CASTEP. Les propriétés thermodynamiques sont déterminées dans l'intervalle de température allant de 0 à 1400 K pour Ca_4TiN_4 et de 0 à 900 K pour Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 , l'effet de pression est étudié dans l'intervalle 0-15 GPa.

BIBLIOGRAPHIES

- [1] Stewart J. Clark, Matthew D. Segall, Chris J. Pickard, Phil J. Hasnip, Matt I. J. Probert, Keith Refson and Mike C. Payne, *Z. Kristallogr.* 220 (2005) 567.
- [2] M.D. Segall, P.J.D Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark and M. C. Payne, *J. Phys. Cond. Matter.* 14 (2002) 2717.
- [3] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias and J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) 1045.
- [4] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [5] G.Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 11169.
- [6] N. Marzari, D. Vanderbilt, M. C. Payne, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 1337.
- [7] B.G. Pfrommer, M. Cote, S.G. Louie and M.L. Cohen, *Jour of Comp Phys* 131 (1997) 232.
- [8] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie* (Deuticke, 1937).
- [9] R. Feynman, *Phys. Rev.* 56 (1939) 340
- [10] D.M. Ceperley et B. J. Alder, *Physical Review Letters*, 45 (1980) 566.
- [11] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [12] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [16] Birch, F.: *Phys. Rev.* 71 (1947) 809.
- [17] F. Birch, *J. Geophys. Res.* B 83 (1978) 1257.
- [18] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 23 (1955) 1833.
- [19] G. J. Ackland, *Phys. Rev. Lett.*, 80 (1998) 2233.
- [20] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T. Arias and J. Joannopoulos, *Reviews of Modern Physics* 64, 4 (1992) 1045.
- [21] D.M. Kochmann and G.W. Milton, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 71 (2014) 46.
- [22] R. Lévy and J.-M. Jonathan, " *L'optique non linéaire et ses matériaux* ", EDP sciences, 2000
- [23] C.A. Draxl and R. Abt, *ICTP lecture notes*, unpublished, (1998).
- [24] P.Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties*. Berlin: Springer-Verlag, (1999) 233.
- [25] J.S. Tell, *Phys. Rev.* 104 (1956) 1760.

- [26] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Electrodynamics in Continuous Media*, Pergamon Press, Oxford, (1960).
- [27] H.A. Kramers, *Collected Science Papers*, North Holland, Amsterdam, (1956) 333.
- [28] R.De.L. Kronig, *J. Opt. Soc. Am.* 12 (1926) 547.
- [29] A. Delin, A. O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. Brooks, T. Gasche, et al. *Phys. Rev. B* 54 (1996) 1673.
- [30] M. Fox, *Optical Properties of Solids*. New York: Oxford University Press (2001). 77
- [31] M. Dressel, G. Gruner, *Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter*. UK: Cambridge University Press. (2002).
- [32] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Computer Physics Communications*.158 (2004) 57.
- [33] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 368 (1996) 245.
- [34] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Lond. A* 65 (1952) 349.
- [35] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 58 (1980) 1200.

CHAPITRE 4

Résultats et discussions

IV. Résultats et discussions

*« The important thing in science is not
so much to obtain new facts as to
discover new ways of thinking about
them »*

Sir Lawrence Bragg

Réaliser des nouveaux dispositifs industriels n'est plus possible que par le passage de l'étude et la compréhension des propriétés physiques des matériaux, aux conditions normales et sous l'effet des différentes contraintes internes et externes, tel que la pression et la température.

Les propriétés des composés binaires sont les plus connues néanmoins elles sont fixes tels que le gap énergétique, le paramètre du réseau etc. Alors que certaines applications technologiques exigent des propriétés intermédiaires à celles des composés binaires [1] qu'on peut obtenir soit par croissance de deux composés binaires, soit par l'utilisation des alliages ternaires ou quaternaires ouvrant la possibilité d'ajuster les propriétés (gap, constante du réseau, réflectivité...) en variant seulement la composition des alliages [2,3].

Nous présentons dans ce chapitre une application de la méthode des pseudopotentiels combiné avec la méthode des ondes planes inclus dans le code CASTEP afin d'explorer les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité des composées ternaires Ca_4XN_4 (X= Ti, Ge, Si), les propriétés électroniques à savoir structures de bandes et densité d'états totales et partielles. En suite nous étudions leurs propriétés élastiques telles que les constantes élastiques, l'anisotropie et la stabilité mécanique, ainsi que leurs propriétés optiques. L'ensemble de ces études est fait aux conditions nulles et sous l'effet de la pression

hydrostatique. Enfin, nous terminons notre étude par l'effet de la température pour prédire les propriétés thermodynamiques. Ces études sont basées sur les approximations LDA et GGA associées à la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT).

IV.1. PROPRIETES STRUCTURALES

IV.1.1. Propriétés structurales de Ca_4TiN_4

Calcium nitrure de titanium Ca_4TiN_4 se cristallise dans la phase triclinique (groupe d'espace $P\bar{1}$, numéro 2). Sa structure peut se décrire comme des unités de tétraèdres $[\text{TiN}_4]$ avec le titanium au centre et les atomes d'azote aux sommets, liés entre eux par d'autres tétraèdres de $[\text{CaN}_4]$ comme le montre la figure IV.1. D'après cette figure, nous constatons que la structure triclinique contient quatre molécules par maille dont la formule chimique générale est Ca_4TiN_4 , et au totale elle comporte 36 atomes : seize atomes de calcium, seize atomes d'azote et quatre atomes de Ti. Les différentes positions atomiques trouvés avec GGA_PBE et LDA_CAPZ ont été résumées dans le tableau 1 avec les mesures expérimentales [4]. Nous constatons que nos résultats sont en bon accord avec les mesures expérimentales.

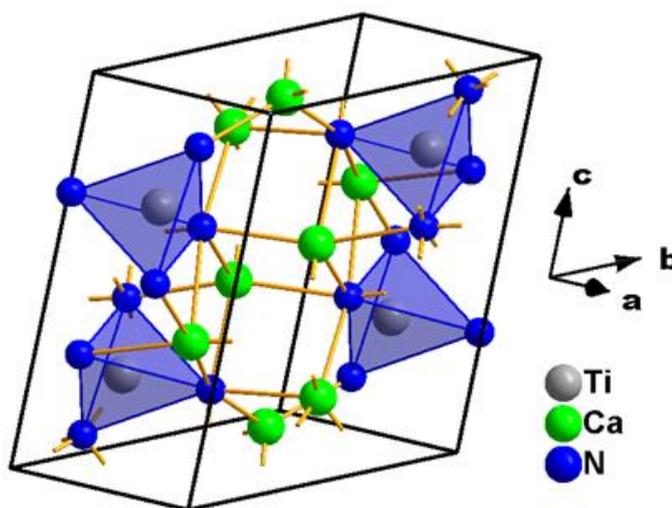


Figure IV.1: La structure triclinique de Ca_4TiN_4

Tableau 1: Les coordonnées atomiques de la structure triclinique de Ca_4TiN_4 calculés à 0 GPa et 0 K avec la GGA et LDA.

	N(1)	N(2)	N(3)	N(4)	Ca(1)	Ca(2)	Ca(3)	Ca(4)	Ti	
GGA	<i>x</i>	0.0303	0.1147	0.4832	0.5120	0.2259	0.2617	0.2711	0.7655	0.2849
	<i>y</i>	0.2909	0.1694	0.3646	0.1773	0.4222	0.7707	0.5197	0.0445	0.1515
	<i>z</i>	0.3907	0.0724	0.1957	0.6360	0.8238	0.0200	0.4271	0.3924	0.2435
LDA	<i>x</i>	0.0302	0.1126	0.4840	0.5104	0.2250	0.2621	0.2720	0.7675	0.2855
	<i>y</i>	0.2909	0.1685	0.3647	0.1787	0.4228	0.7701	0.5190	0.0443	0.1509
	<i>z</i>	0.3915	0.0724	0.1954	0.6362	0.9241	0.0213	0.4275	0.3909	0.2434
Exp. [4]	<i>x</i>	0.0294	0.1155	0.4814	0.5114	0.2249	0.2642	0.2705	0.7648	0.2839
	<i>y</i>	0.2908	0.1685	0.3669	0.1760	0.4216	0.7722	0.5205	0.0458	0.1523
	<i>z</i>	0.3911	0.0737	0.1960	0.6376	0.8236	0.0189	0.4263	0.3924	0.2443

IV.1.1.1 Propriétés structurales à l'équilibre de Ca_4TiN_4

L'optimisation géométrique du composé Ca_4TiN_4 a été effectuée dans le cadre de la GGA et LDA afin de déterminer leurs paramètres structuraux d'équilibres à 0 GPa et 0 K. Les résultats obtenus pour les paramètres de réseau (a , b et c) et les angles (α , β et γ), le volume d'équilibre et les distances interatomiques dans le tétraèdre $[\text{TiN}_4]$ sont regroupés dans le tableau 2 avec une comparaison par les données expérimentales disponibles [4].

Ce tableau montre un parfait accord entre nos valeurs des paramètres de réseau, calculées soit par la GGA ou LDA, et les valeurs expérimentales. Il se trouve que la GGA donne des paramètres de réseau très proches de ceux de l'expérience comparé à la LDA. A notre connaissance, notre travail est la première contribution théorique pour l'étude de ce composé, donc il n'y a aucun résultat théorique pour faire comparaison.

IV. Résultats et discussions

Tableau 2: Paramètres structuraux d'équilibre (à 0 GPa et 0 K), le volume d'équilibre V_0 , la densité ρ et les distances interatomiques d de Ca_4TiN_4 , calculées avec GGA et LDA, en comparaison avec les mesures expérimentales.

$$(\Delta\% = \Delta x / \Delta x_{exp} \text{ avec } \Delta x = x_{cal} - x_{exp})$$

		GGA	LDA	Exp [4]	$\Delta\%$ GGA	$\Delta\%$ LDA
Paramètres structuraux	a	5.9461	5.8766	5.975	-0.5	-1.7
	b	5.9760	5.9089	6.0129	-0.61	-1.7
	c	8.9025	8.7908	8.9881	-0.95	-2.2
	α	71.721	71.714	71.565	+0.22	+0.2
	β	79.397	79.258	79.471	-0.09	-0.27
	γ	67.93	67.914	68.258	-0.48	-0.5
	V_0	277.58	267.76	283.80	-2.2	-5.7
	ρ	3.162	3.277			
Distances interatomiques	Ti-N1	1.9270	1.9088	1.9414	-0.74	-1.7
	Ti -N2	1.9336	1.9185	1.9418	-0.42	-1.2
	Ti -N3	1.9482	1.9301	1.9575	-0.48	-1.4
	Ti -N4	1.9602	1.9426	1.9699	-0.49	-1.4

IV.1.1.2 Equation d'état de Ca_4TiN_4

La figure IV.2 montre la variation de l'énergie totale de Ca_4TiN_4 en fonction de leur volume. Afin de déterminer le module de compressibilité B_0 et sa première dérivée par rapport à la pression B'_0 à l'équilibre, on a ajusté le diagramme $E(V)$ obtenu avec la GGA par l'équation d'état de troisième ordre de Birch-Murnaghan [5].

Les valeurs de B_0 , B'_0 , V_0 et E_0 , obtenues par l'approximation GGA, sont données dans le tableau 3. Nous avons présenté uniquement nos résultats, cela est dû au manque de données publiées sur ce matériau.

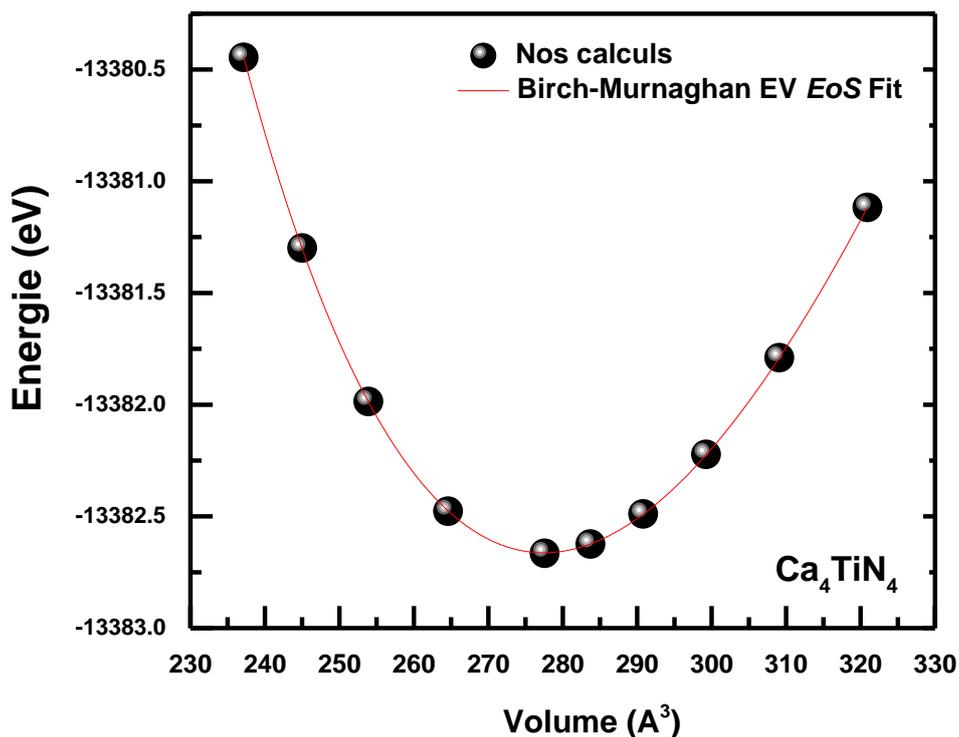


Figure IV.2: Variation de l'énergie totale/molécule en fonction du volume dans la structure triclinique de Ca_4TiN_4 , obtenue avec la GGA.

L'équation d'état $P(V)$ pour Ca_4TiN_4 obtenue à partir de GGA est illustrée avec la figure IV.3. L'effet de la pression sur le volume du composé étudié est considéré jusqu'à 20 GPa. Le diagramme pression-volume ($P-V$) calculées a été ajusté à l'équation d'état de Birch-Murnaghan [5] pour déterminer le module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B'_0 . Les valeurs de B_0 et B'_0 sont rapportées dans le tableau 3. On peut remarquer un bon accord entre les valeurs de B_0 et B'_0 calculées par lissage des diagrammes $E(V)$ et celles obtenues par lissage des diagrammes $P(V)$. Entre 0 et 20 GPa, le volume d'équilibre calculé par GGA, décroît par 14.56%.

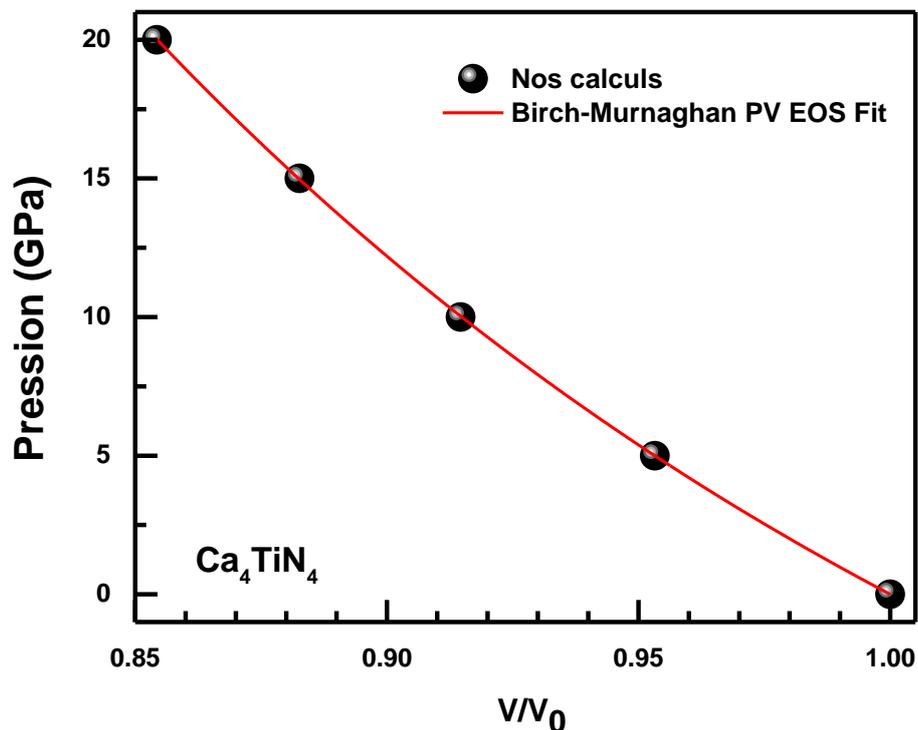


Figure IV.3: Equation d'état $P(V)$ pour Ca_4TiN_4 , obtenue avec la GGA.

Tableau 3: Volume d'équilibre V_0 , énergie totale E_{tot} , module de compressibilité B_0 et sa première dérivée par rapport à la pression B'_0 pour Ca_4TiN_4 , Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 , obtenus par lissage des équations d'état $E(V)$ et $P(V)$ via les équations d'état et de Birch-Murnaghan.

	Ca_4TiN_4		Ca_4SiN_4		Ca_4GeN_4	
	$E-V$ (EOS)	$P-V$ (EOS)	$E-V$ (EOS)	$P-V$ (EOS)	$E-V$ (EOS)	$P-V$ (EOS)
E_0 (eV)	-13382.66	-	-20786.93	-	-20777.86	-
V_0 (Å ³)	277.46	-	528.21	-	548.65	-
B_0 (GPa)	93.19	95.68	86.28	91.30	81.36	89.92
B'	4.072	3.629	5.33	4.36	5.83	4.23

IV.1.1.3 Effet de la pression sur les paramètres structuraux de Ca_4TiN_4

Nous avons calculé la variation en fonction de la pression jusqu'à 20 GPa des paramètres de réseau a , b et c , et les angles α , β et γ du composé Ca_4TiN_4 . Les calculs effectués montrent que a , b et c décroissent respectivement de 5.15 % , 3.58 % et 7.24 % , par contre l'angle γ augmente de 1.62 %, tandis que les angles α et β diminuent légèrement puis augmentent. La figure IV.4 montre l'évolution des paramètres de réseau a , b et c et la variation des angles α , β et γ en fonction de la pression, il apparaît à partir de cette figure que la direction [001] est plus compressible que les directions [100] et [010], et Ca_4TiN_4 est plus résistant suivant la direction [010].

IV.1.2. Propriétés structurales de Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4

Ca_4GeN_4 et Ca_4SiN_4 se cristallisent dans la structure monoclinique (groupe d'espace $P_{2_1/c}$, numéro 14). Comme le montre la figure IV.5, cette structure contient des unités de tétraèdres $[\text{GeN}_4]$ pour Ca_4GeN_4 et $[\text{SiN}_4]$ pour Ca_4SiN_4 mais isolées les unes des autres, et l'atome de germanium (Ge) ou bien l'atome de silicium (Si) se trouve au centre du tétraèdre et les atomes d'azote aux sommets. La structure monoclinique de Ca_4XN_4 avec ($X \equiv \text{Ge}$ ou Si) contient quatre molécules de Ca_4XN_4 par maille, et au totale elle comporte 36 atomes : seize atomes de calcium, seize atomes d'azote et quatre atomes de X avec ($X \equiv \text{Ge}$ ou Si). Dans le tableau 4, nous donnons les différentes positions trouvés avec GGA et LDA et les mesures expérimentales disponibles [6,7]. Nous constatons que nos résultats trouvés soit par GGA ou par LDA sont en bon accord avec les mesures expérimentales.

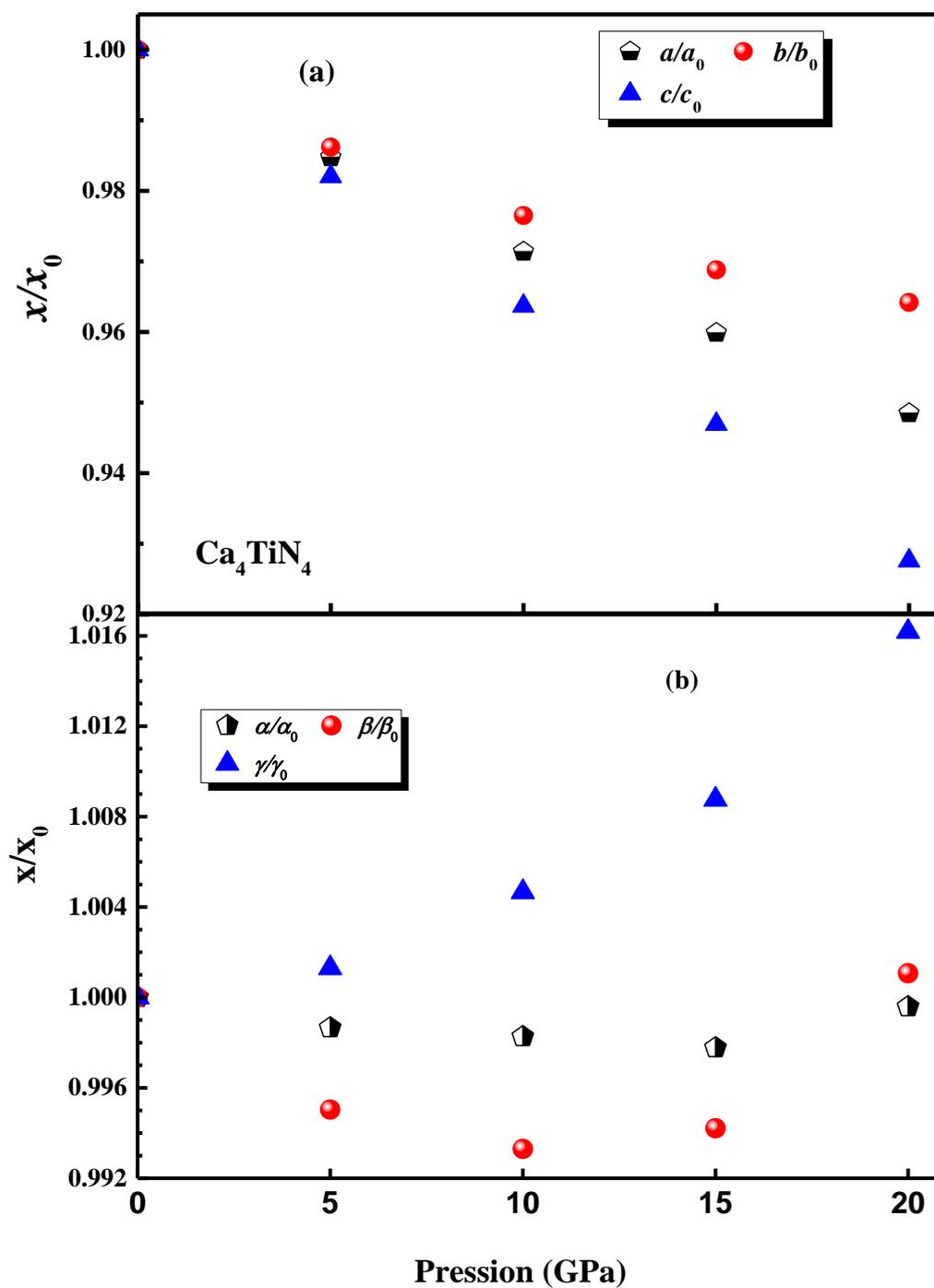


Figure IV.4: Evolution des paramètres de réseau a , b et c avec la pression (a) et la variation des angles α , β et γ en fonction de la pression (b) pour Ca_4TiN_4 .

IV. Résultats et discussions

Tableau 4: Les positions atomiques de la structure monoclinique de Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 calculées à 0 GPa et 0 K avec la GGA et LDA, avec les mesures expérimentales disponibles.

	N(1)	N(2)	N(3)	N(4)	Ca(1)	Ca(2)	Ca(3)	Ca(4)	X		
Ca_4GeN_4	GGA	x	0.0951	0.1974	0.3354	0.4126	0.0775	0.1464	0.5474	0.6568	0.2700
		y	0.0179	0.1106	0.5881	0.2470	0.7561	0.3442	0.4233	0.4146	0.3603
		z	0.3900	0.1181	0.2470	0.4854	0.0441	0.2706	0.3790	0.1545	0.0540
	LDA	x	0.0970	0.1980	0.3352	0.4116	0.0774	0.1467	0.5478	0.6567	0.2697
		y	0.0192	0.1131	0.5846	0.2460	0.7564	0.3460	0.4219	0.4149	0.3601
		z	0.3912	0.1167	0.1866	0.4863	0.0443	0.2708	0.3793	0.1555	0.0531
	Exn. [7]	x	0.0959	0.1976	0.3368	0.4111	0.0779	0.1467	0.5480	0.6532	0.2692
		y	0.0186	0.1117	0.5841	0.2468	0.7561	0.3452	0.4224	0.4167	0.3588
		z	0.3902	0.1146	0.1854	0.4852	0.0437	0.2703	0.3803	0.1556	0.0518
Ca_4SiN_4	GGA	x	0.4069	0.3363	0.2002	0.1008	0.6517	0.6517	0.5455	0.1149	0.2675
		y	0.2457	0.5717	0.1199	0.0301	0.4204	0.4204	0.4192	0.3496	0.3543
		z	0.4889	0.1763	0.1135	0.3951	0.1510	0.1540	0.3781	0.2692	0.0498
	LDA	x	0.4066	0.3358	0.2004	0.1017	0.6523	0.5459	0.1455	0.0798	0.2677
		y	0.2449	0.5712	0.1212	0.0291	0.4192	0.4182	0.3502	0.7569	0.3552
		z	0.4890	0.1765	0.1130	0.3954	0.1550	0.3783	0.2698	0.0438	0.0497
	Exn. [6]	x	0.4043	0.3382	0.2002	0.1012	0.6482	0.5463	0.1452	0.0804	0.2667
		y	0.2465	0.5675	0.1204	0.0311	0.4219	0.4185	0.3506	0.7561	0.3526
		z	0.4880	0.1745	0.1098	0.3946	0.1547	0.3796	0.2692	0.0429	0.0477

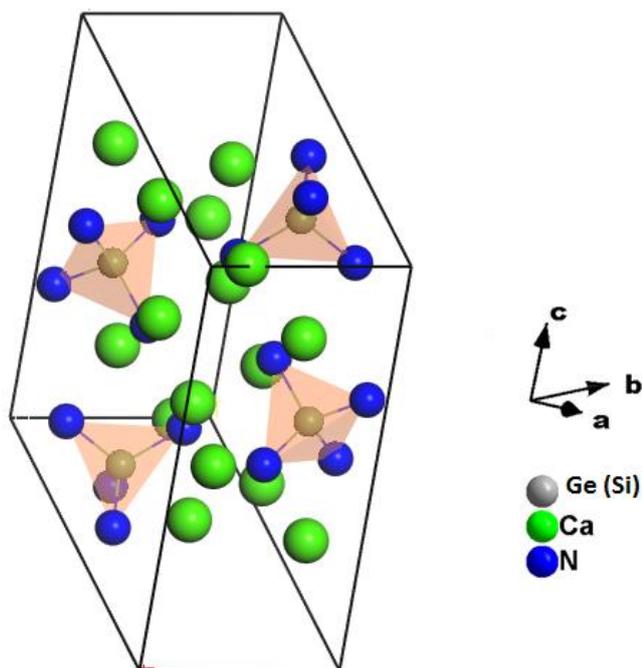


Figure IV.5: La structure monoclinique des deux composés Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 .

IV.1.2.1 Propriétés structurales de Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 à l'équilibre

Les résultats obtenus - à l'aide de l'optimisation géométrique à l'équilibre - pour les paramètres de réseau (a , b et c) et l'angle β , le volume d'équilibre et les distances interatomiques dans les tétraèdres $[\text{XN}_4]$ des deux composés Ca_4XN_4 avec ($\text{X} \equiv \text{Ge}$ ou Si) sont regroupés dans le tableau 5 avec les déviations relatives des données expérimentales disponibles[6,7].

Ce tableau montre un parfait accord entre nos valeurs des paramètres de réseau, calculées soit par la GGA ou LDA, et les valeurs expérimentales. Il se trouve que la GGA donne des paramètres de réseau très proches de ceux de l'expérience comparé à la LDA (comme le cas dans le composé Ca_4TiN_4), donc dans la suite de ce manuscrit nous limitons l'étude sous pression des composés considérés que par la méthode basée sur l'approximation de GGA.

IV. Résultats et discussions

Tableau 5: Paramètres structuraux d'équilibre (à 0 GPa et 0 K), le volume d'équilibre V_0 , la densité ρ et les distances interatomiques d de Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 , calculées avec GGA et LDA, en comparaison avec les mesures expérimentales.

$$(\Delta\% = \Delta x / \Delta x_{exp} \text{ avec } \Delta x = x_{cal} - x_{exp})$$

			GGA	LDA	Exp [4]	$\Delta\%$ GGA	$\Delta\%$ LDA
Ca_4SiN_4	Paramètres structuraux	a	9.1058	8.9869	9.1905	-0.94	-2.21
		b	5.9321	5.8524	5.9775	-0.76	-2.09
		c	10.905	10.739	11.014	-1	-2.5
		β	116.3	116.24	116.40	-0.09	-0.14
		V_0	528.06	506.62	541.93	-2.56	-6.52
		ρ	3.0745	3.2047	2.996	+2.62	+6.96
	Distances interatomiques	Si-N1	1.831	1.801	1.7674-1.8334	-0.13_+0.43	-1.76_-1.26
		Si -N2	1.787	1.758			
		Si -N3	1.781	1.751			
		Si -N4	1.775	1.745			
Ca_4GeN_4	Paramètres structuraux	a	9.2004	9.0550	9.2823	-0.88	-2.45
		b	6.0067	5.9110	6.0429	-0.59	-2.18
		c	11.075	10.874	11.161	-0.77	-2.57
		β	116.38	116.27	116.5	-0.1	-0.2
		V_0	548.30	521.92	560.3	-2.14	-6.85
		ρ	3.500	3.677	3.425	+2.19	+7.36
	Distances interatomiques	Ge -N1	1.902	1.950	1.956	-2.7	-0.3
		Ge -N2	1.850	1.892	1.903	-2.7	-0.5
		Ge -N3	1.859	1.906	1.912	-2.7	-0.3
		Ge -N4	1.844	1.889	1.898	-2.8	-0.4

IV.1.2.2 Equation d'état de Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4

Les variations de l'énergie totale de Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 en fonction de leurs volumes sont représentées dans les figures IV.6 et IV.7. Afin de déterminer le module de compressibilité B_0 et sa première dérivée par rapport à la pression B'_0 des deux composés à l'équilibre, on a ajusté les diagrammes $E(V)$ par l'équation d'état de troisième ordre de Birch-Murnaghan [5].

Comme le montre le tableau 3, nous avons constaté que le module de compressibilité B_0 de Ca_4SiN_4 est supérieur à celui de Ca_4GeN_4 confirmant que le module de compressibilité est inversement proportionnel au volume ($B_0(\text{Ca}_4\text{SiN}_4) > B_0(\text{Ca}_4\text{GeN}_4)$ et $V_0(\text{Ca}_4\text{SiN}_4) < V_0(\text{Ca}_4\text{GeN}_4)$). A notre connaissance, il n'y a aucun résultat théorique ou expérimental concernant les matériaux considérés ce qui nous donne la faveur pour que notre travail soit un référence pour les futures études de ces composés.

Les figures IV.8 et IV.9 présentent les équations d'états $P(V)$ pour les deux composés Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 respectivement, obtenues à partir de GGA dans une gamme de pression de 0 jusqu'à 20 GPa. Les diagrammes pression-volume ($P-V$) calculées ont été ajusté à l'équation d'état de Birch-Murnaghan pour déterminer le module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B'_0 . Les valeurs de B_0 et B'_0 sont rapportées dans le tableau 3. La déviation des valeurs de B_0 calculées par lissage des diagrammes $E(V)$ et celles obtenues par lissage des diagrammes $P(V)$ est de 5.49% pour Ca_4SiN_4 et de 9.51% pour Ca_4GeN_4 , ce qui présente un bon accord. Entre 0 et 20 GPa, le volume d'équilibre calculé par GGA, décroît par 14.42% et 14.68 % pour Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 , respectivement.

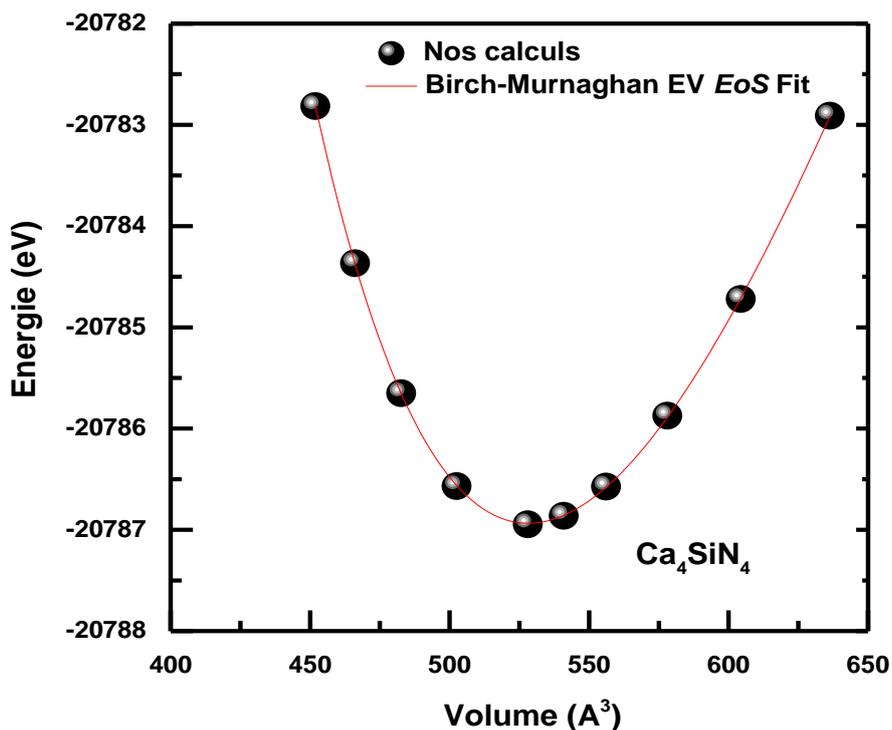


Figure IV.6: Variation de l'énergie totale/molécule en fonction du volume dans la structure monoclinique de Ca_4SiN_4 , obtenue avec la GGA.

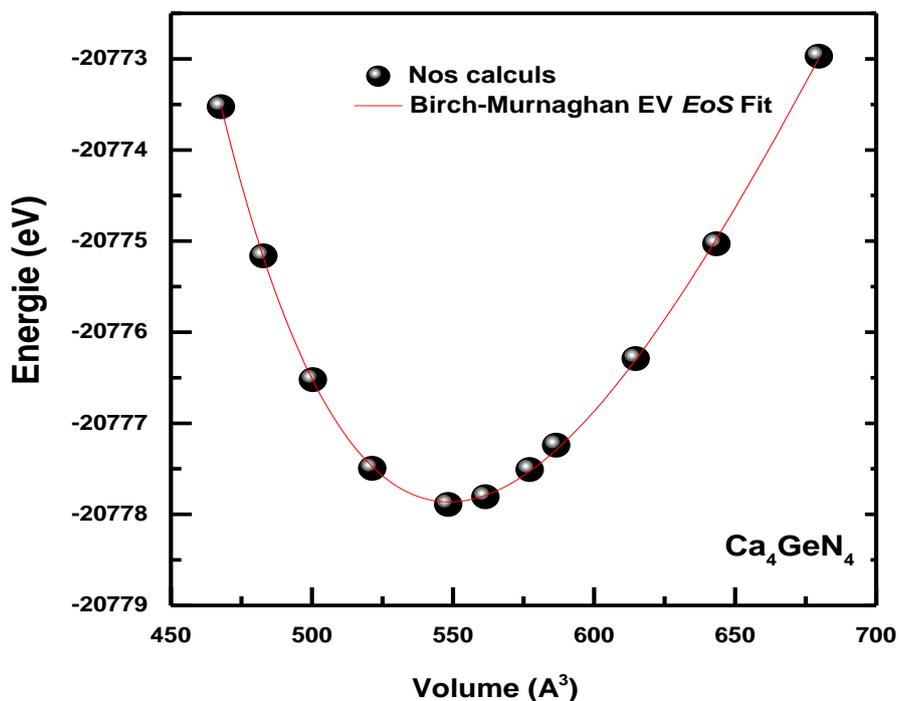


Figure IV.7: Variation de l'énergie totale/molécule en fonction du volume dans la structure monoclinique de Ca_4GeN_4 , obtenue avec la GGA.

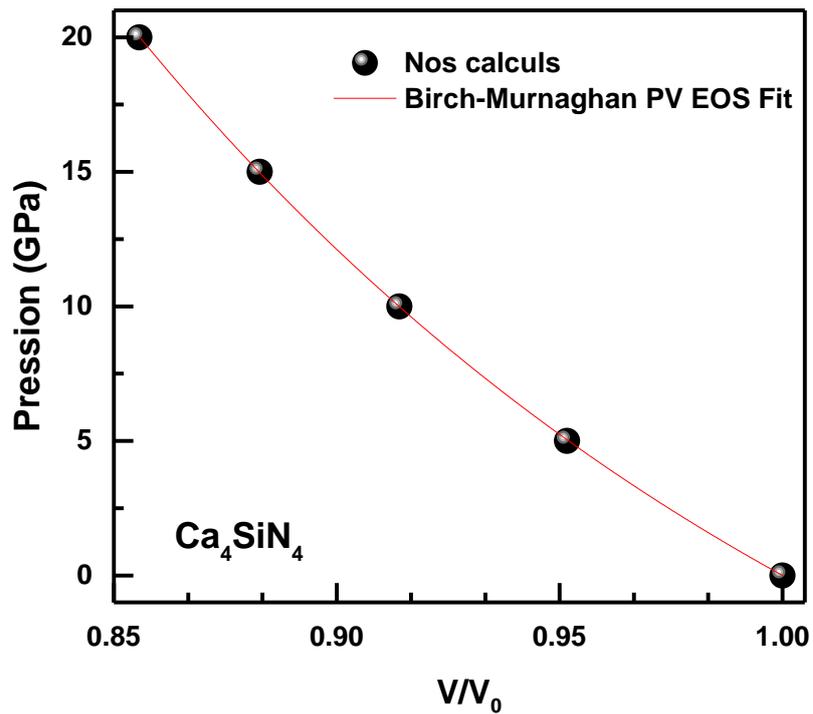


Figure IV.8: Equation d'état $P(V)$ pour Ca_4SiN_4 , obtenue avec la GGA.

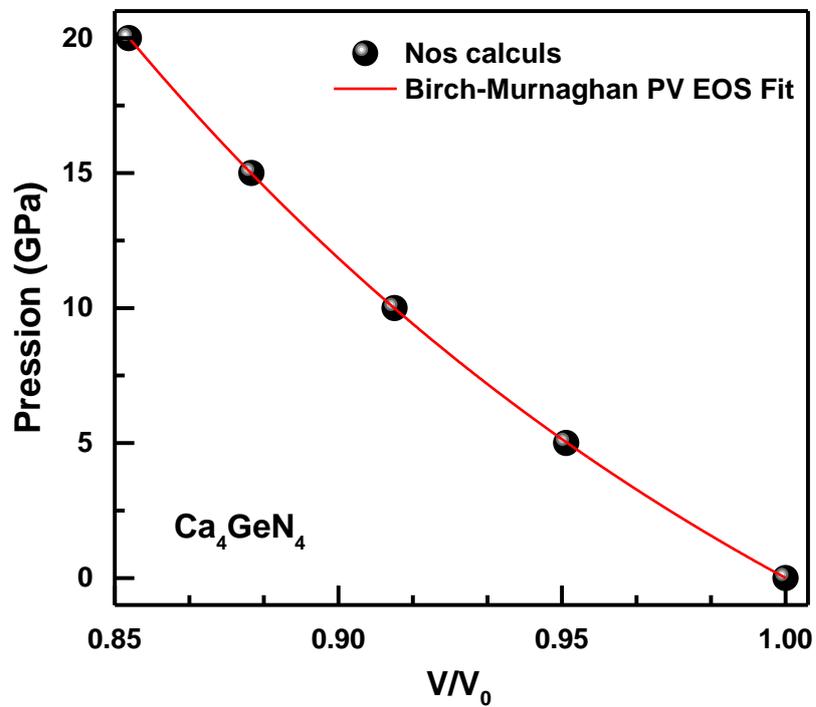


Figure IV.9: Equation d'état $P(V)$ pour Ca_4GeN_4 , obtenue avec la GGA.

IV.1.2.3 Effet de la pression sur les paramètres structuraux de Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4

Nous avons calculé la variation en fonction de la pression des paramètres de réseau a , b et c , et l'angle β des composés Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 dans la gamme de pression de 0 à 20 GPa. Les calculs effectués montrent que a , b et c diminuent respectivement de 4.05 % , 4.91 % et 6.51 % , et la variation de l'angle β est presque négligeable (de 0.33%) pour Ca_4SiN_4 . Dans Ca_4GeN_4 la diminution des paramètres de réseau a , b et c sont respectivement 4.98%, 4.67% et 6.21% et la variation de l'angle β est très petite (de 0.42%). Les figures IV.10 et IV.11 montrent l'évolution des rapports a/a_0 , b/b_0 , c/c_0 , et β/β_0 avec la pression (a_0 , b_0 et c_0 sont les paramètres calculés à 0 GPa et 0 K). Il apparait à partir de ces figures que pour les deux composés, la direction [001] est plus compressible que les directions [100] et [010] qui montrent un comportement presque similaire sous pression dans le composé Ca_4GeN_4 , et la directions [100] est la plus résistante dans le composé Ca_4SiN_4 .

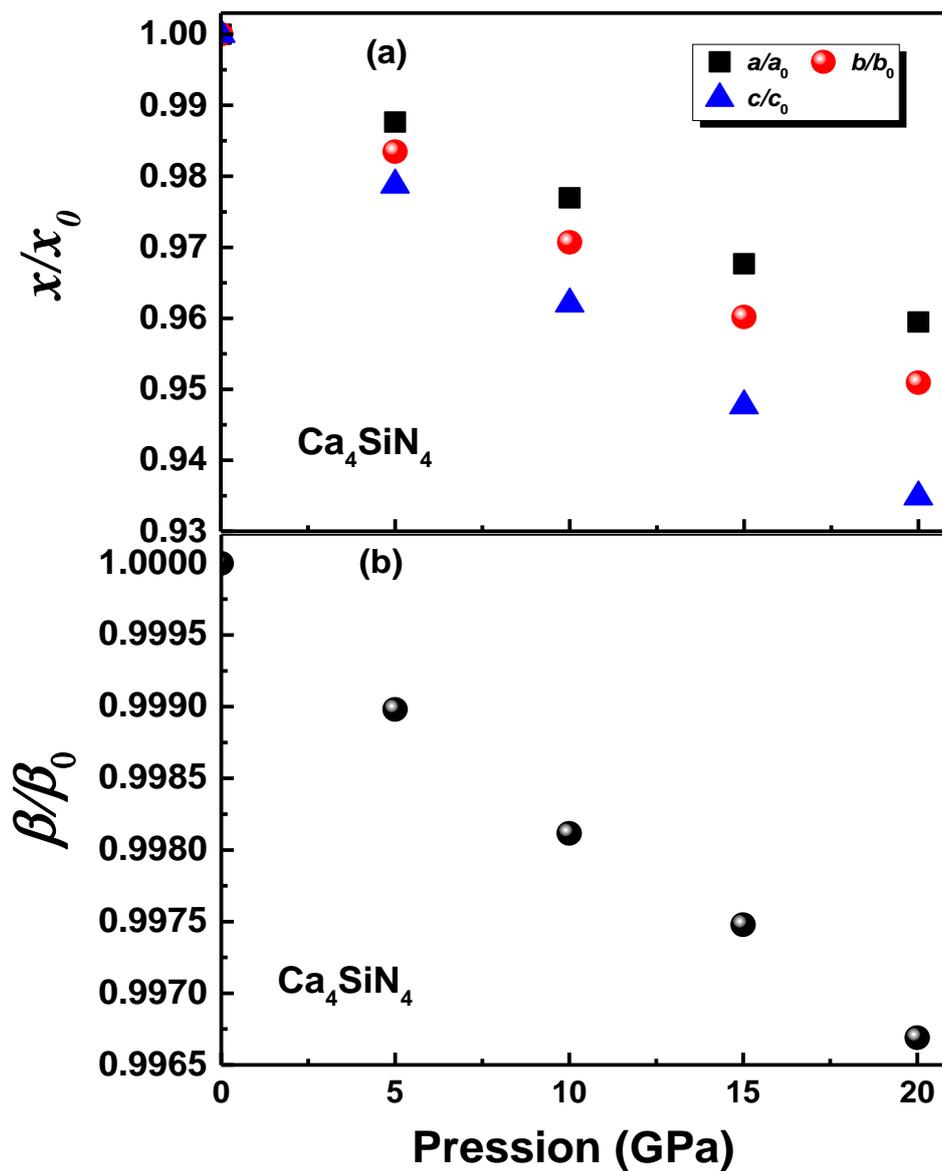


Figure IV.10: Evolution des paramètres de réseau a , b et c avec la pression (a_0 , b_0 et c_0 sont les paramètres calculés à 0 GPa et 0 K) (a) et la variation de l'angle β en fonction de la pression (b) pour Ca_4SiN_4 .

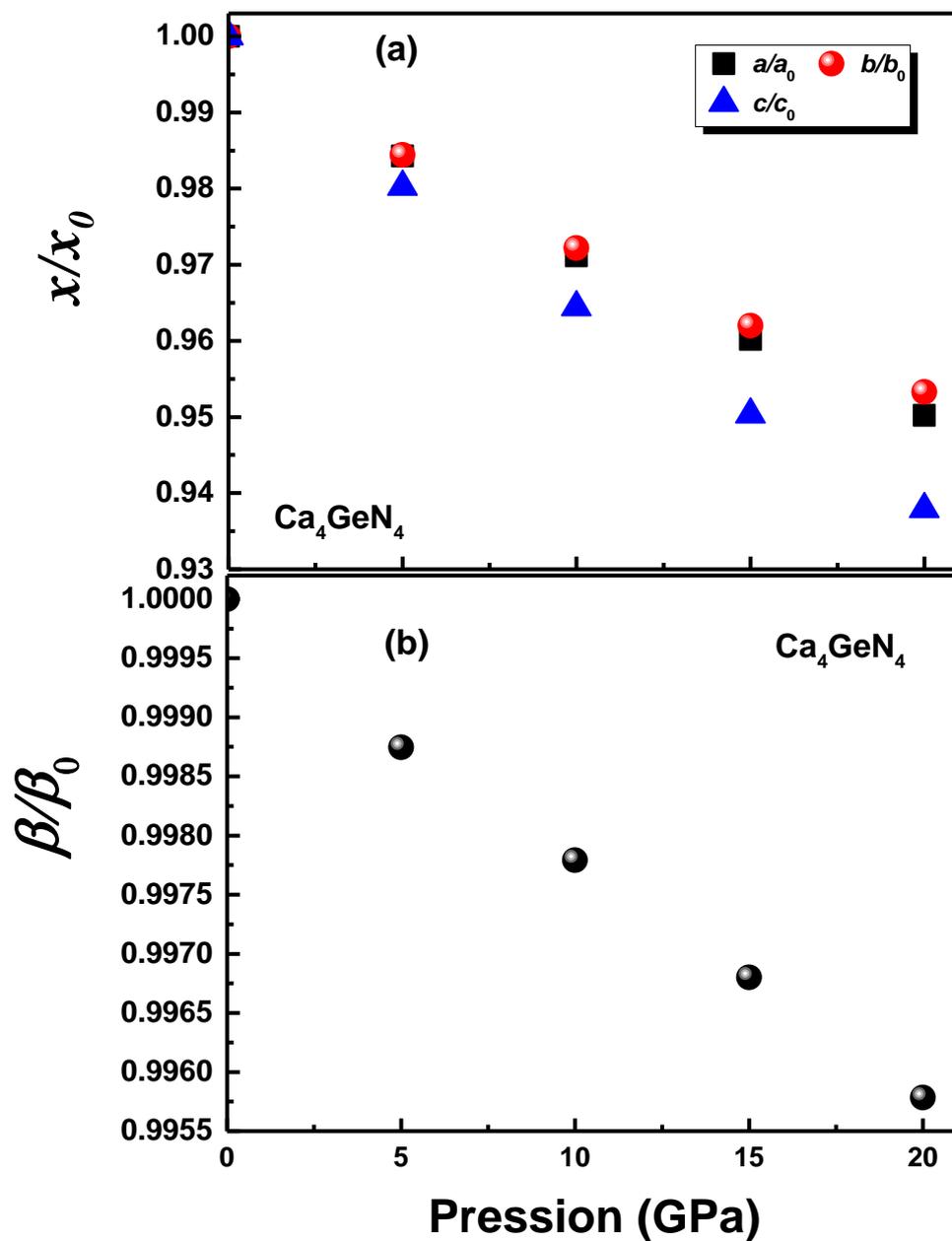


Figure IV.11: Evolution des paramètres de réseau a , b et c avec la pression (a_0 , b_0 et c_0 sont les paramètres calculés à 0 GPa et 0 K) (a) et la variation de l'angle β en fonction de la pression (b) pour Ca_4GeN_4 .

IV.2. PROPRIETES ELECTRONIQUES

Dans cette partie, Nous nous intéressons à l'étude de la structure de bandes électroniques, les gaps énergétiques, les densités d'états totales et partielles à pression nulle et leurs variations en fonction de la pression, ainsi que la nature des liaisons atomiques.

IV.2.1. Propriétés électroniques du composé Ca_4TiN_4 à pression nulle

IV.2.1.1 Structure de bandes électroniques

La structure de bandes électroniques du composé Ca_4TiN_4 est calculée pour les points de haute symétrie de la première zone de Brillouin (Γ , F, Q et Z) à pression nulle par GGA et LDA. Nous avons trouvé que les spectres des structures de bandes obtenues par la GGA et ceux obtenus par la LDA possèdent, en général, la même topologie, donc nous avons présenté dans la figure IV.12 la structure de bandes électroniques avec le spectre de densité d'états électroniques totale correspondant calculé par GGA.

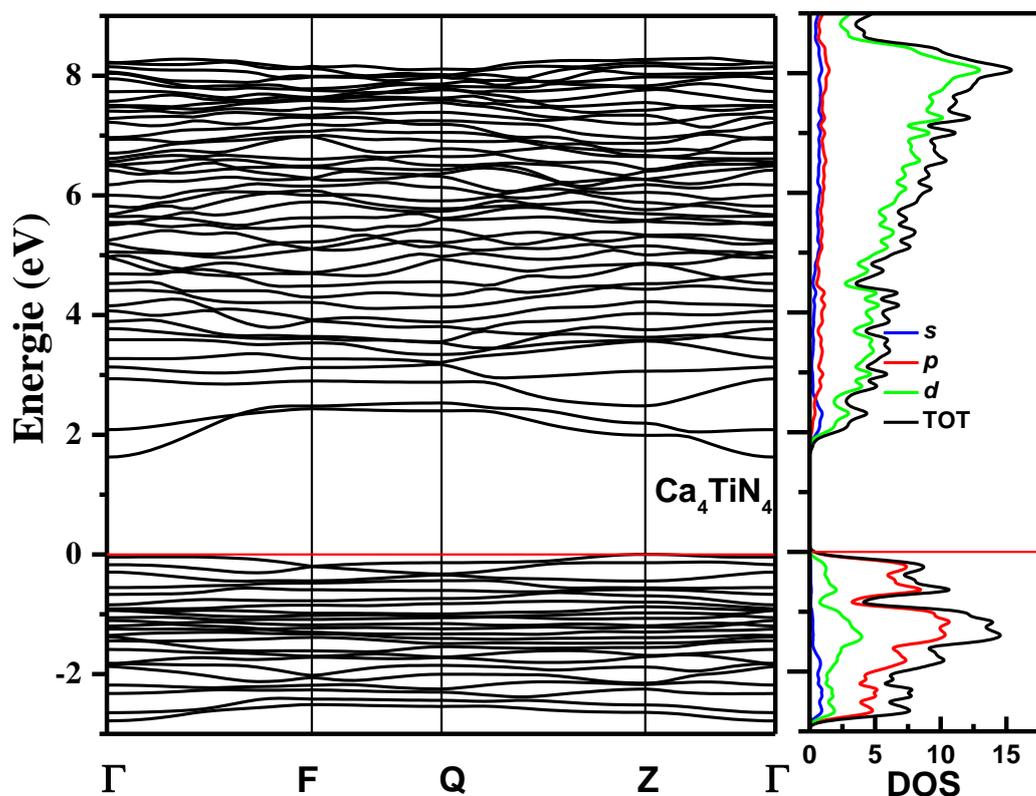


Figure IV.12: Structure de bandes électroniques et densité d'états électroniques totale pour Ca_4TiN_4 .

La figure IV.12 montre que Ca_4TiN_4 est caractérisé par une large bande interdite (un gap), qui sépare les derniers états occupés de la bande de valence et les états libres de la bande de conduction. L'énergie maximale de la bande de valence se situe au point Z et l'énergie minimale de la bande de conduction se situe au point Γ , résultant ainsi un gap large indirect (Z- Γ) de l'ordre de 1.625 eV (1.701 eV) trouvé par GGA (LDA). Les principaux gaps d'énergie sont (Z-Z) de 1.969 eV (1.97 eV), (Z-F) de 2.433 eV (2.423 eV) et (Z-Q) de 2.399 eV (2.388 eV) trouvés par GGA (LDA).

IV.2.1.2 Densité d'états électroniques

A pression nulle en utilisant l'approximation GGA, le spectre de densités d'états électroniques totales (TDOS) et les densités d'états atomiques projetés sur les orbitales électroniques (PDOS) pour Ca_4TiN_4 sont représentés sur la figure IV.13.

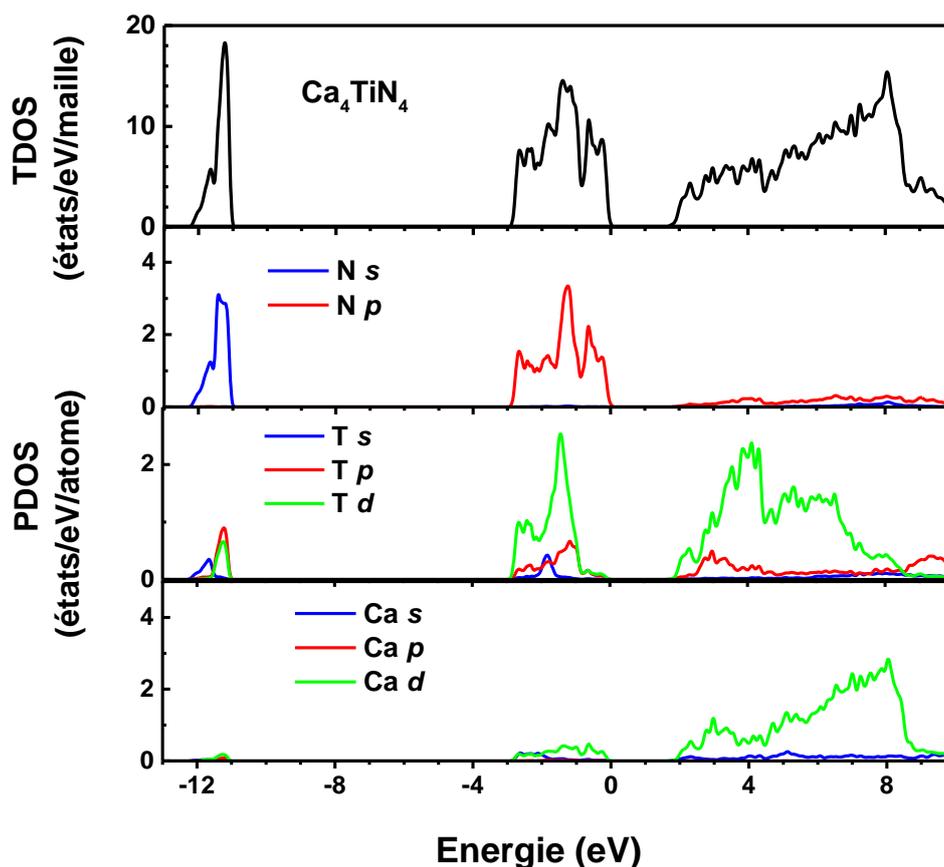


Figure IV.13: Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour Ca_4TiN_4 .

Comme le montre la figure IV.13, la bande de valence du matériau Ca_4TiN_4 est constituée de deux parties séparées dans la fenêtre d'énergie considérée. La partie inférieure de la bande de valence situant entre -12.4 eV et -10.8 eV est formée principalement par les états s de l'atome de l'azote (N) avec une petite contribution des états Ti p et Ti d . La deuxième partie est la bande de valence supérieur provient principalement des états hybridées ; les états p de N, les états s , p et principalement d de Ti et les états d de Ca, avec une très faible contribution des états s de Ca. Cette hybridation suggère la présence de la liaison covalente entre les atomes Ti et N pour Ca_4TiN_4 . De l'autre côté du niveau de Fermi, la bande de conduction provient des états d de Ca et de Ti et de petite contribution des p de Ti et de N.

IV.2.1.3 Analyse de population de Mulliken

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, nous avons calculé la charge transférée entre les cations et les anions de Ca_4TiN_4 en se basant sur l'analyse de population de Mulliken.

Le tableau 6 rassemble les résultats des charges partielles des orbitales, charge totale pour chaque atome et la charge transférée entre les constituants de Ca_4TiN_4 , ainsi que la population atomique et l'ionicté de population. Ce tableau montre que les charges transfèrent de Ca et Ti vers l'atome d'azote (N), la charge transférée par un atome de calcium Ca est plus importante que celle transférée par l'atome Ti ce qui indique que la liaison Ca-N est plus ionique et la liaison N-Ti est plus covalente. Les résultats obtenus suggèrent les états de valence effective $(\text{Ca}_4)^{+3.86}(\text{Ti})^{+0.14}(\text{N}_4)^{-4}$ par GGA et $(\text{Ca}_4)^{+3.81}(\text{Ti})^{+0.15}(\text{N}_4)^{-3.96}$ par LDA. Le caractère ionique d'un matériau peut être estimé à partir de la valence ionique effective, 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 [8]. Par conséquent, nous trouvons la valence ionique effective du cation Ca, calculée par GGA (LDA), égale 1.04 e (1.05 e), 1.05 e (1.06 e) et 1.1 e (1.11 e), 0.96 e (0.97 e) et 3.86 e (3.85 e) pour Ti, cela indique que la liaison Ca-N est principalement ionique, tandis que la liaison Ti-N est principalement covalente.

En outre, la nature de la liaison peut être évaluée à partir de la population atomique de Mulliken. Une liaison ionique (covalente) est caractérisée par une faible (élevée) population [8]. L'ionicité de population (P_i), définie comme [9]:

$$P_i = 1 - \exp(-(P_c - P)/P) \quad \text{IV. 1}$$

où P est la population de Mulliken et P_c , la population de la liaison purement covalente, peut être également utilisée pour décrire le caractère des liaisons chimiques. Pour une liaison purement covalente, $P_c = 1$ et $P_i = 0$, tandis que pour une liaison ionique, $P_i = 1$. Le tableau 6 montre que le P_i de la liaison Ca-N est supérieur à 0,92 (proche de 1), ce qui suggère un niveau élevé d'ionicité, et le P_i de la liaison Ti-N est inférieur à 0,34, ce qui suggère son haut niveau de covalence. Ainsi, la liaison chimique dans Ca_4TiN_4 présente un mélange de caractères ioniques et covalents.

IV.2.1.4 Densité de charge électronique

La figure IV.14 montre le contour de charges électroniques associé aux états de valence dans le plan qui contient les trois différents éléments chimiques formant le composé Ca_4TiN_4 . Les cartes de densité de charge servent comme un outil complémentaire pour atteindre une bonne compréhension de la structure électronique du système étudié et de déterminer la nature des liaisons chimiques entre les atomes.

À partir de la figure IV.14, nous remarquons un recouvrement de charges électroniques entre Ti et N résultant de l'hybridation considérable entre les orbitales $2p$ de N et les orbitales $3d$ de Ti, indique le caractère covalent entre les atomes Ti et N. Autour de Ca et N, la distribution de charge est presque totalement circulaire et absence de charge le long des liaisons Ca-N, indique que le caractère ionique est plus prononcé entre les atomes de N et Ca. Nous finissons de conclure que Ca_4TiN_4 présente une mixture entre les liaisons ioniques et covalentes.

IV. Résultats et discussions

Tableau 6: Résultats de l'analyse de population de Mulliken : charges partielles et totales et charges transférées (e), population atomique (P) et l'ionicité de population P_i pour Ca_4TiN_4 obtenus avec la GGA et LDA.

Atome		s	P	d	Total	Charge	liaison		P	P_i
N(1)	GGA	1.73	4.27	0.00	6.00	-1.00	N1-Ti	GGA	0.71	0.34
	LDA	1.72	4.26	0.00	5.99	-0.99		LDA	0.69	0.36
N(2)	GGA	1.75	4.24	0.00	5.98	-0.98	N2-Ti	GGA	0.78	0.25
	LDA	1.74	4.24	0.00	5.97	-0.97		LDA	0.77	0.26
N(3)	GGA	1.73	4.29	0.00	6.02	-1.02	N3-Ti	GGA	0.74	0.30
	LDA	1.72	4.28	0.00	6.01	-1.01		LDA	0.73	0.31
N(4)	GGA	1.74	4.26	0.00	6.00	-1.00	N4-Ti	GGA	0.75	0.28
	LDA	1.74	4.26	0.00	5.99	-0.99		LDA	0.74	0.30
Ca(1)	GGA	2.26	5.99	0.79	9.04	+0.96	N3-Ca2	GGA	0.17	0.99
	LDA	2.25	5.99	0.81	9.05	+0.95		LDA	0.16	0.99
Ca(2)	GGA	2.25	5.99	0.80	9.04	+0.96	N2-Ca2	GGA	0.20	0.98
	LDA	2.24	5.99	0.83	9.06	+0.94		LDA	0.19	0.99
Ca(3)	GGA	2.26	5.99	0.85	9.10	+0.90	N1-Ca3	GGA	0.25	0.95
	LDA	2.25	5.99	0.87	9.11	+0.89		LDA	0.24	0.96
Ca(4)	GGA	2.19	5.99	0.78	8.96	+1.04	N2-Ca2	GGA	0.28	0.92
	LDA	2.19	5.99	0.80	8.97	+1.03		LDA	0.27	0.93
Ti(1)	GGA	2.33	6.98	2.55	11.86	+0.14	N2-Ca1	GGA	0.20	0.98
	LDA	2.23	6.96	2.58	11.86	+0.15		LDA	0.19	0.99
							N1-Ca4	GGA	0.16	0.99
								LDA	0.16	0.99
							N1-Ca3	GGA	0.12	1.00
								LDA	0.11	1.00
							N1-Ca1	GGA	0.16	0.99
								LDA	0.15	1.00
							N3-Ca2	GGA	0.17	0.99
								LDA	0.16	0.99
							N3-Ca1	GGA	0.21	0.98
								LDA	0.20	0.98
							N3-Ca3	GGA	0.10	1.00
								LDA	0.09	1.00
							N4-Ca3	GGA	0.22	0.97
								LDA	0.22	0.97
							N4-Ca3	GGA	0.18	0.99
								LDA	0.18	0.99
							N3-Ca4	GGA	0.14	1.00
								LDA	0.13	1.00
							N1-Ca4	GGA	0.15	1.00
								LDA	0.15	1.00
							N4-Ca1	GGA	0.20	0.98
								LDA	0.20	0.98
							N4-Ca4	GGA	0.12	1.00
								LDA	0.11	1.00

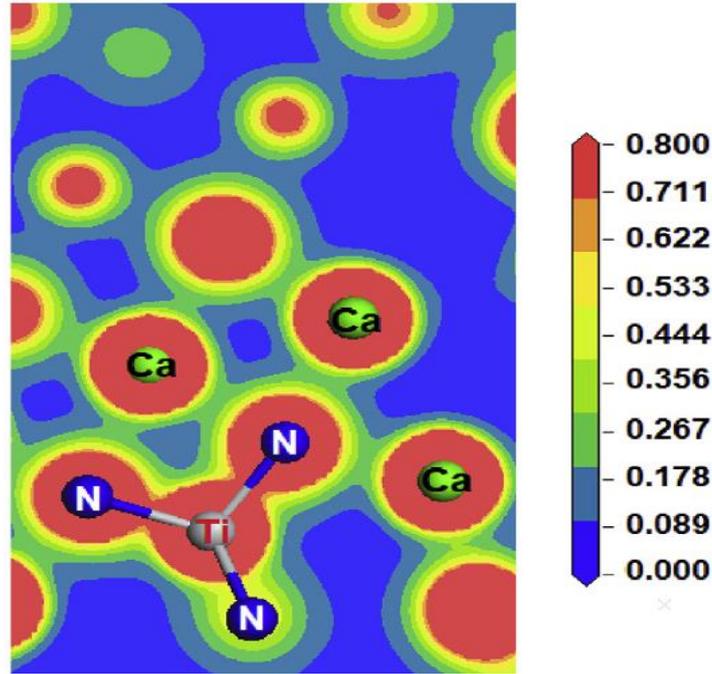


Figure IV.14: Densité de charge (en $e/\text{Å}^3$) dans le plan cristallographique qui contient les trois différents éléments chimiques formant Ca_4TiN_4

IV.2.2. Effet de la pression sur les propriétés électroniques de Ca_4TiN_4

Nous avons étudié l'influence de la pression hydrostatique sur la structure électronique de Ca_4TiN_4 dans l'intervalle de pression [0; 20 GPa]. Les présents calculs de la structure de bandes électroniques ont montré que la transition électronique fondamentale reste toujours le gap indirect $Z-\Gamma$ au cours de la gamme de pression considérée. Sur la figure IV.15 nous illustrons l'évolution en pression des principales énergies de transition électroniques, cette figure montre clairement que le gap fondamental (transition fondamentale) est plus sensible au changement de pression comparé aux autres transitions. Nous avons constaté une croissance quasi-linéaire des bandes interdites directe et indirect avec l'augmentation de pression appliquée.

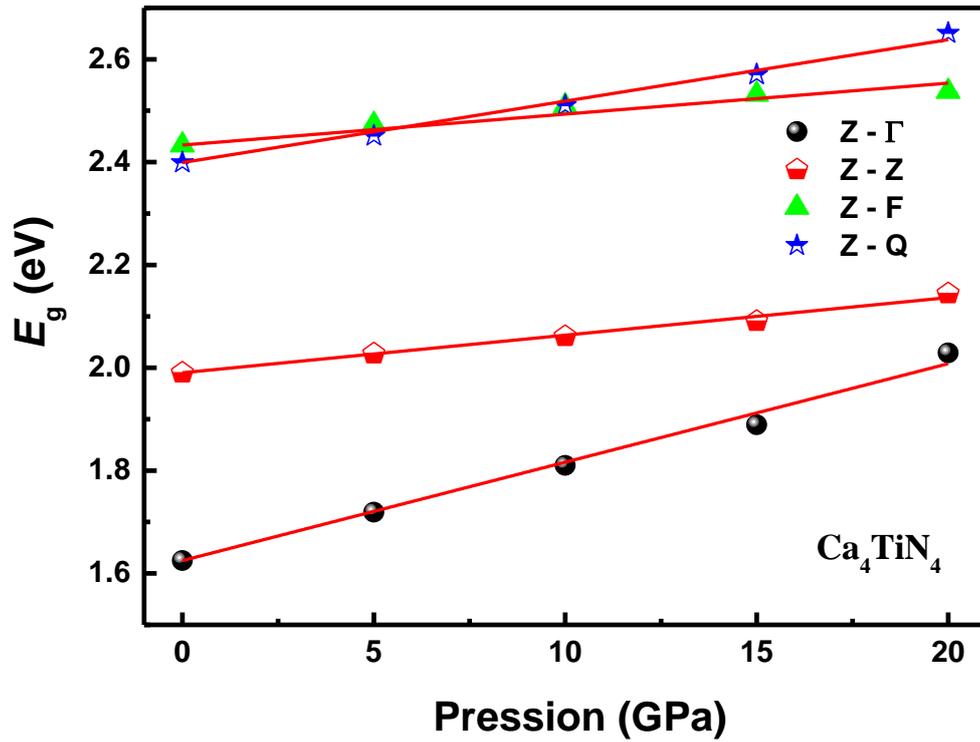


Figure IV.15: Bande interdite de Ca_4TiN_4 suivant les directions de haute symétrie en fonction de la pression.

Les valeurs de coefficients de pression de premier ordre $\frac{\partial E_g}{\partial P}$ extraites des lissages linéaires des digrammes des gaps d'énergies de l'ensemble de Ca_4TiN_4 sont de l'ordre de 19.15 (10^{-3} eV/GPa) pour le gap Z- Γ , 7.31 (10^{-3} eV/GPa) pour Z-Z, 6.02 (10^{-3} eV/GPa) pour Z-F et 11.95 (10^{-3} eV/GPa) pour Z-Q.

IV.2.3. Propriétés électroniques des composés Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 à pression nulle

IV.2.3.1 Structure de bandes électroniques

Les spectres de structure de bandes électroniques à pression nulle de Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 sont tracés respectivement sur les figures IV.16 et IV.17. Ces spectres sont calculées le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin associée à la structure monoclinique (G, Z, Y, A, B, C, D et E). Les spectres de densité d'états totales correspondants sont aussi tracés sur ces figures.

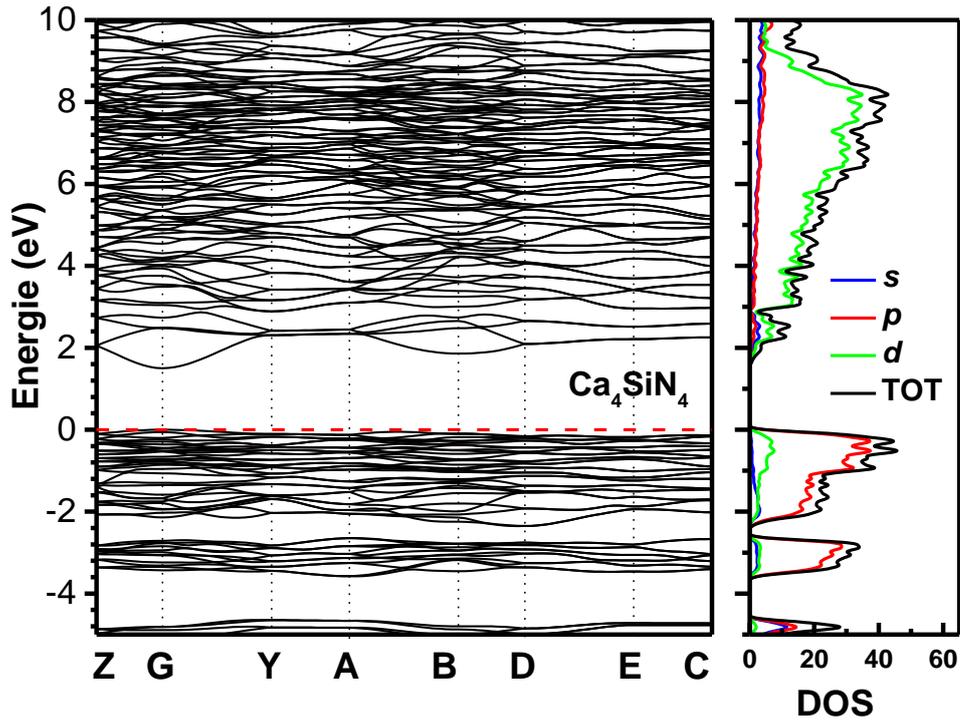


Figure IV.16: Structure de bandes électroniques et densité d'états électroniques totale pour Ca_4SiN_4 .

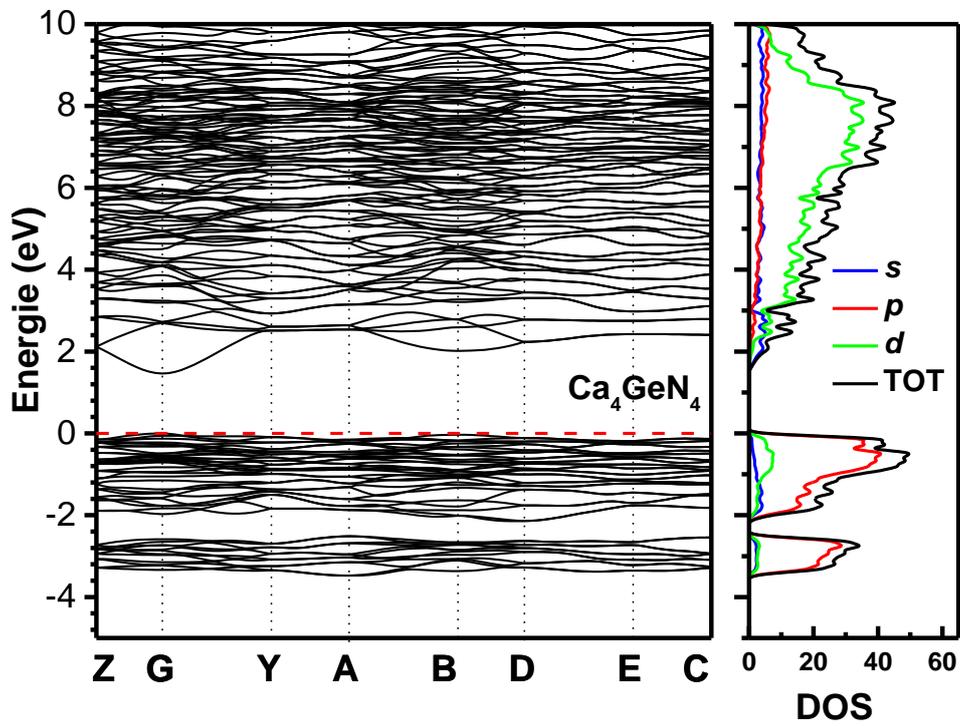


Figure IV.17: Structure de bandes électroniques et densité d'états électroniques totale pour Ca_4GeN_4 .

IV. Résultats et discussions

Une comparaison entre les spectres de structure de bandes électroniques montrer dans les figures IV.16 et IV.17, révèle une topologie similaire pour Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 . Ces deux matériaux sont caractérisés par une large bande interdite, dont le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situe au point G formant un gap direct (G-G) de l'ordre de 1.501 eV et 1.462 eV pour Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 respectivement. Les valeurs des principales énergies de transition intra-bandes calculées par GGA et LDA sont rassemblées dans le tableau 7. Nous constatons que le gap d'énergie calculé par la GGA est proche à celui rapporté par la LDA, et il est bien connu que la GGA et la LDA sous-estiment souvent le gap par environ 30-50 %. Nous pouvons deviner que la bande interdite fondamentale réelle devrait être au moins supérieure à 2 eV pour les deux composés Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 . Ces composés trouvent leurs intérêts dans diverses applications optiques et optoélectroniques intéressantes où une structure de bande direct est nécessaire pour que les transitions optique soient efficaces, contrairement au composé Ca_4TiN_4 qui est caractérisé par un gap indirect.

Tableau 7: Energies des transitions (bandes interdites) suivant les directions de haute symétrie de la 1ZB de Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 , calculées à 0 GPa par GGA et LDA et les coefficients de pression de premier ordre $\frac{\partial E_g}{\partial P}$ (en 10^{-3} eV/GPa) trouvés par GGA.

	Ca_4SiN_4			Ca_4GeN_4		
	GGA	LDA	$\frac{\partial E_g}{\partial P}$	GGA	LDA	$\frac{\partial E_g}{\partial P}$
G-G	1.501	1.598	19.48	1.462	1.583	18.05
G-Z	2.05	2.10	14.46	2.12	2.17	11.63
G-Y	2.31	2.30	6.95	2.50	2.48	4.49
G-A	2.34	2.34	6.2	2.54	2.51	2.82
G-B	1.86	1.88	11.69	2.02	2.03	8.5
G-D	2.09	2.12	12.45	2.24	2.25	8.92
G-E	2.21	2.21	7.86	2.42	2.40	5.29
G-C	2.26	2.26	7.58	2.41	2.40	5.5

IV.2.3.2 Densité d'états électroniques

Les spectres de densités d'états électroniques totales (TDOS) et les densités d'états atomiques projetés sur les orbitales électroniques (PDOS) calculés par l'approximation GGA pour Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 sont représentés sur les figures IV.18, et IV.19.

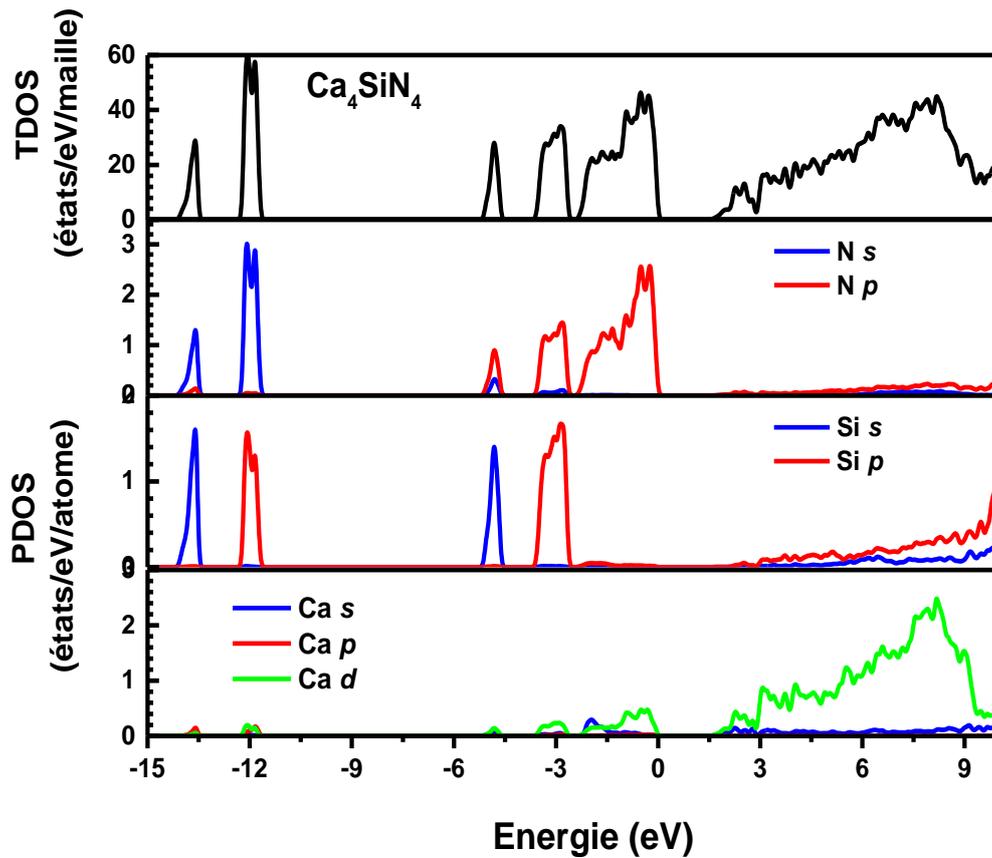


Figure IV.18: Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour Ca_4SiN_4 .

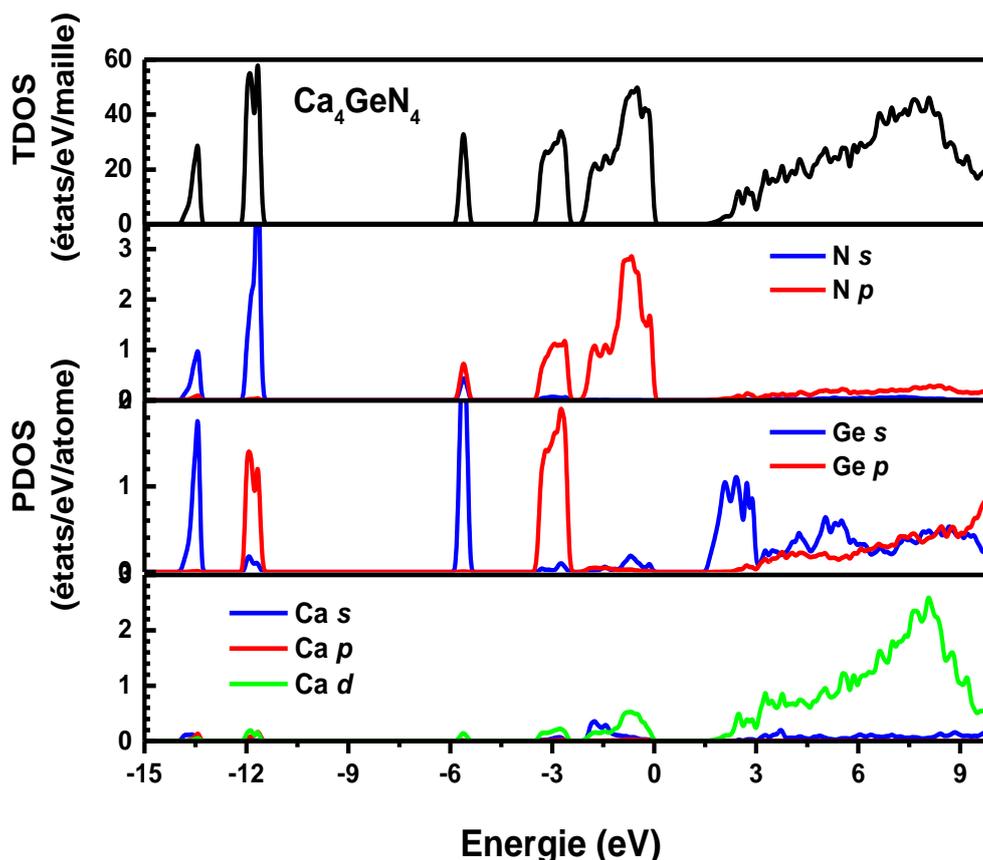


Figure IV.19: Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour Ca_4GeN_4 .

D'après les figures IV.18 et IV.19, nous constatons une ressemblance dans la fenêtre considérée pour l'énergie $[-15, 10 \text{ eV}]$ entre les profils des deux matériaux Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 . Cette ressemblance, nous indique que ces deux composés possèdent des propriétés électroniques similaires et les mêmes caractéristiques des liaisons interatomiques. La bande de valence de ces deux matériaux est constituée de cinq parties séparées. La partie inférieure de la bande de valence présentée par un pic centré à -13.5 eV provient des états N *s* et Si (Ge) *s*. Le deuxième pic situé entre -12.4 eV et -11.5 eV pour Si et entre -12.2 et -11.3 pour Ge provient essentiellement des états N *s* et Si (Ge) *p*. Le troisième pic centré à -4.8 eV pour Si et à -5.6 eV pour Ge provient des états N *p* et Si (Ge) *s*.

La quatrième partie située entre -3.6 et -2.4 pour les deux composés provient principalement des N *p* et Si (Ge) *p*. La partie supérieure de la bande de valence, qui est localisée de -2.5eV à au-delà de niveau de Fermi (à 0 eV), prend son origine des états hybridés N *p* et Ca *d*. La faible hybridation entre les états *p* des Si (Ge) et N et les états *d* de Ca (l'hybridation est faible puisqu'elle apparaît à haute énergie près du niveau de Fermi) dans la bande de valence est en faveur du caractère ionique-covalent des matériaux Ca₄SiN₄ et Ca₄GeN₄. La bande de conduction est dominée essentiellement par les états Ca *d* avec une faible contribution des états Si (Ge) *p*, Si (Ge) *s*, N *p* et Ca *s*.

IV.2.3.3 Analyse de population de Mulliken

Afin de bien comprendre la nature des liaisons chimiques entre les atomes, nous avons calculé la charge transférée entre les cations et les anions de Ca₄SiN₄ et Ca₄GeN₄ en se basant sur l'analyse de population de Mulliken. Le tableau 8 rassemble les résultats des charges partielles des orbitales, charge totale pour chaque atome et la charge transférée entre les constituants des trois matériaux. Ce tableau montre que les charges transfèrent de Ca et Si (Ge) vers l'atome d'azote (N) et la charge transférée par l'atome Si (Ge) est plus grande que celle transférée par un atome de Ca.

Les résultats obtenus suggèrent les états de valence effective (Ca₄)^{+3.65}(Si)^{+1.26}(N₄)^{-4.91} et (Ca₄)^{+3.51}(Ge)^{+0.98}(N₄)^{-4.47} avec GGA et (Ca₄)^{+3.60}(Si)^{+1.30}(N₄)^{-4.90} et (Ca₄)^{+3.44}(Ge)^{+1.04}(N₄)^{-4.48} avec LDA respectivement pour Ca₄SiN₄ et Ca₄GeN₄.

La valence ionique effective du cation Ca pour Ca₄SiN₄, calculée par GGA (LDA), égale 1.07 e (1.08 e), 1.1 e (1.11 e) et 1.08 e (1.09 e), 1.1 e (1.12 e) et 2.74 e (2.70 e) pour Si. Pour Ca₄GeN₄, la valence ionique effective du cation Ca, calculée par GGA (LDA), égale 1.13 e (1.15 e), 1.13 e (1.15 e) et 1.12 e (1.14 e), 1.1 e (1.12 e) et 3.02 e (2.96 e) pour Ge, cela indique que la liaison Ca-N est principalement ionique, tandis que le caractère covalent est dominé dans la liaison Si-N pour Ca₄SiN₄ et Ge-N pour Ca₄GeN₄.

IV. Résultats et discussions

Tableau 8: Résultats de l'analyse de population de Mulliken : charges partielles et totales et charges transférées (e) de Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 obtenus avec la GGA et LDA.

			s	p	d	Totale	Charge
Ca_4SiN_4	N (1)	GGA	1.73	4.49	0.00	6.23	-1.23
		LDA	1.72	4.50		6.22	-1.22
	N (2)	GGA	1.75	4.48	0.00	6.23	-1.23
		LDA	1.74	4.49		6.23	-1.23
	N (3)	GGA	1.74	4.49	0.00	6.23	-1.23
		LDA	1.73	4.50		6.23	-1.23
	N (4)	GGA	1.75	4.47	0.00	6.22	-1.22
		LDA	1.74	4.48		6.22	-1.22
	Si	GGA	0.89	1.85	0.00	2.74	1.26
		LDA	0.86	1.84		2.70	1.30
	Ca (1)	GGA	2.29	5.99	0.79	9.07	0.93
		LDA	2.28	5.99	0.81	9.08	0.92
	Ca (2)	GGA	2.26	5.99	0.85	9.10	0.90
		LDA	2.25	5.99	0.87	9.11	0.89
	Ca (3)	GGA	2.30	5.99	0.79	9.08	0.92
		LDA	2.29	5.99	0.81	9.09	0.91
Ca (4)	GGA	2.26	5.99	0.85	9.10	0.90	
	LDA	2.25	5.99	0.88	9.12	0.88	
Ca_4GeN_4	N (1)	GGA	1.76	4.36	0.00	6.13	-1.13
		LDA	1.75	4.38		6.12	-1.12
	N (2)	GGA	1.75	4.37	0.00	6.12	-1.12
		LDA	1.74	4.38		6.12	-1.12
	N (3)	GGA	1.76	4.36	0.00	6.12	-1.12
		LDA	1.74	4.38		6.12	-1.12
	N (4)	GGA	1.75	4.37	0.00	6.12	-1.12
		LDA	1.73	4.39		6.12	-1.12
	Ge	GGA	1.03	1.99	0.00	3.02	0.98
		LDA	0.96	2.00	0.00	2.96	1.04
	Ca (1)	GGA	2.31	5.99	0.83	9.13	0.87
		LDA	2.31	5.99	0.86	9.15	0.85
	Ca (2)	GGA	2.36	5.99	0.78	9.13	0.87
		LDA	2.37	5.99	0.80	9.15	0.85
	Ca (3)	GGA	2.30	5.99	0.83	9.12	0.88
		LDA	2.29	5.98	0.86	9.14	0.86
Ca (4)	GGA	2.34	5.99	0.77	9.10	0.90	
	LDA	2.33	5.99	0.80	9.12	0.88	

IV.2.3.4 Densité de charge électronique

Les figures IV.20 et IV.21 montrent le contour de charges électroniques associé aux états de valence dans le plan qui contient les trois différents éléments chimiques formant les composés Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 respectivement. À partir de ces figures, nous constatons que les deux matériaux sont caractérisés des liaisons ioniques entre les atomes de calcium et d'azote, et des liaisons principalement covalentes entre les atomes de Si (Ge) et N.

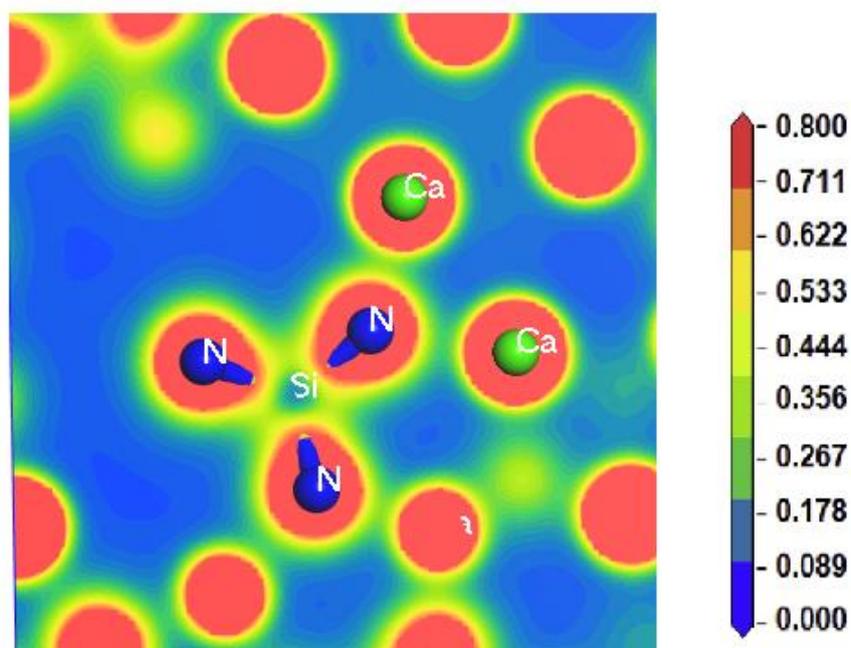


Figure IV.20: Densité de charge (en $e/\text{Å}^3$) dans le plan cristallographique qui contient les trois différents éléments chimiques formant Ca_4SiN_4

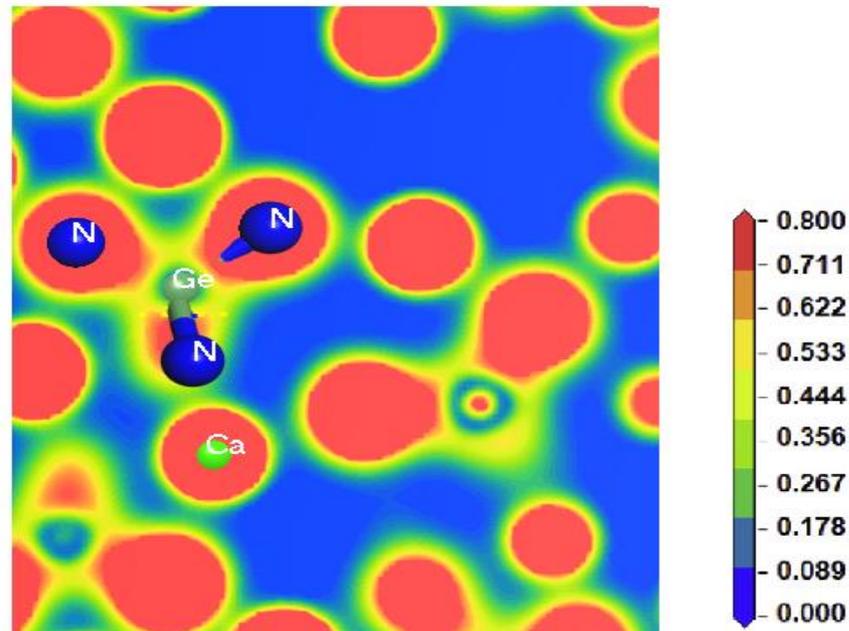


Figure IV.21: Densité de charge (en $e/\text{Å}^3$) dans le plan cristallographique qui contient les trois différents éléments chimiques formant Ca_4GeN_4

IV.2.4. Effet de la pression sur les propriétés électroniques de Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4

Sur les figures IV.22 et IV.23 nous illustrons l'évolution en pression des principales énergies de transition électroniques pour les deux composés. D'après ces figures nous constatons que la transition électronique fondamentale reste toujours le gap direct $G-G$ pour Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 au cours de la gamme de pression considérée [0-20 GPa], et que ce gap est plus sensible au changement de pression comparé aux autres transitions. Pour les deux matériaux, nous avons constaté une croissance quasi-linéaire des bandes interdites directe et indirect avec l'augmentation de pression appliquée. Les valeurs de coefficients de pression de premier ordre $\partial E_g / \partial P$ extraites des lissages linéaires des digrammes des gaps d'énergies sont rapportées sur le tableau 7.

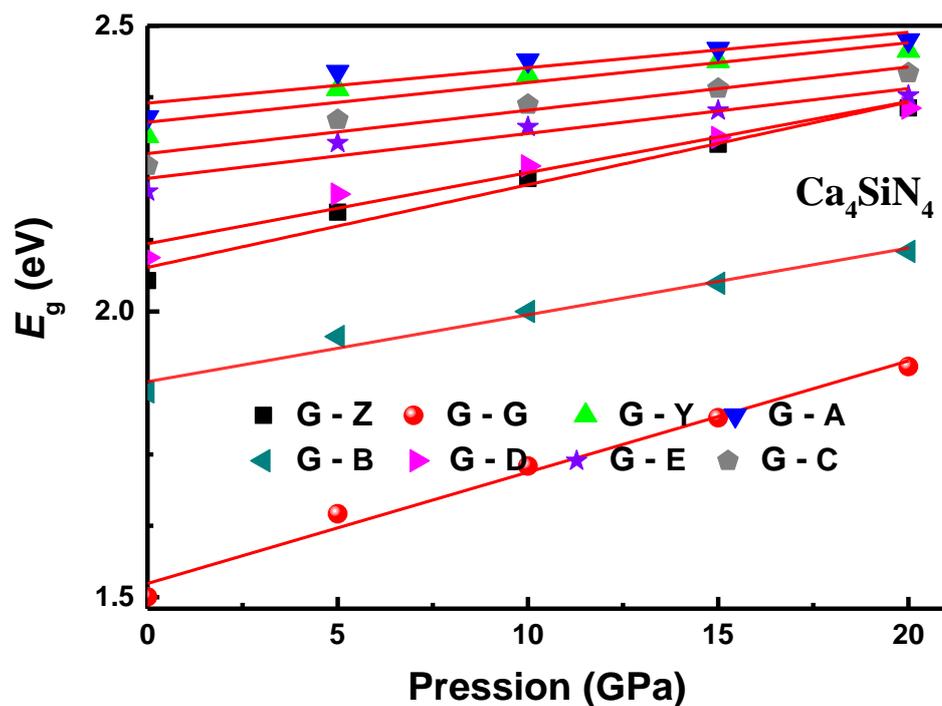


Figure IV.22: Bande interdite de Ca_4SiN_4 suivant les directions de haute symétrie en fonction de la pression.

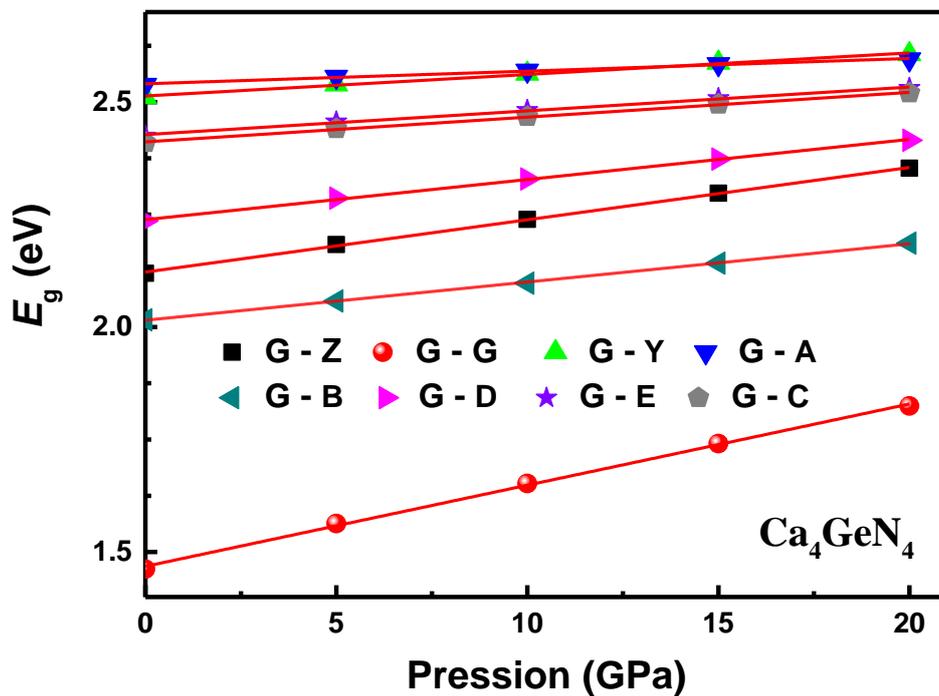


Figure IV.23: Bande interdite de Ca_4GeN_4 suivant les directions de haute symétrie en fonction de la pression.

IV.3. PROPRIETES OPTIQUES

Les propriétés optiques des matériaux sont intimement liées à leur structure électronique dans la mesure où elles mettent en jeu des transitions entre différents états électroniques. L'interaction onde électromagnétique-matière, induit des effets de polarisation et des déplacements des électrons. Ces processus constituent la réponse optique du matériau et sont caractérisés par la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ décrite dans le chapitre précédent.

Les propriétés optiques telles que l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$, l'indice de réflexion $R(\omega)$ et le coefficient d'absorption $\alpha(\varepsilon)$ sont obtenue à partir de la fonction diélectrique optique.

Dans cette partie, nous avons calculé et discuté les variations, entre 0 et 15 eV, de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique, de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique, de la réflectivité $R(\omega)$ et la fonction de perte optique $L(\omega)$, du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient k d'extinction pour les trois matériaux Ca_4TiN_4 , Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 en faisant appel aux propriétés électroniques étudiées auparavant afin d'expliquer l'origine des valeurs optiques obtenues.

IV.3.1. La fonction diélectrique

La fonction diélectrique peut être utilisée pour décrire la réponse linéaire du système à un rayonnement électromagnétique, cette réponse est liée aux interactions des photons avec les électrons, autrement dit aux différentes transitions intrabande et interbande, les transitions intrabande ne sont pas prises en compte dans nos calculs car elles ne sont importantes que pour les métaux [10].

Les figures IV.24, IV.25 et IV.26 montrent les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons ($\varepsilon_2(\omega)$ et $\varepsilon_1(\omega)$) jusqu'à 15 eV pour les trois matériaux Ca_4TiN_4 , Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 respectivement, calculées pour la polarisation de la lumière avec son vecteur électrique parallèle aux axes principaux des cristaux (c'est-à-dire pour $\vec{E} \parallel [100]$, $\vec{E} \parallel [010]$ and $\vec{E} \parallel [001]$) ainsi que pour le polycristallin. D'après ces figures, nous constatons qu'il existe une

anisotropie considérable entre les quatre spectres correspondant aux trois polarisations différentes pour les deux parties absorbantes ($\epsilon_2(\omega)$) et les parties dispersives ($\epsilon_1(\omega)$) des fonctions diélectriques complexes.

Les pics de la courbe de variation de $\epsilon_2(\omega)$ correspondent aux maximums d'absorption résultant des transitions électroniques interbandes (de la bande valence vers la bande de conduction). Les positions des premiers pics apparaissant dans les courbes $\epsilon_2(\omega)$ des figures IV.24, IV.25 et IV.26 sont 2.19, 3.6, 4.48, 5.31, 6.1, 6.49, 7.15 et 7.54 pour Ca_4TiN_4 , 2.72, 3.17, 3.6, 4.23, 4.76, 5.65, 6.80, 7.23 et 8.09 pour Ca_4SiN_4 et 2.57, 2.9, 3.45, 3.97, 4.73, 5.02, 5.42, 6.15, 7.04 et 7.65 pour Ca_4GeN_4 . L'examen de la structure de bandes et des courbes de densités d'états permet de déterminer les transitions contribuant à un pic donné. Notons que plusieurs transitions -d'énergies sensiblement égales- peuvent contribuer à un pic donné d'une courbe de variation de $\epsilon_2(\omega)$. Les premiers pics proviennent probablement des transitions directes ou indirectes entre l'extrême supérieure d'électrons de valence à la première bande de conduction. Comme Ca_4TiN_4 est caractérisé par un gap fondamental indirect, les transitions optique indirecte sont favorisées dans ce composé.

Les maximums de $\epsilon_2(\omega)$ dans l'état polycristallin pour les trois matériaux sont 7.95, 5.78 et 6.98 pour des énergies des photons de l'ordre de 4.48, 7.23 et 3.97 pour Ca_4TiN_4 , Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 respectivement. Ces maxima sont tous situés dans le spectre énergétique de l'UV qui s'étale de 3.1 eV à 123.98 eV.

Nous présentons aussi sur les figures IV.24, IV.25 et IV.26 les variations de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique. Comme nous n'avons pas tenu compte des contributions des phonons dans nos calculs, notre valeur de $\epsilon_1(\omega)$ correspond à la constante diélectrique optique statique. La limite de zéro-fréquence de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$ est une quantité physique importante. Les valeurs calculées de $\epsilon_1(0)$ de l'équilibre pour les trois matériaux considérés dans cette étude sont présentées dans le tableau 9. La constante diélectrique statique augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons et atteint un maximum de 9.88, 8.27 et 8.39 dans l'état polycristallin pour une énergie des photons de l'ordre de 2.2 eV pour les composés Ca_4TiN_4 , Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 respectivement.

Tableau 9: Constantes optiques statiques à 0 GPa pour Ca_4TiN_4 , Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 .

		Ca_4TiN_4	Ca_4SiN_4	Ca_4GeN_4
ϵ_0	[100]	7.140	5.627	5.96
	[010]	6.722	5.806	6.17
	[001]	6.882	6.025	6.41
	Polycristallin	6.936	5.825	6.16
n	[100]	2.672	2.372	2.443
	[010]	2.592	2.409	2.485
	[001]	2.623	2.454	2.532
	Polycristallin	2.633	2.413	2.482
R	[100]	0.207	0.165	0.175
	[010]	0.196	0.171	0.181
	[001]	0.200	0.177	0.188
	Polycristallin	0.202	0.171	0.181

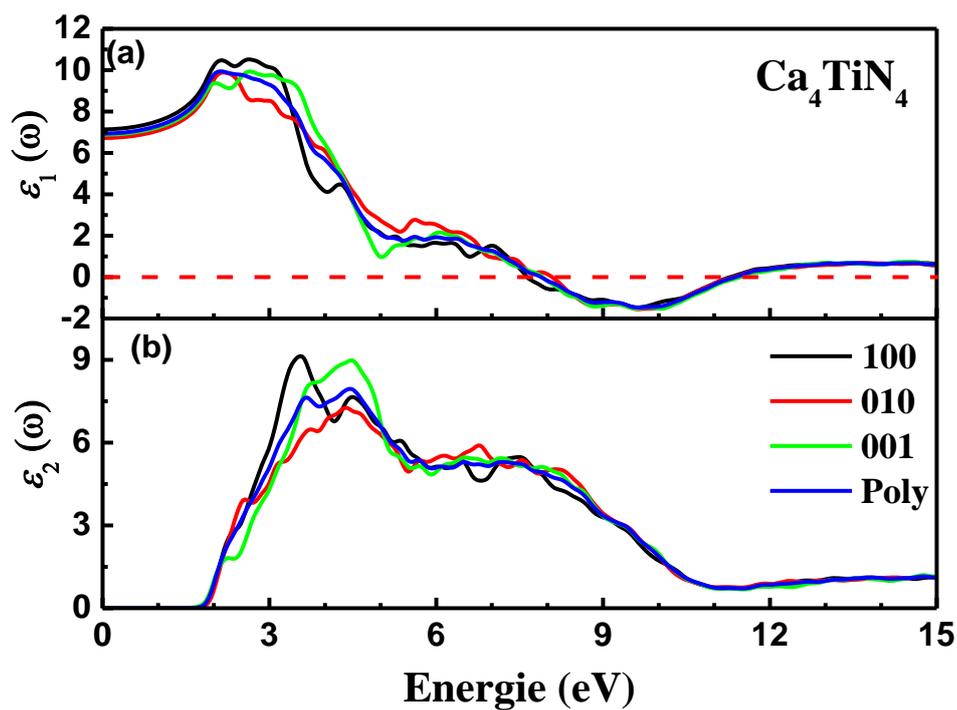


Figure IV.24: Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour Ca_4TiN_4 .

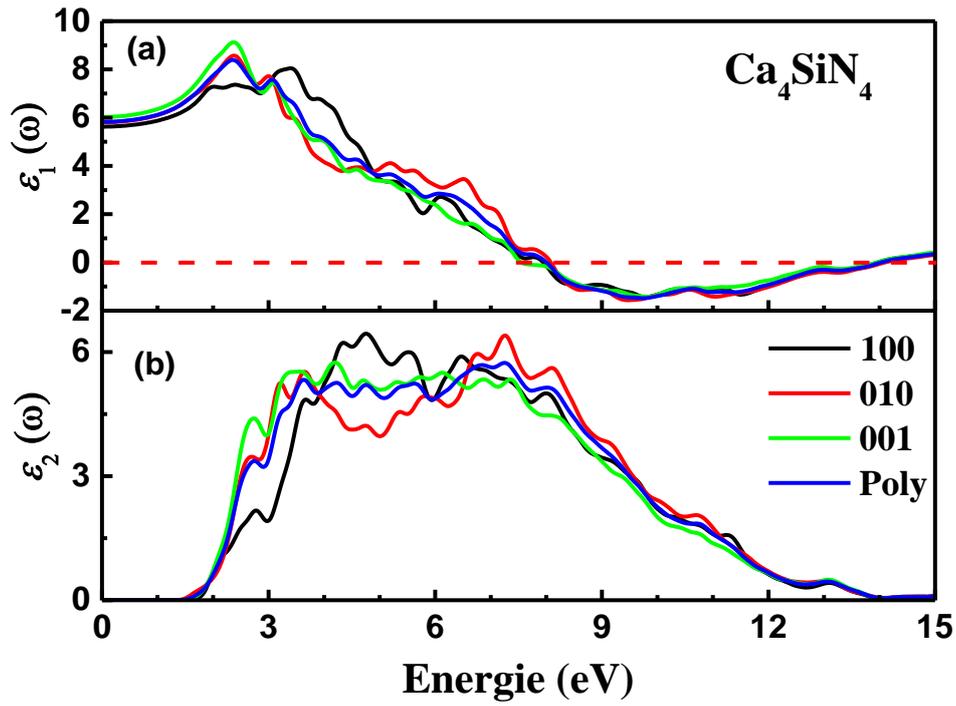


Figure IV.25: Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour Ca_4SiN_4 .

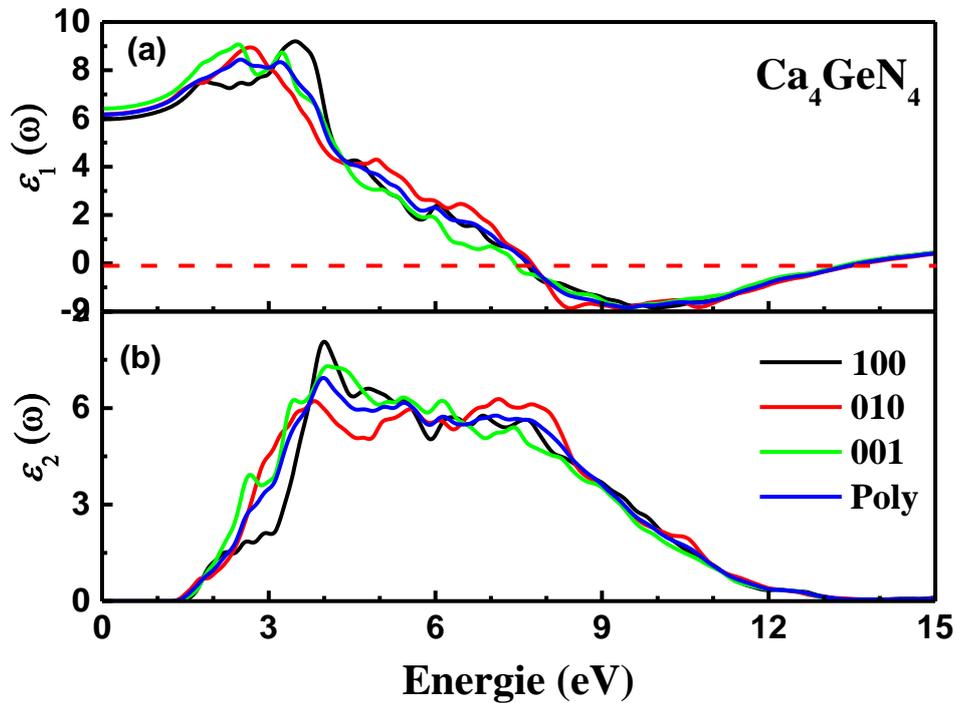


Figure IV.26: Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour Ca_4GeN_4 .

IV.3.2. Absorption optique

Les figures IV.27, IV.28 et IV.29 représentent les spectres d'absorption des composés Ca_4TiN_4 , Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 respectivement. Nous constatons que l'absorption commence à partir d'une énergie des photons de 1.22, 1.13 et 1.09 eV pour Ca_4TiN_4 , Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 . Ces valeurs indiquent le début de la bande optique de ces matériaux. Il est à noter que le maximum de l'absorption coïncide avec la valeur minimale de la constante diélectrique statique. Les pics présent dans le spectre d'absorption traduisent les transitions possibles du haut de la bande de valence vers le bas de la bande de conduction.

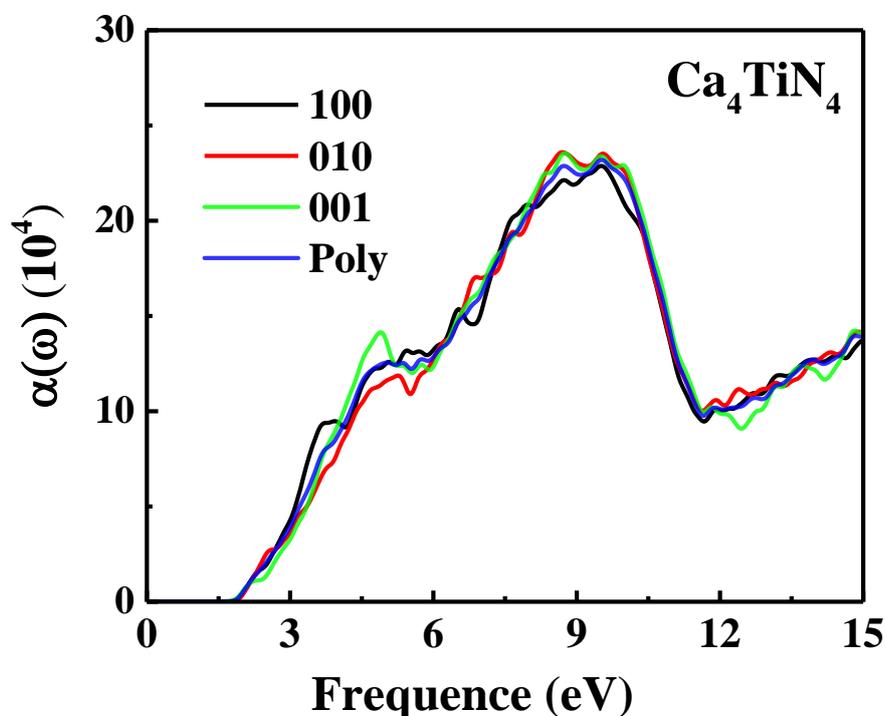


Figure IV.27: *Dépendance énergétique de l'absorption α pour Ca_4TiN_4 .*

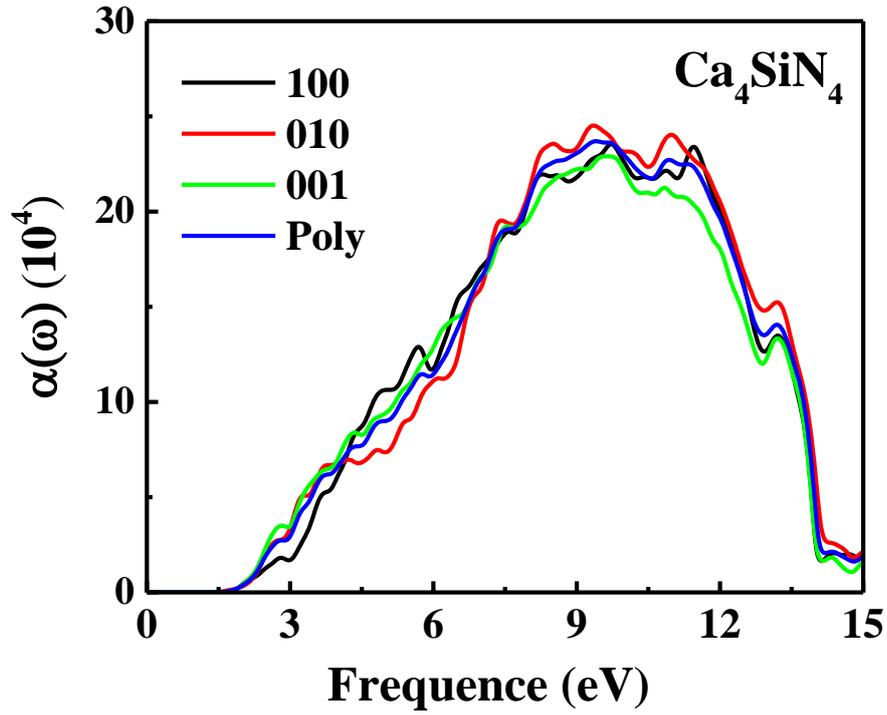


Figure IV.28: Dépendance énergétique de l'absorption α pour Ca_4SiN_4 .

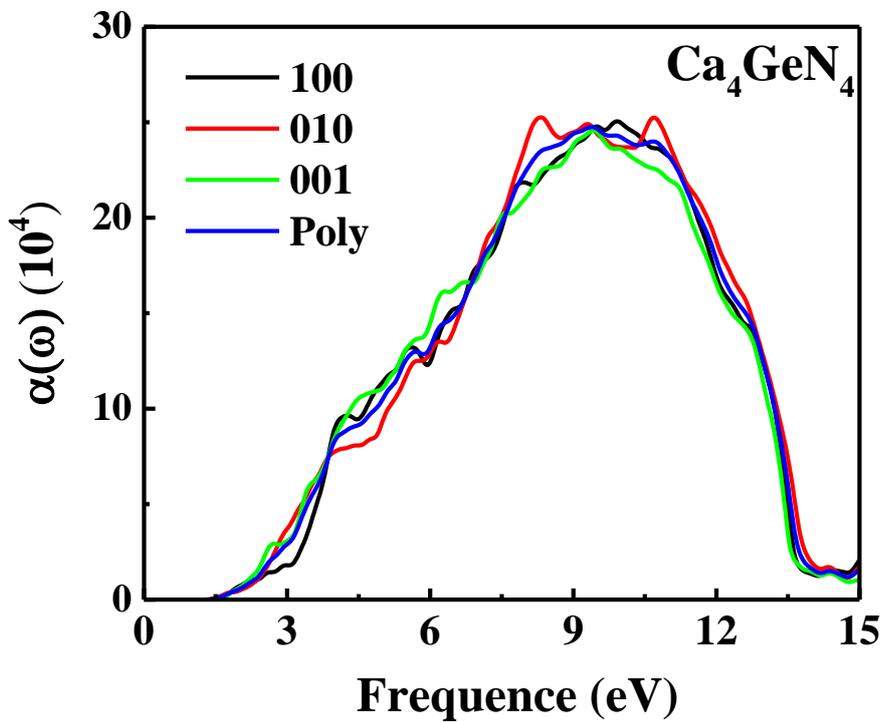


Figure IV.29: Dépendance énergétique de l'absorption α pour Ca_4GeN_4 .

IV.3.3. Indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k

L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction pour les trois composés sont affichés sur les figures IV.30, IV.31 et IV.32. Selon la formule de Kramers-Kronig, nous constatons, que les spectres de la partie imaginaire de la fonction diélectrique et le coefficient d'extinction k évoluent identiquement. Les interprétations données sur le spectre de $\epsilon_2(\omega)$ sont donc valables pour le spectre de k . La même remarque est valable pour l'indice de réfraction n qui évolue d'une manière similaire à la partie réelle de la fonction diélectrique complexe $\epsilon_1(\omega)$. L'indice de réfraction sert à interpréter des données spectroscopiques. La connaissance de ce paramètre est essentiel dans les applications comme les cristaux photoniques, les guides d'ondes, les cellules solaires et les détecteurs.

Les valeurs statiques de l'indice de réfraction sont énumérées dans le tableau 9. Ces valeurs nous ont permis de vérifier la relation entre la constante diélectrique et l'indice de réfraction (chapitre III).

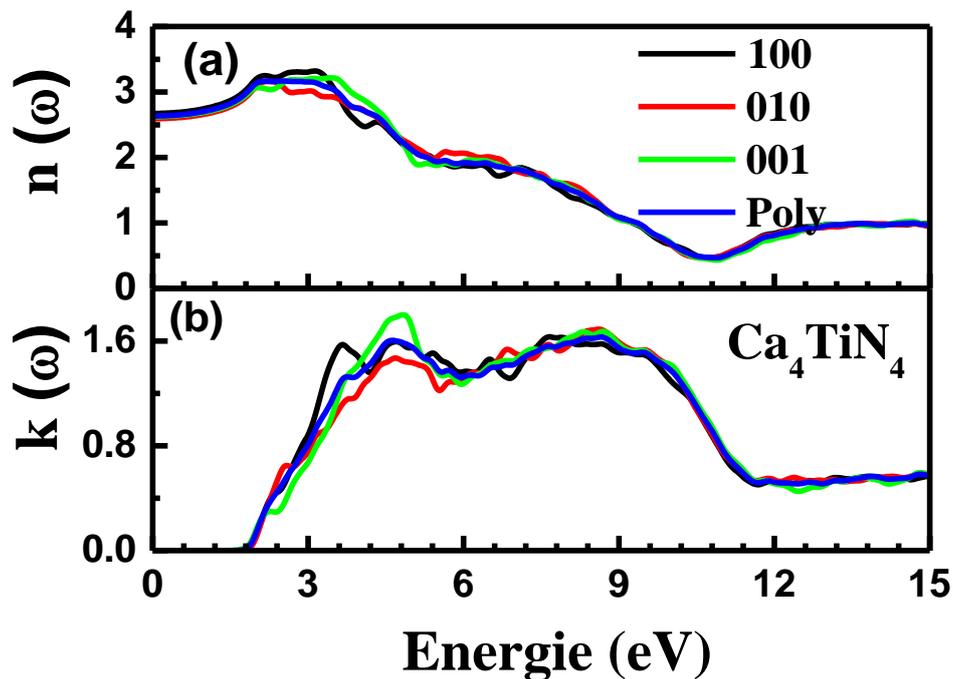


Figure IV.30: Indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ pour Ca_4TiN_4 .

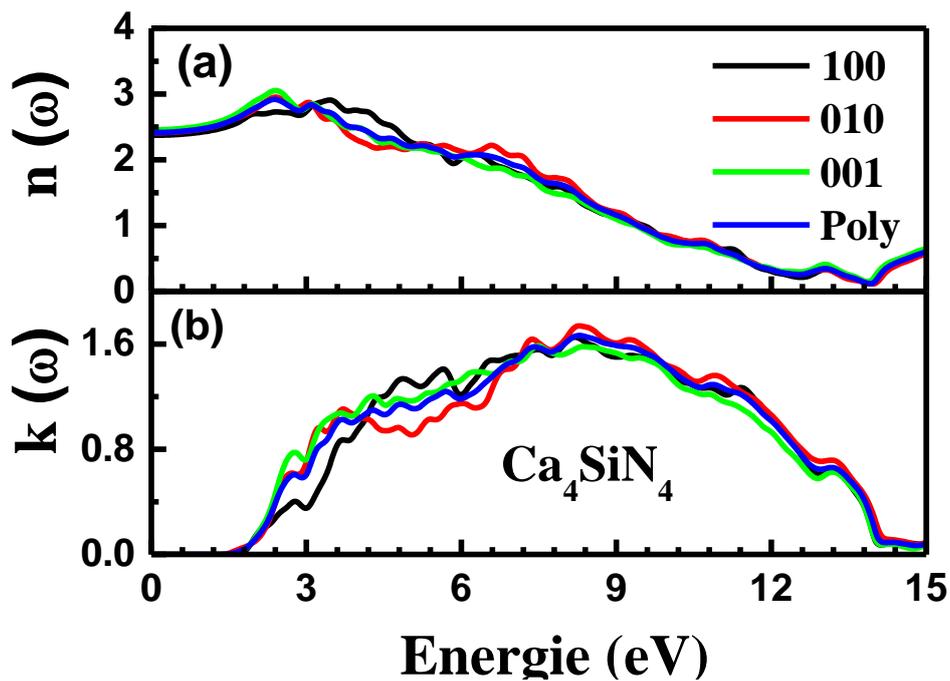


Figure IV.31: Indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ pour Ca_4SiN_4 .

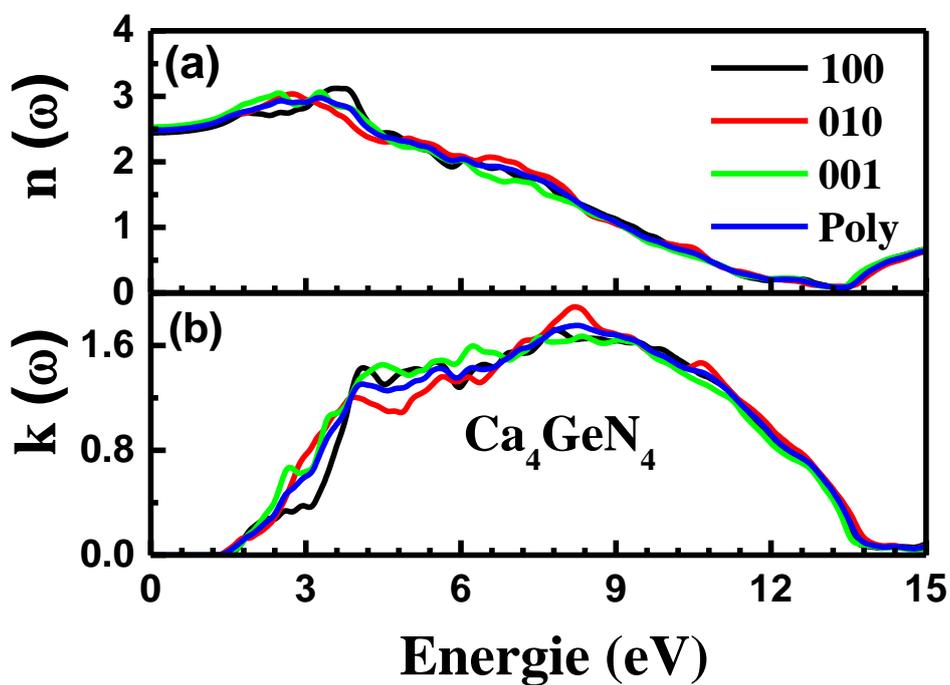


Figure IV.32: Indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ pour Ca_4GeN_4 .

IV.3.4. Fonction de perte optique et la réflectivité

Les figures IV.33, IV.34 et IV.35 montrent les spectres de la réflectivité et de la fonction de perte pour les trois composés Ca_4TiN_4 , Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 respectivement. La réflectivité nous informe sur les différents points de transition dans le cristal. Comme pour l'absorption, on remarque une succession de pics très importants qui sont liés à la fonction diélectrique complexe. Cette dernière s'approche du zéro en 11 eV pour Ca_4TiN_4 , et 13 eV pour Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 . Les pics observés sont dus aux transitions inter-bandes entre les différents états de la bande de valence et ceux de la bande de conduction.

Les pics présents dans le spectre de la fonction de perte pour les trois composés sont associés à la résonance du plasma et la fréquence correspondante est appelée fréquence du plasma. Un pic de la perte d'énergie qui correspond à une constante diélectrique statique positive [$\epsilon_1(\omega) > 0$], signifie que le matériau est diélectrique, tandis que si [$\epsilon_1(\omega) < 0$], le matériau est métallique. Les pics de la fonction de perte sont situés à des énergies correspondant à des réductions brusques de la réflectivité $R(\omega)$, et à des fréquences donnant une valeur nulle de la constante diélectrique.

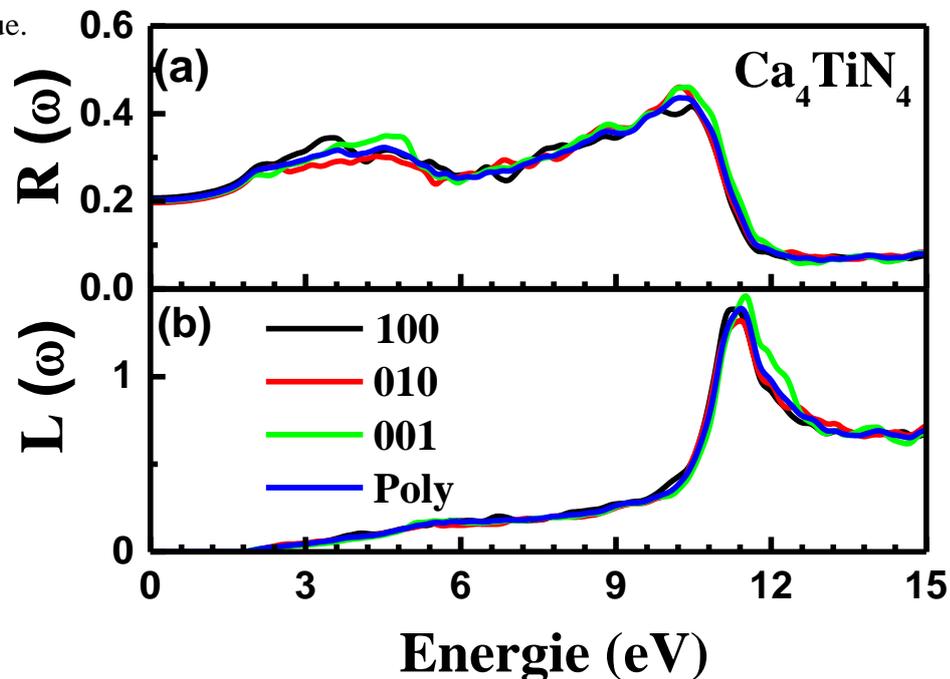


Figure IV.33: Spectre de réflectivité optique $R(\omega)$ et spectre de perte d'énergie d'électrons $L(\omega)$ pour Ca_4TiN_4 .

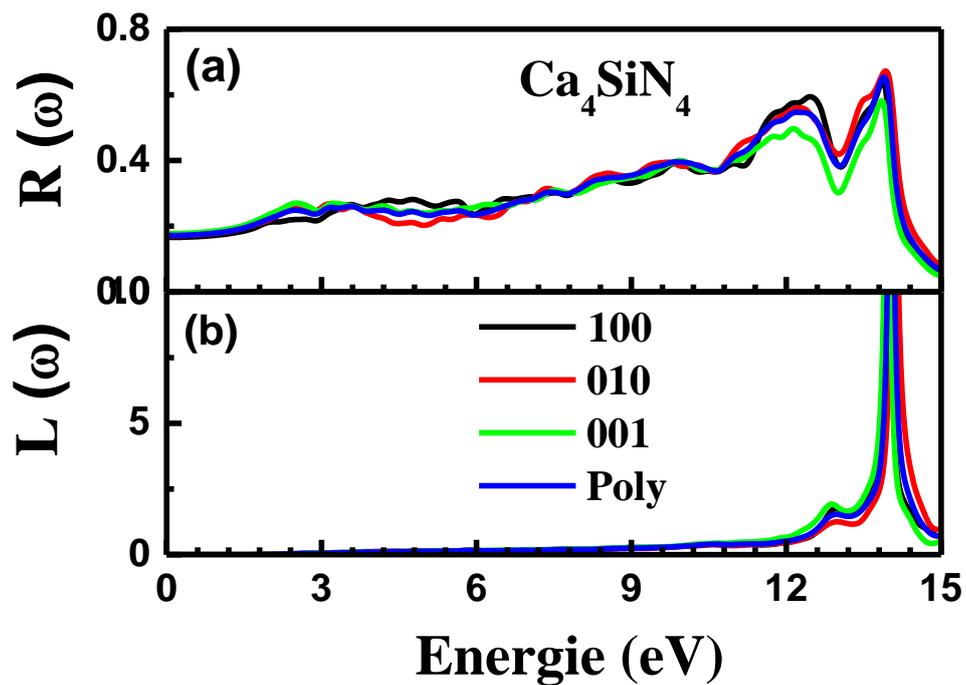


Figure IV.34: Spectre de réflectivité optique $R(\omega)$ et spectre de perte d'énergie d'électrons $L(\omega)$ pour Ca_4SiN_4 .

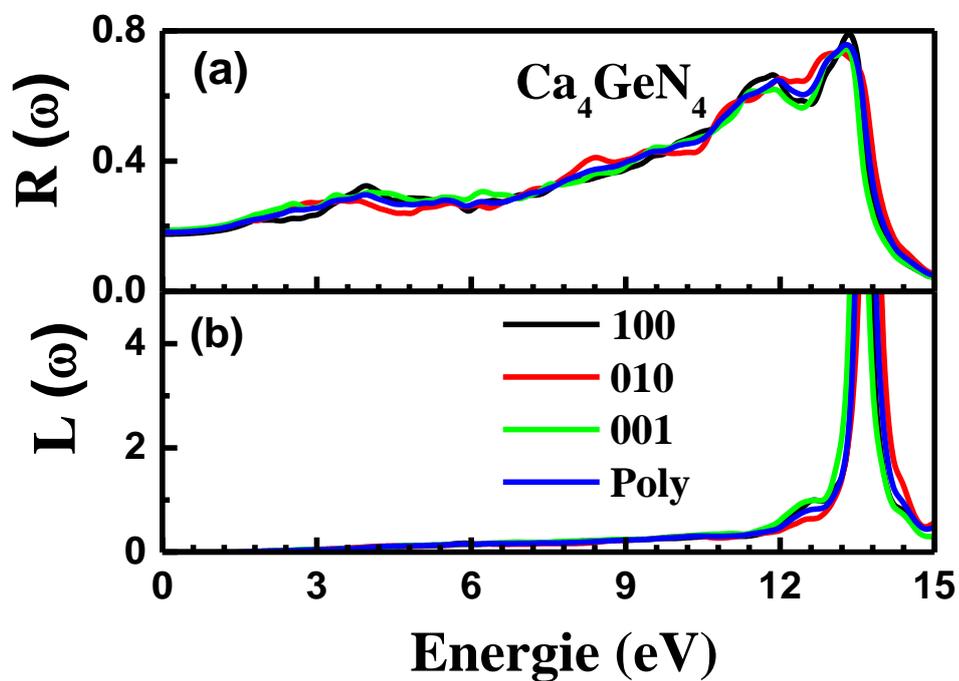


Figure IV.35: Spectre de réflectivité optique $R(\omega)$ et spectre de perte d'énergie d'électrons $L(\omega)$ pour Ca_4GeN_4 .

IV.3.5. L'effet de la pression sur les constantes optiques

Nous avons présenté sur les figures IV.36, IV.37 et IV.38 la variation des constantes optiques statiques tels que la constante diélectrique, l'indice de réfraction et la réflectivité sous pression hydrostatique pour Ca_4TiN_4 , Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 respectivement. Les valeurs obtenues des différentes constantes optiques affichent généralement un comportement linéaire pour Ca_4TiN_4 et quasi-linéaire pour les deux autres composés. Les différentes lignes qui apparaissent dans les figures en question sont obtenues grâce à un lissage linéaire (Ca_4TiN_4) et quadratique (Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4) pour des valeurs calculées. De façon générale, les trois constantes optiques statiques se caractérisent par une croissance plus ou moins importante (Tableau 10).

Tableau 10: Coefficients de pression de premier ordre α et de deuxième ordre β ($\alpha = \partial X / \partial P$ et $\beta = \partial^2 X / \partial P^2$) de ϵ_0 , n et R pour Ca_4TiN_4 , Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 .

			Ca_4TiN_4	Ca_4SiN_4	Ca_4GeN_4
ϵ_0	[100]	α	$2.6 \cdot 10^{-2}$	$5.97 \cdot 10^{-4}$	$-4.21 \cdot 10^{-3}$
		β		$2.02 \cdot 10^{-4}$	$2.99 \cdot 10^{-4}$
	[010]	α	$1.44 \cdot 10^{-2}$	$7.16 \cdot 10^{-4}$	$2.22 \cdot 10^{-3}$
		β		$6.19 \cdot 10^{-5}$	$1.65 \cdot 10^{-4}$
	[001]	α	$1.22 \cdot 10^{-2}$	$-6.9 \cdot 10^{-4}$	$-2.65 \cdot 10^{-4}$
		β		$1.49 \cdot 10^{-4}$	$2.33 \cdot 10^{-4}$
	Polycristallin	α	$1.68 \cdot 10^{-2}$	$2.97 \cdot 10^{-3}$	$-1.4 \cdot 10^{-3}$
		β		$1.25 \cdot 10^{-4}$	$2.39 \cdot 10^{-4}$
n	[100]	α	$4.81 \cdot 10^{-3}$	$1.28 \cdot 10^{-4}$	$-1.13 \cdot 10^{-3}$
		β		$4.23 \cdot 10^{-5}$	$7.13 \cdot 10^{-5}$
	[010]	α	$2.75 \cdot 10^{-3}$	$1.49 \cdot 10^{-3}$	$2.49 \cdot 10^{-4}$
		β		$1.21 \cdot 10^{-5}$	$4.02 \cdot 10^{-5}$
	[001]	α	$2.31 \cdot 10^{-3}$	$-1.4 \cdot 10^{-4}$	$-5.52 \cdot 10^{-4}$
		β		$3.04 \cdot 10^{-5}$	$4.71 \cdot 10^{-5}$
	Polycristallin	α	$3.17 \cdot 10^{-3}$	$6.16 \cdot 10^{-4}$	$-4.07 \cdot 10^{-4}$
		β		$2.56 \cdot 10^{-5}$	$5.28 \cdot 10^{-5}$
R	[100]	α	$6.44 \cdot 10^{-4}$	$1.86 \cdot 10^{-5}$	$-1.6 \cdot 10^{-4}$
		β		$6.038 \cdot 10^{-6}$	$1.008 \cdot 10^{-5}$
	[010]	α	$3.76 \cdot 10^{-4}$	$2.11 \cdot 10^{-4}$	$3.5 \cdot 10^{-5}$
		β		$1.68 \cdot 10^{-6}$	$5.62 \cdot 10^{-5}$
	[001]	α	$3.13 \cdot 10^{-4}$	$-1.97 \cdot 10^{-5}$	$-7.68 \cdot 10^{-5}$
		β		$4.28 \cdot 10^{-6}$	$6.55 \cdot 10^{-6}$
	Polycristallin	α	$4.29 \cdot 10^{-4}$	$8.77 \cdot 10^{-5}$	$-5.70 \cdot 10^{-5}$
		β		$3.62 \cdot 10^{-6}$	$7.41 \cdot 10^{-6}$

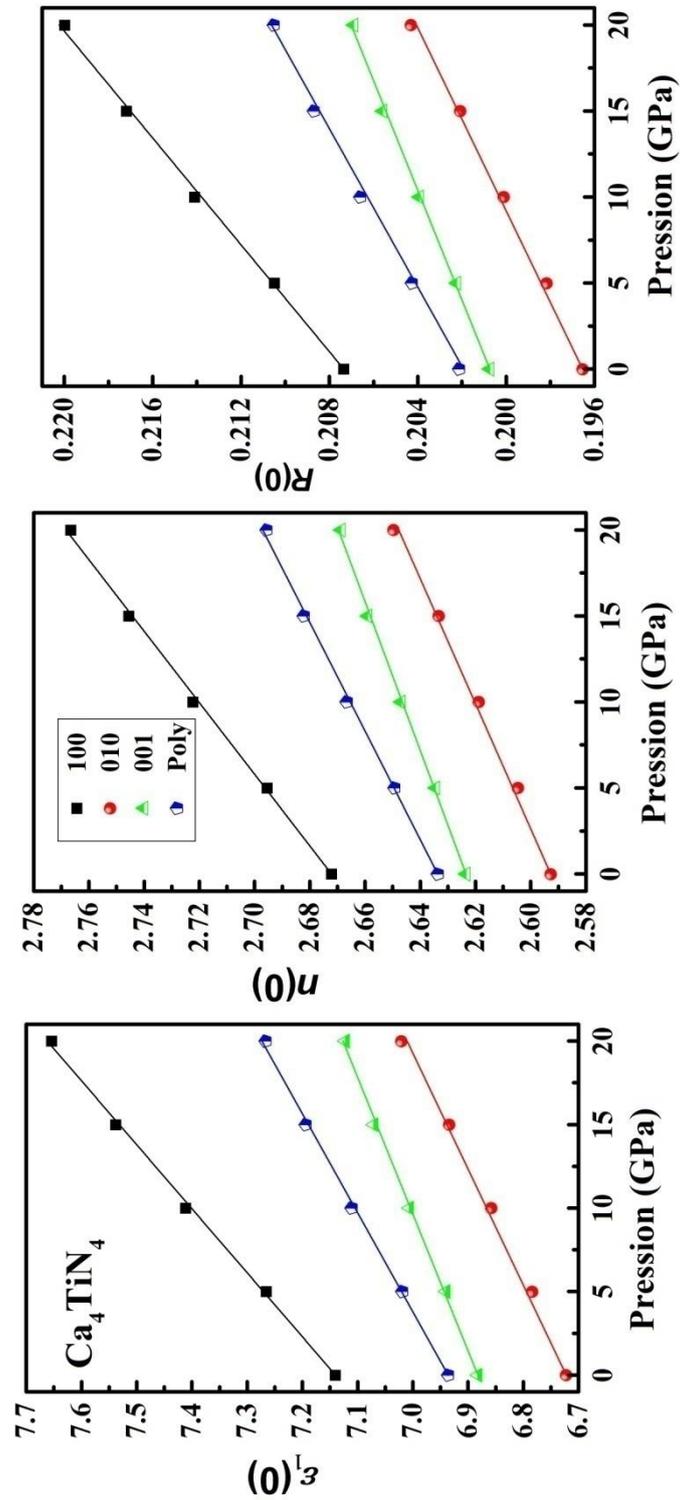


Figure IV.36: Variation des constantes optiques en fonction de la pression pour Ca_4TiN_4 .

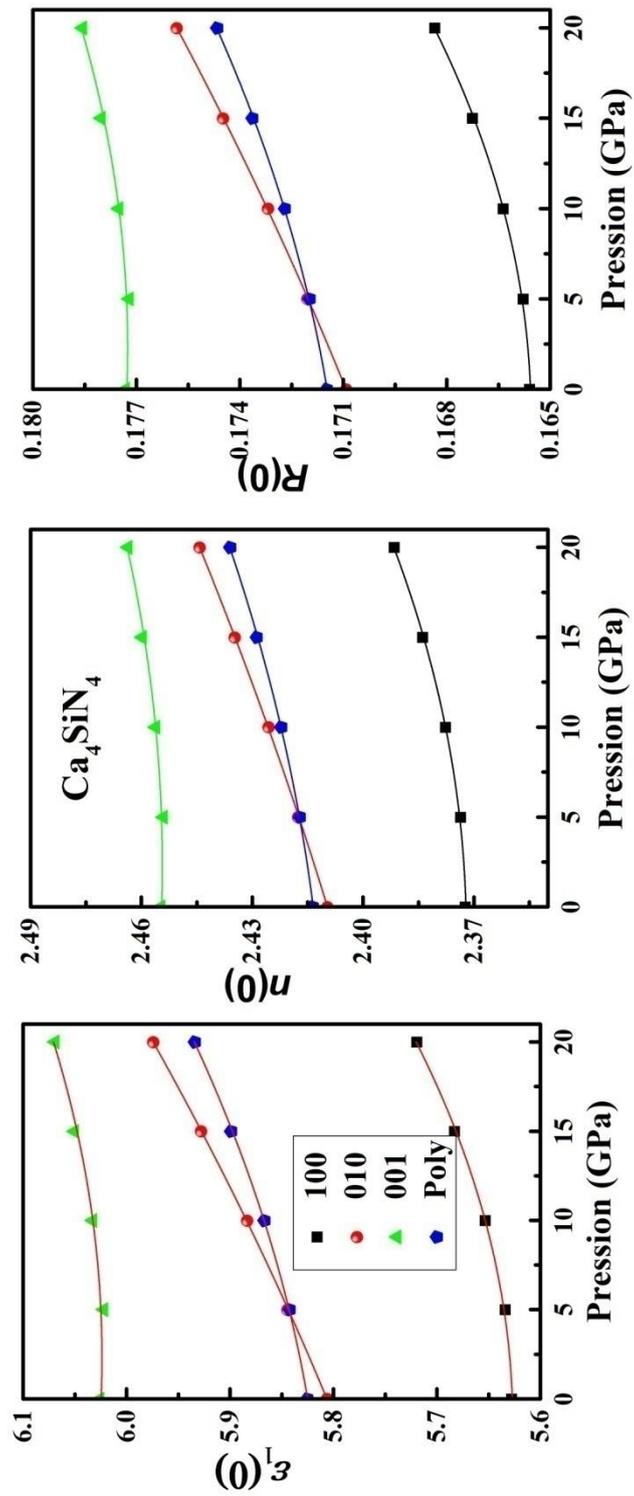


Figure IV.37: Variation des constantes optiques en fonction de la pression pour Ca_4SiN_4 .

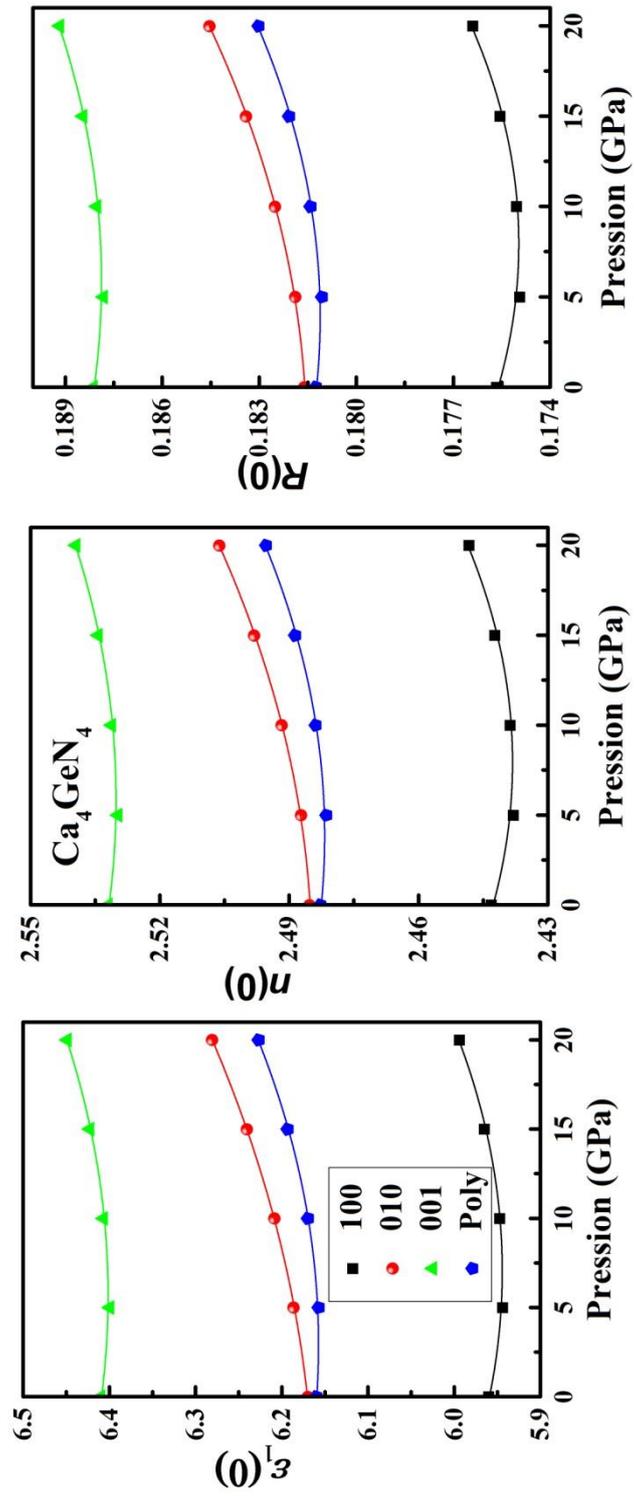


Figure IV.38: Variation des constantes optiques en fonction de la pression pour Ca_4GeN_4 .

IV.4. PROPRIETES ELASTIQUES

L'élasticité des solides c'est la réponse du matériau aux sollicitations appliquées, ces sollicitations peuvent provoquées des déformations réversibles (retour à l'état initial). La loi de Hooke s'applique seulement aux faibles déformations et établit que dans un solide élastique, la déformation est proportionnelle à la contrainte. Les forces sont décrites par des tenseurs ou tenseurs des contraintes. Les réponses sont appelés déformations qui sont données aussi par des tenseurs. Pour de petites contraintes, le rapport contrainte/déformation (module élastique) est constant, car la déformation se trouve dans le domaine linéaire. Lorsque les déformations sont si élevées la loi de Hooke ne sera plus satisfaite.

La théorie d'élasticité exige des connaissances mathématiques afin d'établir un modèle mathématique du problème de déformation, puis comprendre les procédés de formulation et de solution [11].

Le mesure des propriétés élastiques des matériaux apporte des informations concernant les forces liant les atomes ou les ions constituant un solide. L'étude des propriétés élastiques présente plusieurs intérêts car elles se rapportent aux diverses propriétés fondamentales de l'état solide telles que : l'équation d'états, les spectres des phonons et elles sont liées thermodynamiquement à la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la température de Debye, le point de fusion et le paramètre de Gruneissen.

Dans cette partie, nous avons discuté les propriétés élastiques du composé Ca_4TiN_4 dans leur phase triclinique et des deux matériaux monocliniques Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 .

IV.4.1. Propriétés élastiques du composé Ca_4TiN_4 à pression nulle

IV.4.1.1 Constantes élastiques anisotropes C_{ij}

Le système triclinique est un système asymétrique caractérisé par vingt et une (21) constantes élastiques indépendantes, le tenseur des constantes élastiques prend la forme suivante:

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ & & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ & & & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ & & & & C_{55} & C_{56} \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix} \quad \text{IV. 2}$$

Les trois constantes élastiques C_{11} , C_{22} et 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), ces constantes représentent l'élasticité de la longueur. D'autre part les composantes C_{44} , C_{55} et C_{66} représente la mesure de la résistance à la déformation dans le cas d'une contrainte de cisaillement (élasticité de la forme). Le reste des constantes élastiques n'ont pas de signification physique simple mais leurs combinaison avec les C_{ij} (dont $i = j$) nous donnent les modules d'élasticité en phase polycristalline.

Les valeurs des constantes élastiques pour Ca_4TiN_4 à partir des deux approximations GGA et LDA sont présentées sur le tableaux 9. 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 que Ca_4TiN_4 est caractérisé par une anisotropie élastique .La compressibilité suivant la direction [001] est plus élevée par rapport aux deux directions [100] et [010].

Pour donner une bonne estimation à la compressibilité de Ca_4TiN_4 suivant les principaux axes a , b et c ainsi que la compressibilité en volume, nous avons calculé les compressibilités linéaires β_a , β_b et β_c respectivement suivant les axes a , b et c à l'aide des équations suivantes [12]:

$$\begin{cases} \beta_{[100]} = (S_{11} + S_{12} + S_{13}) \\ \beta_{[010]} = (S_{12} + S_{22} + S_{23}) \\ \beta_{[001]} = (S_{13} + S_{23} + S_{33}) \end{cases} \quad \text{IV. 3}$$

Avec $S = C^{-1}$, les coefficients S_{ij} sont appelés constantes de souplesse ou de complaisance, ils sont regroupés sur le tableau 11. Les compressibilités linéaires calculées (en 10^{-4} GPa^{-1}) avec GGA (LDA) sont $\beta_{[100]} = 33.5$ (33.05), $\beta_{[010]} = 33.5$ (33.04) et $\beta_{[001]} = 39.7$ (35.4). Il se trouve que la direction [001] est la plus

IV. Résultats et discussions

compressible, ce qui confirme le résultat obtenu par l'étude de l'effet de la pression sur les paramètres de réseau. La compressibilité de Ca_4TiN_4 suivant les directions [100] et [010] est équivalente.

Tableau 11: Constantes élastiques anisotropes C_{ij} (en GPa), et constantes de complaisance S_{ij} (en 10^{-4} GPa^{-1}), pour Ca_4TiN_4 , calculées à 0 GPa dans le cadre des approximations GGA et LDA.

C_{ij} et S_{ij}	GGA	LDA	C_{ij}	GGA	LDA
C_{11}	183	194	C_{23}	84.5	92.2
S_{11}	65.2	62.7	S_{23}	-56.6	-54.5
C_{22}	155	164	C_{24}	11.8	12.3
S_{22}	104	101	S_{24}	-22.1	-21.0
C_{33}	139	151	C_{25}	9.75	12.0
S_{33}	113	106	S_{25}	-11.0	-18.3
C_{44}	58.7	61.4	C_{26}	-2.94	-1.96
S_{44}	176	168	S_{26}	3.45	-1.10
C_{55}	51.0	54.8	C_{34}	-0.332	1.00
S_{55}	199	187	S_{34}	10.8	8.61
C_{66}	52.6	56.0	C_{35}	6.08	2.49
S_{66}	192	179	S_{35}	0.312	10
C_{12}	57.2	65.2	C_{36}	0.710	-2.04
S_{12}	-14.9	-15.7	S_{36}	-6.61	0.091
C_{13}	55.7	63.1	C_{45}	-1.51	-2.41
S_{13}	-16.8	-16.6	S_{45}	7.14	10.6
C_{14}	-3.41	-3.74	C_{46}	-1.69	-0.51
S_{14}	6.76	7.12	S_{46}	5.41	2.26
C_{15}	8.84	8.18	C_{56}	-1.87	-1.17
S_{15}	-5.95	-4.7	S_{56}	5.89	3.11
C_{16}	-7.09	-7.34			
S_{16}	8.20	7.03			

La compressibilité volumiques β_V peut être calculée à partir $\beta_{[100]}$, $\beta_{[010]}$ et $\beta_{[001]}$ comme suit [12]:

$$\beta_V = \beta_{[100]} + \beta_{[010]} + \beta_{[001]} \quad \text{IV. 4}$$

La compressibilité volumiques β_V calculée par GGA (LDA) est de $\beta_V = 10.52 (9.63)10^{-3}GPa^{-1}$. Le module de compressibilité B peut être évalué à partir des compressibilités linéaires ou la compressibilité volumique via la relation:

$$B = 1/(\beta_a + \beta_b + \beta_c) = 1/\beta_V \quad \text{IV. 5}$$

La valeur de B calculé avec la GGA (LDA) à partir des compressibilités linéaires et la compressibilité volumique est de 95.02 (103.84), elle s'accorde avec celle calculé à partir des *EOS*.

IV.4.1.2 Stabilité mécanique

La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été initialement énoncée par Born et Huang [13, 14]. La condition de stabilité mécanique est satisfaite si la matrice de symétrie \tilde{G}_{ij} est positivement définie. Une matrice est positivement définie si les déterminants des matrices d'ordres successifs qui la composent sont tous positifs [15, 16]. La matrice de symétrie \tilde{G}_{ij} pour n'importe quelle structure est définie comme suit:

$$\begin{vmatrix} \tilde{C}_{11} & \tilde{C}_{12} & \tilde{C}_{13} & 2C_{14} & 2C_{15} & 2C_{16} \\ \tilde{C}_{21} & \tilde{C}_{22} & \tilde{C}_{23} & 2C_{24} & 2C_{25} & 2C_{26} \\ \tilde{C}_{31} & \tilde{C}_{32} & \tilde{C}_{33} & 2C_{34} & 2C_{35} & 2C_{36} \\ 2C_{41} & 2C_{42} & 2C_{43} & 4\tilde{C}_{44} & 4C_{45} & 4C_{46} \\ 2C_{51} & 2C_{52} & 2C_{53} & 4C_{54} & 4\tilde{C}_{55} & 4C_{56} \\ 2C_{61} & 2C_{62} & 2C_{63} & 4C_{64} & 4C_{65} & 4\tilde{C}_{66} \end{vmatrix} \quad \text{IV. 6}$$

Avec $\tilde{C}_{\alpha\alpha} = C_{\alpha\alpha} - P$ ($\alpha = 1, \dots, 6$), $\tilde{C}_{12} = C_{12} + P$, $\tilde{C}_{13} = C_{13} + P$ et $\tilde{C}_{23} = C_{23} + P$, où P est la pression appliqué. La valeur calculée du déterminant IV.6 pour une pression nulle est positive, ce qui indique que Ca_4TiN_4 est mécanique stable à 0 GPa.

IV.4.1.3 Les modules d'élasticités polycristallins

Les modules d'élasticités d'une phase polycristalline tels que le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young E et le coefficient de poisson μ sont calculés à partir des constantes élastique par moyennant des formules présentées au chapitre III.4, basant sur la méthode de Voigt-Reuss-Hill [17-22]. Dans le tableau 12 sont données les modules d'élasticité isotropes (B , G , E et μ) de Ca_4TiN_4 calculés à partir des deux approximations GGA et LDA. D'après ce tableau, nous remarquons que le module de compression B calculé à partir des C_{ij} s'accord parfaitement avec celle calculé par lissage des équations d'états $P(V)$ et $E(V)$, ce qui confirme l'exactitude et la fiabilité de nos calculs actuels. La valeur du module de cisaillement G est inférieure à celle de B , par conséquent on déduit que Ca_4TiN_4 est plus résistif à la compression volumique qu'au cisaillement. La valeur du rapport de Poisson μ qui est supérieur à 0.25 indique que le matériau est anisotrope.

Pour prédire le comportement fragile et ductile des matières solides, Pugh [23] 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. La valeur calculée de B/G par GGA (LDA) est de 1.953 (2.023), ce qui indique que le Ca_4TiN_4 est plutôt ductile.

IV.4.1.4 Anisotropie élastique

L'anisotropie présente la dépendance des propriétés d'un matériau avec la direction de la mesure. Elle est définie par le facteur d'anisotropie universel A^U donné par la relation suivante [24]:

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad \text{IV.7}$$

Un facteur d'anisotropie universel égal à 0 indique une isotropie parfaite. Tandis que toute déviation par rapport à 0 implique une anisotropie. Comme le montre le tableau 12, nos valeurs calculés de A^U avec GGA et LDA montrent que le matériau Ca_4TiN_4 est caractérisé par une anisotropie élastique notable.

IV. Résultats et discussions

Les modules de Young (E_{xx} , E_{yy} et E_{zz}) et les rapports de poisson calculés suivant les différents axes confirment que Ca_4TiN_4 présente une forte anisotropie élastique.

Tableau 12: Module de compression (B en GPa), module de cisaillement (G en GPa), module de Young isotrope et anisotrope (E en GPa), le rapport de Poisson isotrope et anisotrope (μ) et la température de Debye (θ_D en K) pour Ca_4TiN_4 , calculées à 0 GPa dans le cadre des approximations GGA et LDA.

Modules	GGA	LDA	Modules	GGA	LDA		
B	B_V	96.82	105.5	G	G_V	51.07	53.70
	B_R	95.01	103.9		G_R	47.15	49.51
	B_H	95.91	104.7		G_H	49.11	51.61
μ	μ_H	0.2851	0.2883	E	E_H	123.7	133.0
	μ_{xy}	0.2287	0.2503		E_{xx}	153.3	159.3
	μ_{xz}	0.2576	0.2639		E_{yy}	96.6	99.4
	μ_{yx}	0.1441	0.1561		E_{zz}	88.43	93.9
	μ_{yz}	0.5465	0.5421	A^U	0.4352	0.4386	
	μ_{zx}	0.1485	0.1556	B_H/G_H	1.953	2.029	
	μ_{zy}	0.5002	0.5123	θ_D	521	536	

IV.4.1.5 Température de Debye et les vitesses d'ondes élastiques

La température de Debye est un paramètre important lié à de nombreuses propriétés physiques des solides, telle que la chaleur spécifique et les caractéristiques thermiques. Une valeur élevée de θ_D implique une conductivité thermique et une température de fusion associées élevées. 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 [25].

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n N_A \rho}{4\pi M} \right]^{1/3} v_m \quad \text{IV. 8}$$

Où h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann, n est le nombre d'atomes par molécule, N_A est le nombre d'Avogadro, ρ est la densité du matériau et M est la masse moléculaire, v_m la vitesse d'onde moyenne.

La vitesse moyenne, v_m , est donnée par [26] :

$$v_m = [(2v_t^{-3} + v_l^{-3})/3]^{-1/3} \quad \text{IV. 9}$$

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 [25]

$$\begin{cases} v_l = [(3B + 4G)/3\rho]^{1/2} \\ v_t = (G/\rho)^{1/2} \end{cases} \quad \text{IV. 10}$$

Le composé considéré est caractérisé par une température de Debye relativement élevée $\theta_D = 521$ (536)K par GGA (LDA), suggérant une conductivité thermique relativement élevée.

IV.4.2. Effet de la pression sur les propriétés élastiques du composé Ca_4TiN_4

nous avons calculé la variation des différents paramètres élastiques en fonction de la pression hydrostatique jusqu'à 20 GPa, afin d'analyser le comportement élastique de Ca_4TiN_4 .

IV.4.2.1 L'effet de la pression sur les constantes élastiques

La figure IV.39 présente nos résultats de la variation des constantes élastiques du matériau Ca_4TiN_4 en fonction de la pression hydrostatique sur une gamme de pression de 0 jusqu'à 20 GPa. D'après cette figure, nous observons qu'il y a une dépendance quasi-linéaire des constantes élastiques en fonction de la pression appliquée. 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, les résistances en compression sont plus importantes par rapport à la résistance aux cisaillements. L'impact de la pression est plus important sur C_{11} , C_{22} et C_{33} .

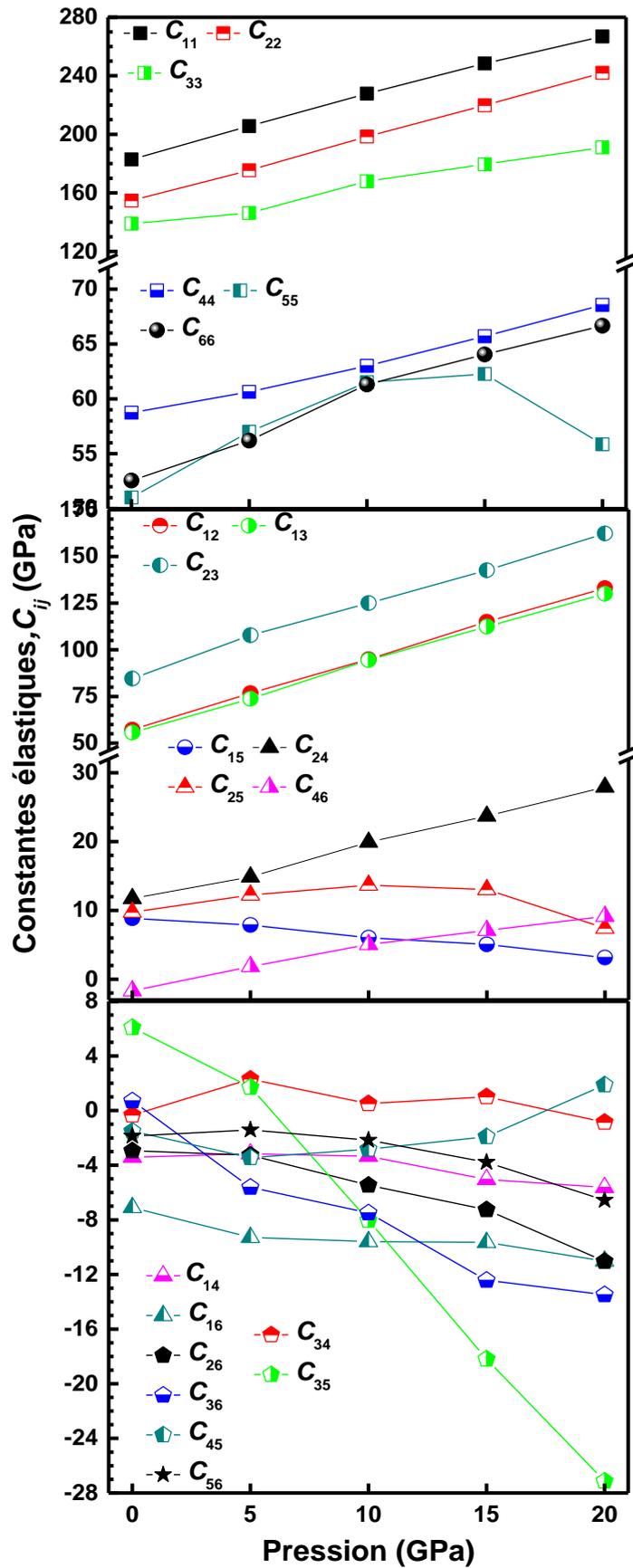


Figure IV.39: Variation des constantes élastiques avec la pression pour Ca_4TiN_4 .

IV.4.2.2 Stabilité mécanique sous pression

Pour vérifier la stabilité mécanique du composé étudié sous l'application d'une pression hydrostatique, nous avons calculé le déterminant de la matrice IV.6 pour les valeurs de pression 0, 5, 10, 15 et 20 GPa. Nos calculs ont montré que le déterminant est positif pour 0, 5, 10 et 15 GPa et devient négatif pour 20 GPa. Par conséquent, cela indique que Ca_4TiN_4 devient instable pour une pression supérieure à 15 GPa.

IV.4.2.3 Effet de la pression sur les modules d'élasticité isotropes

Dans les figures IV.40 et IV.41, nous présentons la dépendance de la pression du module de compression B , le module de cisaillement G , le module d'Young E et le rapport de Poisson μ , ainsi que le critère de Pugh. De toute évidence, le module de compression augmente graduellement avec l'augmentation de la pression, ce qui indique que Ca_4TiN_4 devient plus difficile à comprimer avec la pression croissante, tandis que le module de cisaillement G présente une petite augmentation puis une diminution à partir de 10 GPa. Par conséquent, le matériau étudié est plus résistif au changement de volume (compression) qu'au changement de forme (cisaillement) sous pression. Le module d'Young E possède une petite variation dans la gamme de pression considéré indiquant la faible influence de la pression sur la rigidité des liaisons chimiques entre les atomes.

Le rapport de Pugh B/G augmente quasi linéairement avec la pression ce qui indique que le matériau Ca_4TiN_4 devient plus ductile avec l'augmentation de la pression. D'après la figure IV.41 nous remarquons que le rapport de Poisson augmente avec l'augmentation de la pression ce qui permet de confirmer que Ca_4TiN_4 devient plus résistant à la compression avec l'augmentation de la pression.

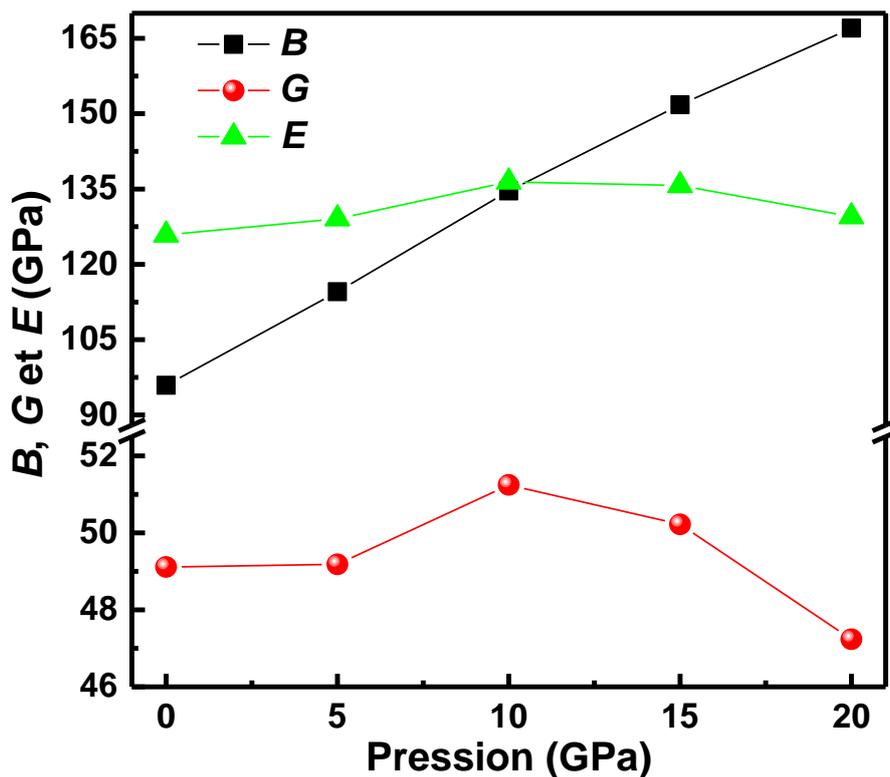


Figure IV.40: Effet de la pression sur le module de compression B , module de cisaillement G et le module de Young E de Ca_4TiN_4 .

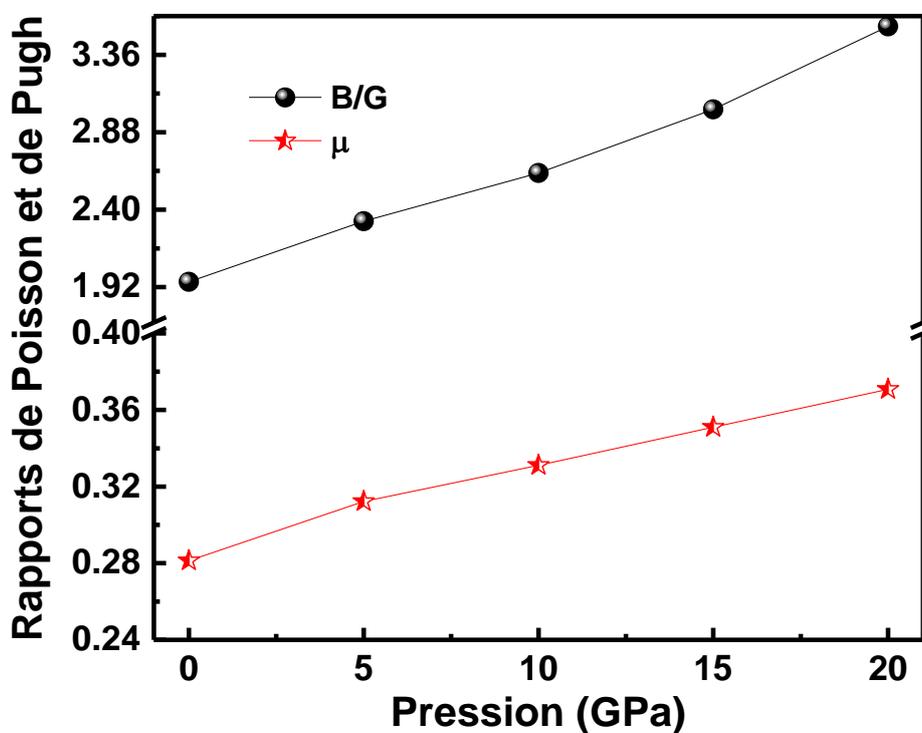


Figure IV.41: Effet de la pression sur les rapports de Poisson et de Pugh de Ca_4TiN_4 .

IV.4.2.4 Evolution de l'anisotropie élastique sous pression

Pour étudier l'effet de la pression hydrostatique sur l'anisotropie élastique de Ca_4TiN_4 , nous avons calculé la variation du coefficient d'anisotropie universel A^U en fonction de la pression. Le comportement de A^U sous pression pour ce composé est illustré sur la figure IV.42. L'augmentation de la pression appliquée provoque la croissance de la valeur du coefficient A^U , indiquant ainsi que la pression peut induire une augmentation de l'anisotropie dans le système étudié.

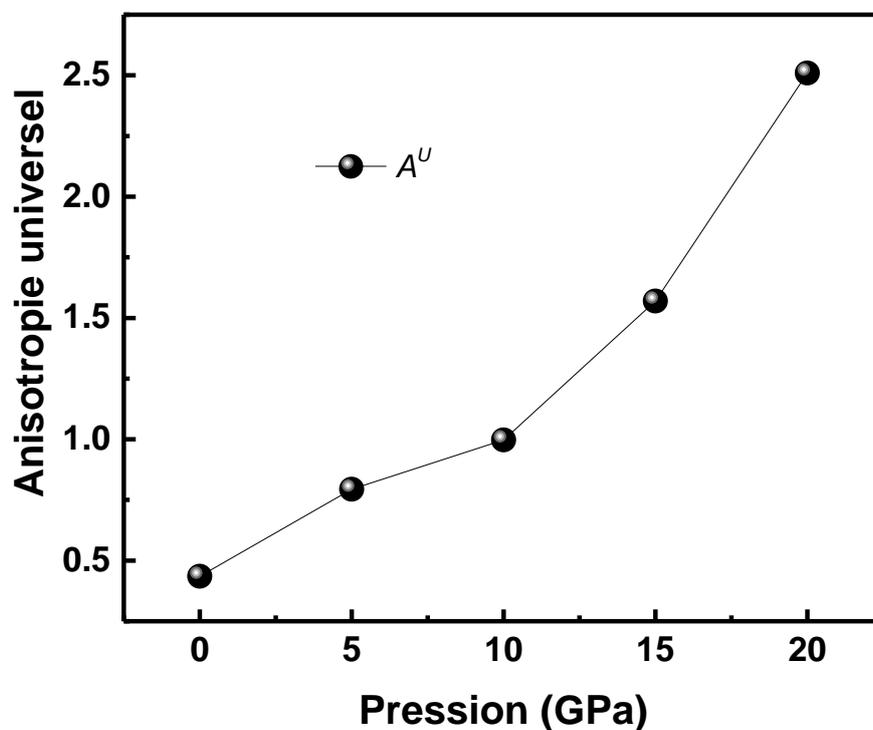


Figure IV.42: Variation du coefficient d'anisotropie universel A^U de Ca_4TiN_4 en fonction de la pression.

IV.4.3. Propriétés élastiques des composés Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 à pression nulle

IV.4.3.1 Constantes élastiques anisotropes C_{ij}

Le comportement élastique d'un monocristal monoclinique se caractérise par treize constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} , C_{15} , C_{23} , C_{25} , C_{35} et C_{46} . Les valeurs des constantes élastiques pour Ca_4XN_4 ($\text{X}=\text{Si}$ et Ge) à partir des deux approximations GGA et LDA sont présentées sur le tableaux 11. Il apparait, d'après les valeurs des C_{ij} , que les deux matériaux sont caractérisés par une anisotropie élastique. Ca_4SiN_4 est plus rigide suivant la direction [100] comparée aux directions [010] et [001] ; $C_{11} > C_{22} > C_{33}$, tandis que Ca_4GeN_4 est plus rigide suivant la direction [010] comparée aux directions [100] et [001] ; $C_{22} > C_{11} > C_{33}$, la direction [001] est la plus compressible dans les deux matériaux, ce résultat confirme le résultat trouver dans la section des propriétés structurales. Sur le tableau 13, nous pouvons remarquer aussi la grande résistance à la compression comparée à la résistance en cisaillement pour les deux matériaux.

IV.4.3.2 Stabilité mécanique

La stabilité mécanique d'un système monoclinique nécessite que les treize constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} , C_{15} , C_{23} , C_{25} , C_{35} et C_{46} obéissent aux critères de Born donnés comme suite [13]:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{ii} > 0, \quad (i = 1, \dots, 6) \\ [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0 \\ (C_{33}C_{55} - C_{35}^2) > 0 \\ (C_{44}C_{66} - C_{46}^2) > 0 \\ (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0 \\ [C_{22}(C_{33}C_{55} - C_{35}^2) + 2C_{23}C_{25}C_{35} - C_{23}^2C_{55} - C_{25}^2C_{33}] > 0 \\ \left\{ \begin{array}{l} 2[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23}) + C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23}) + C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13})] \\ - [C_{15}^2(C_{22}C_{33} - C_{23}^2) + C_{25}^2(C_{11}C_{33} - C_{13}^2C_{23}) + C_{35}^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2) + C_{55}g] \end{array} \right\} > 0 \\ \text{avec } g = C_{11}C_{22}C_{33} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 + 2C_{12}C_{13}C_{23} \end{array} \right. \quad \text{IV. 11}$$

IV. Résultats et discussions

Tableau 13: Constantes élastiques anisotropes C_{ij} (en GPa), et constantes de complaisance S_{ij} (en 10^{-4} GPa $^{-1}$), pour Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 , calculées à 0 GPa dans le cadre des approximations GGA et LDA.

C_{ij} et S_{ij}	Ca_4SiN_4		Ca_4GeN_4	
	GGA	LDA	GGA	LDA
C_{11}	184.69	201.07	173.99	192.91
S_{11}	70.39	64.51	70.25	64.46
C_{22}	181.69	201.85	181.52	202.88
S_{22}	63.8	57.85	62.47	56.68
C_{33}	153.19	170.59	156.65	170.97
S_{33}	75.31	68.28	72.76	68.28
C_{44}	22.19	28.09	34.51	40.69
S_{44}	451.9	356.09	290.97	246.55
C_{55}	54.56	59.27	52.29	60.02
S_{55}	188.07	173.09	195.2	170.7
C_{66}	69.89	75.39	64.68	71.26
S_{66}	143.46	132.71	155.27	140.78
C_{12}	65.98	73.13	56.75	65.20
S_{12}	-22.52	-19.83	-18.16	-16.55
C_{13}	58.67	65.74	52.64	61.54
S_{13}	-23.72	-21.09	-19.9	-19.37
C_{15}	7.95	9.26	9.44	11.03
S_{15}	-15.48	-14.52	-15.36	-14.76
C_{23}	26.78	37.72	36.29	45.54
S_{23}	-2.11	-4.81	-8.2	-8.96
C_{25}	-5.35	-5.61	-2.12	-2.60
S_{25}	9.27	7.99	5.02	4.48
C_{35}	-6.928	-7.21	-5.09	-6.80
S_{35}	12.81	11.15	10.34	10.91
C_{46}	-2.074	-1.08	3.11	3.08
S_{46}	13.41	5.12	-14	-10.66

Les valeurs des constantes élastiques calculées à 0 GPa (tableau 13) avec la GGA et LDA pour Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 , vérifient l'ensemble des critères de stabilité donnés dans (IV.11), ce qui nous indique par conséquent la stabilité mécanique de ces deux composés.

IV.4.3.3 Les modules d'élasticités polycristallins

Dans le tableau 14 nous avons donné les modules d'élasticité isotropes (B , G , E et μ) de Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 , évalués à partir des constantes élastiques anisotropes, basant sur la méthode de Voigt-Reuss-Hill [17-22]. À partir de ce tableau, on tire les remarques suivantes :

- Les valeurs de B calculées à partir des C_{ij} et celles déterminées à partir des équations d'états $P(V)$ et $E(V)$ s'accordent bien pour les deux matériaux.
- Le matériau Ca_4GeN_4 est plus compressible en volume que Ca_4SiN_4 $B(\text{Ca}_4\text{SiN}_4) > B(\text{Ca}_4\text{GeN}_4)$, ce qui vérifie la proportionnalité inverse entre le volume et le module de compressibilité.
- $G < B$ indiquant que les deux matériaux sont plus résistifs à la compression volumique qu'au cisaillement.
- D'après la suggestion de Pugh, les deux matériaux montrent un comportement différent. Le composé Ca_4SiN_4 donne une valeur de B/G supérieur à la valeur limite 1.75 ce qui permet de le classer comme un matériau malléable (ductile). Par contre Ca_4GeN_4 présente une valeur de B/G inférieur à la valeur limite, et donc par conséquent, Ca_4GeN_4 doit être classé comme matériau fragile.

IV. Résultats et discussions

Tableau 14: Module de compression (B en GPa), module de cisaillement (G en GPa), module de Young isotrope et anisotrope (E en GPa), le rapport de Poisson isotrope et anisotrope (μ) et la température de Debye (θ_D en K) pour Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 , calculées à 0 GPa dans le cadre des approximations GGA et LDA.

		Modules	GGA	LDA	Modules	GGA	LDA		
Ca_4SiN_4	B	B_V	91.38	102.97	G	G_V	53.87	59.01	
		B_R	88.65	100.83		G_R	44.35	51.17	
		B_H	90.02	101.90		G_H	49.11	55.09	
	μ	μ_H	0.2692	0.2709	E	E_H	124.66	140.04	
		μ_{xy}	0.3200	0.3075		E_{xx}	142.05	155.00	
		μ_{xz}	0.3370	0.3269		E_{yy}	156.73	172.86	
		μ_{yx}	0.3530	0.3429		E_{zz}	132.78	146.45	
		μ_{yz}	0.0331	0.0831	A^U	1.10	0.79		
		μ_{zx}	0.3150	0.3089	B_H/G_H	1.83	1.85		
		μ_{zy}	0.0280	0.0704	θ_D	533.17	562.77		
	Ca_4GeN_4	B	B_V	89.28	101.26	G	G_V	54.73	60.69
			B_R	88.54	100.37		G_R	51.17	57.43
			B_H	88.91	100.81		G_H	52.95	59.06
		μ	μ_H	0.2515	0.2549	E	E_H	132.54	148.24
μ_{xy}			0.2586	0.2568	E_{xx}		142.34	155.13	
μ_{xz}			0.2832	0.3006	E_{yy}		160.08	176.43	
μ_{yx}			0.2908	0.2921	E_{zz}		137.44	146.44	
μ_{yz}			0.1314	0.1581	A^U	0.35	0.29		
μ_{zx}			0.2735	0.2838	B_H/G_H	1.68	1.70		
μ_{zy}			0.1128	0.1312	θ_D	515.50	540.67		

IV.4.3.4 Anisotropie élastique

Comme le montre le tableau 14, nos valeurs calculés du paramètre de l'anisotropie universel A^U avec GGA et LDA montrent que le matériau Ca_4SiN_4 est caractérisé par une anisotropie élastique plus importante que celle de Ca_4GeN_4 .

L'indice d'anisotropie universel A^U exprime l'anisotropie élastique dans l'état monocristallin. Pour caractériser l'anisotropie élastique dans l'état polycristallin, il est utile de définir une mesure de l'anisotropie élastique en cisaillement A^G et l'anisotropie élastique en compression A^B à l'aide des termes de Voigt et Reuss comme suit [27, 28]:

$$A^G = (G_V - G_R)/(G_V + G_R) \quad \text{IV. 12}$$

$$A^B = (B_V - B_R)/(B_V + B_R) \quad \text{IV. 13}$$

Ces paramètres sont nuls pour les cristaux isotropes, tandis que pour toute déviation par rapport à 0 implique une anisotropie. Les facteurs anisotropes de cisaillement dans la liaison entre les atomes dans des plans différents sont aussi calculés pour présenter le degré d'anisotropie dans la liaison entre des atomes. Les facteurs d'anisotropie du cisaillement pour les plans de cisaillement (100), (010) et (001) sont donnés comme suit [29] :

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \quad \text{IV. 14}$$

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22} + C_{33} - 2C_{23}} \quad \text{IV. 15}$$

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{22} + C_{11} - 2C_{12}} \quad \text{IV. 16}$$

Pour les cristaux isotropes A_1 , A_2 et A_3 doivent être égale à un, tandis que toute valeur inférieure ou supérieure à un représente un degré d'anisotropie élastique. Les valeurs de A^G , A^B , A_1 , A_2 et A_3 calculées avec les méthodes GGA et LDA, pour Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 sont présentées sur le tableau 15.

IV. Résultats et discussions

Tableau 15: L'anisotropie élastique en cisaillement A^G , l'anisotropie élastique en compression A^B et les facteurs d'anisotropies du cisaillement pour les plans (100), (010) et (001) pour Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 , calculées à 0 GPa dans le cadre des approximations GGA et LDA.

		A^B	A^G	A_1	A_2	A_3
Ca₄SiN₄	GGA	0.0151	0.0969	0.402	0.776	1.193
	LDA	0.0105	0.0711	0.467	0.798	1.110
Ca₄GeN₄	GGA	0.0042	0.0336	0.612	0.787	1.069
	LDA	0.0044	0.0276	0.676	0.849	1.074

D'après ce tableau, nous constatons que le degré d'anisotropie varie en fonction de la direction de l'étude ($A_1 \neq A_2 \neq A_3$) donc les deux matériaux Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 sont élastiquement anisotropes, et Ca_4GeN_4 est plus isotrope que Ca_4SiN_4 . Étant donné que A_3 est plus grand que A_1 et A_2 signifie que la contraction est plus facile dans la direction [001], ce qui est en accord avec les résultats mentionnés auparavant.

IV.4.3.5 Température de Debye

Sur le tableau 14 nous donnons les températures de Debye, calculées à partir de nos constantes élastiques à pression nulles avec les deux approximations GGA et LDA pour Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 , en utilisant l'expression IV.8. Nous trouvons des températures de Debye relativement élevées pour les deux matériaux, suggérant une conductivité thermique et une température de fusion relativement élevées.

IV.4.4. Effet de la pression sur les propriétés élastiques des composé Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4

IV.4.4.1 L'effet de la pression sur les constantes élastiques

L'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur les constantes élastiques a été effectué pour Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 utilisant l'approximation GGA jusqu'à 20 GPa. Nos résultats sont illustrés sur les figures IV.43 et IV.44. Il se trouve que les deux matériaux présentent sous pression, un comportement pratiquement identique pour les

treize constantes élastiques. Les figures révèlent une augmentation quasi-linéaire des valeurs de ces différentes constantes avec l'augmentation de la pression exercée. Les taux d'accroissement de C_{ij} sont quantifiés par lissage quadratique des diagrammes $C_{ij}(P)$ dans le tableau 16. Il apparaît à partir de ce tableau que les modules C_{11} , C_{22} et C_{33} suivant les directions [100], [010] et [001] respectivement restent les plus grands et ils sont fortement sensibles au changement de la pression comparé aux autres constantes. Il en résulte que avec l'augmentation de la pression, les résistances en compression sont plus importantes par rapport à la résistance aux cisaillements.

Tableau 16: Coefficients de pression de première ordre α et de deuxième ordre β de C_{ij} , obtenues par lissage quadratique des diagrammes $C_{ij}(P)$, pour Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 .

		Ca₄SiN₄	Ca₄GeN₄
C_{11}	α	6.212	6.134
	β	-0.045	-0.055
C_{22}	α	7.212	6.918
	β	-0.085	-0.080
C_{33}	α	5.629	4.861
	β	-0.084	-0.062
C_{44}	α	2.903	2.724
	β	-0.034	-0.036
C_{55}	α	1.783	1.548
	β	-0.036	-0.026
C_{66}	α	1.514	1.441
	β	-0.021	-0.021
C_{12}	α	3.316	3.229
	β	-0.010	-0.007
C_{13}	α	3.804	3.956
	β	-0.013	-0.020
C_{15}	α	0.636	0.508
	β	0.002	0.008
C_{23}	α	4.885	4.646
	β	-0.038	-0.033
C_{25}	α	0.097	0.156
	β	-0.011	-0.013
C_{35}	α	-0.434	-0.223
	β	0.007	8.14E-06
C_{46}	α	0.498	0.206
	β	-0.012	-0.006

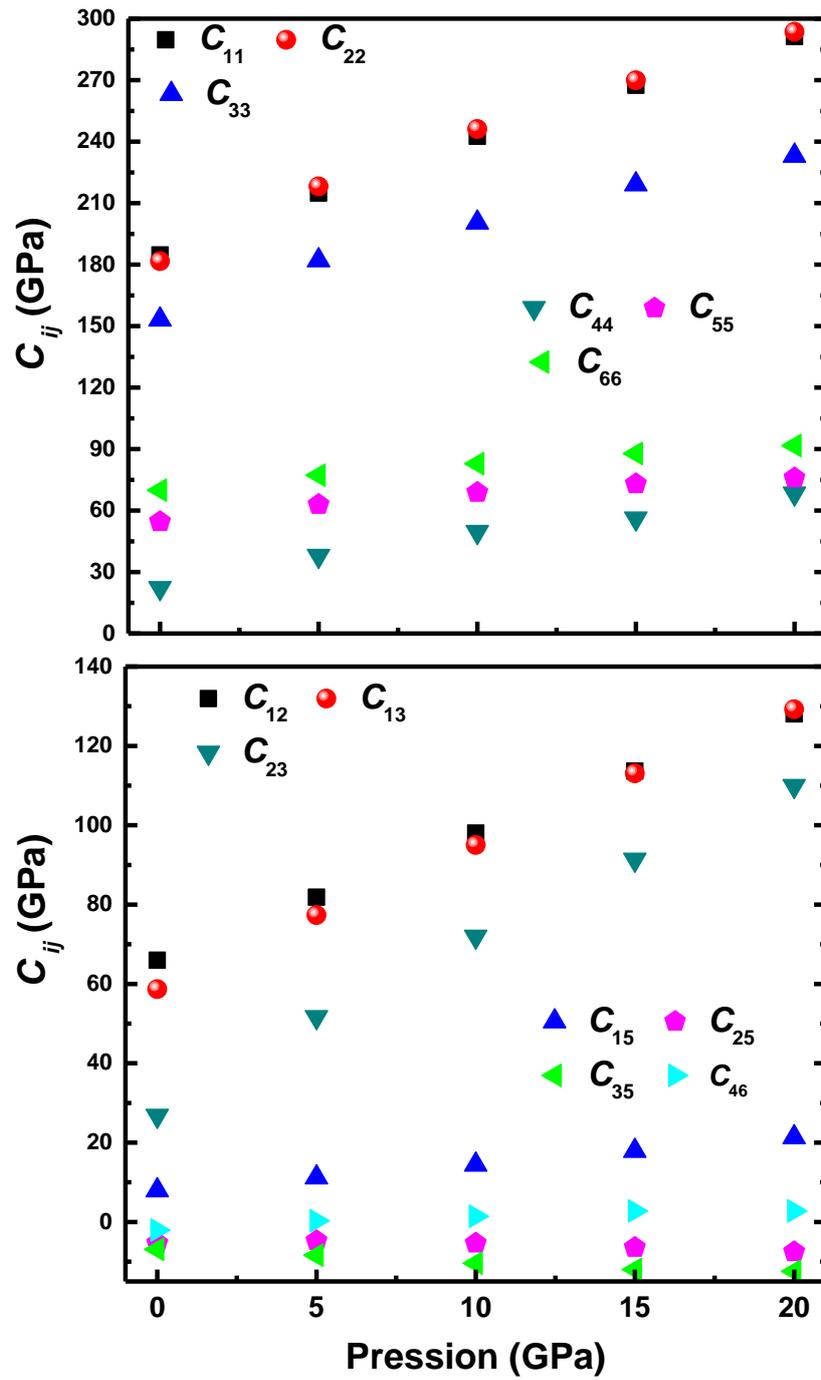


Figure IV.43: Variation des constantes élastiques avec la pression pour Ca_4SiN_4 .

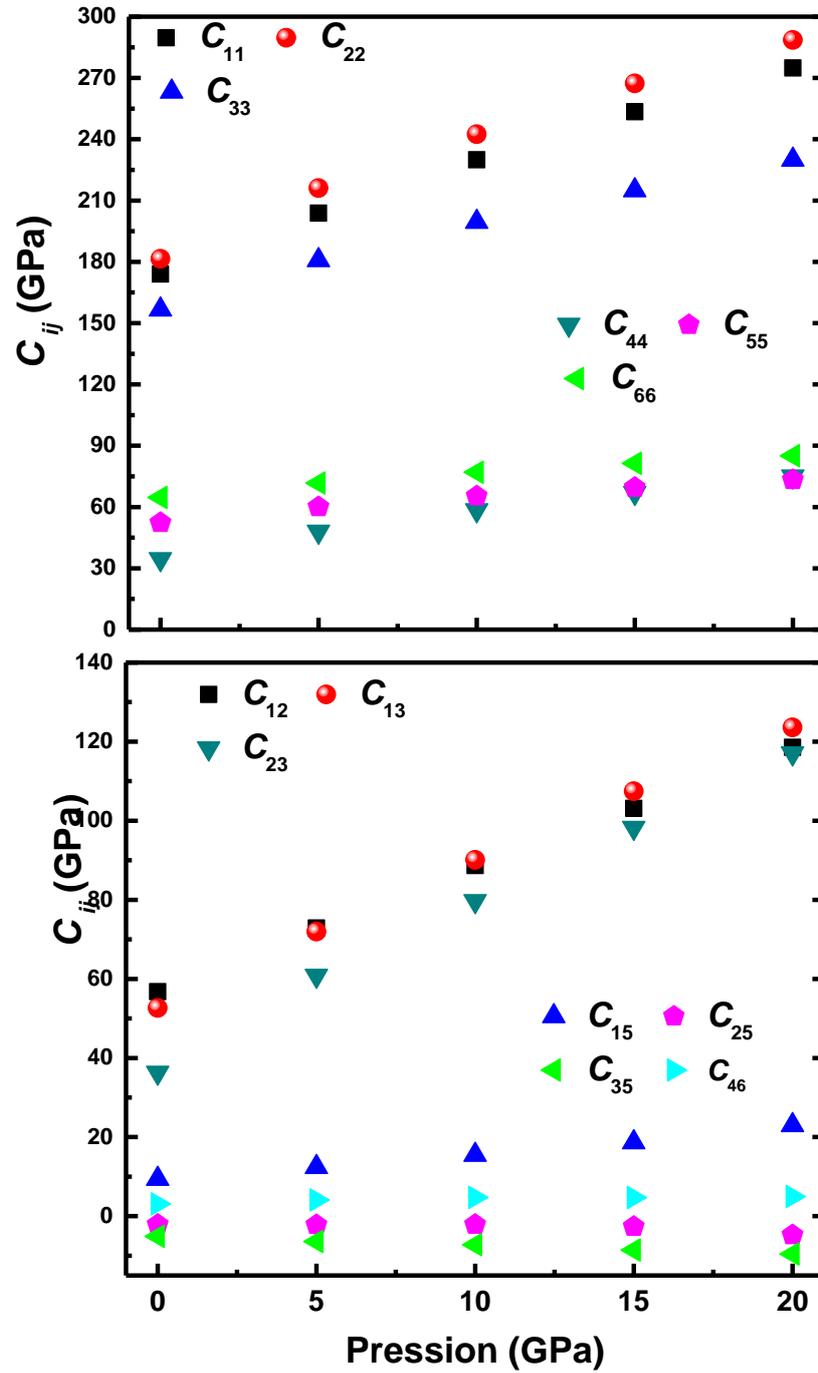


Figure IV.44: Variation des constantes élastiques avec la pression pour Ca_4GeN_4 .

IV.4.4.2 Stabilité mécanique sous pression

Nous avons calculé le déterminant de la matrice IV.6 pour vérifier la stabilité mécanique des composés étudiés sous l'application d'une pression hydrostatique, pour les valeurs de pression 0, 5, 10, 15 et 20 GPa. Nos calculs ont montré que le déterminant est positif pour la gamme de pression considérée et donc les deux matériaux Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 sont mécaniquement stable sous pression.

IV.4.4.3 Effet de la pression sur les modules d'élasticité isotropes

La dépendance de la pression du module de compression B , le module de cisaillement G , le module d'Young E et le rapport de Poisson μ , ainsi que le critère de Pugh sont présentées dans les figures IV.45, IV.46, IV.47 et IV.48 pour les deux matériaux Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 .

Une première comparaison montre que le comportement sous pression des trois modules d'élasticité B , G et E est similaire pour les deux matériaux étudiés. Ces modules sont caractérisés par une augmentation quasi-linéaire plus ou moins rapide avec l'augmentation de la pression appliquée. Il se trouve que le module de Young est le plus sensible à l'accroissement de la pression, alors on peut déduire que l'augmentation de la pression influe largement sur les liaisons chimiques des deux composés. Sous pression, le module de compressibilité B reste plus élevé que le module de cisaillement G . Par conséquent, les matériaux étudiés sont plus résistifs au changement de volume qu'au changement de forme. En outre, le coefficient de Poisson montre également une augmentation quadratique importante avec l'augmentation de la pression.

Le rapport de Pugh B/G augmente quasi linéairement avec la pression dans les deux composés Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 . Par conséquent, Ca_4SiN_4 devient plus en plus ductile avec l'augmentation de la pression et Ca_4GeN_4 qui est fragile à pression nulle devient malléable.

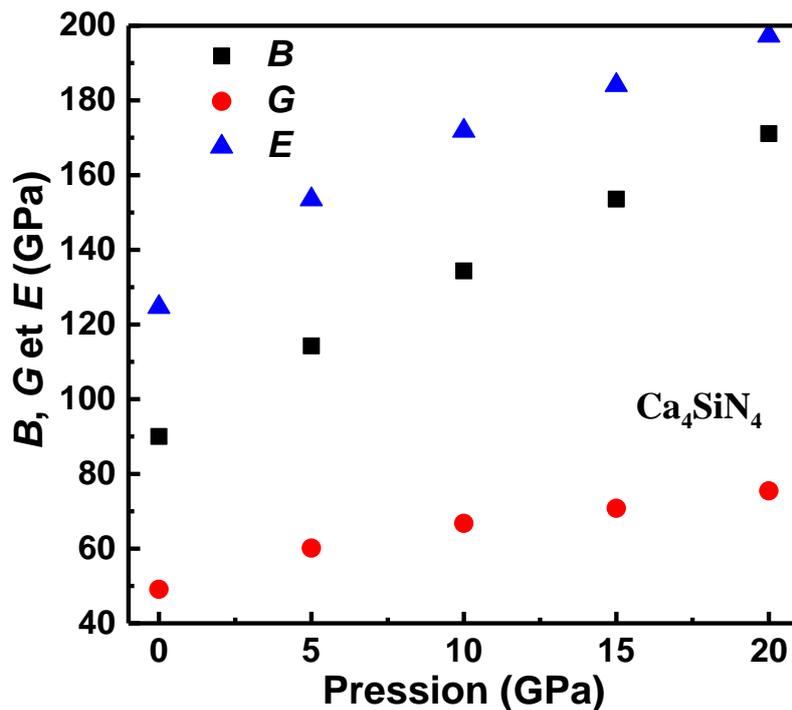


Figure IV.45: Effet de la pression sur le module de compression B , module de cisaillement G et le module de Young E de Ca_4SiN_4 .

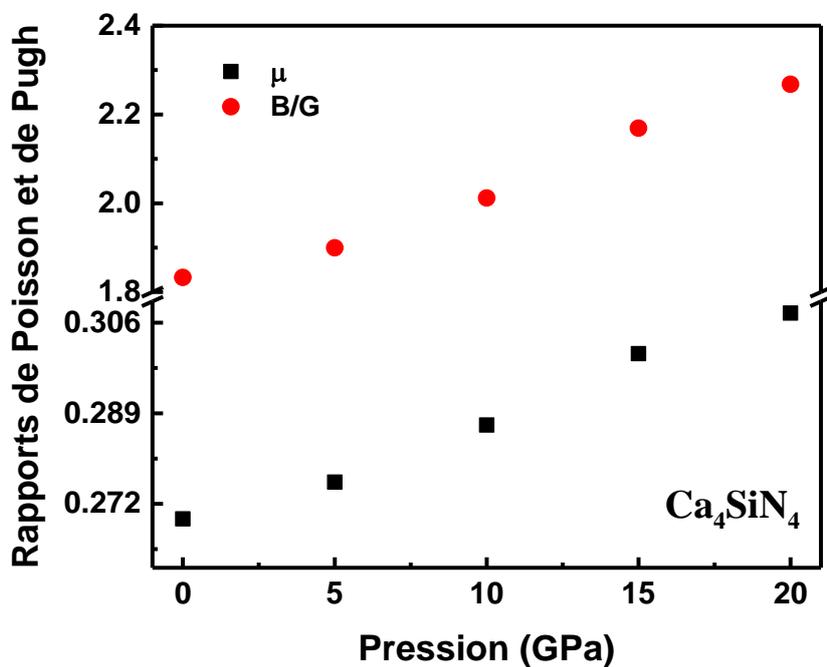


Figure IV.46: Effet de la pression sur les rapports de Poisson et de Pugh de Ca_4SiN_4 .

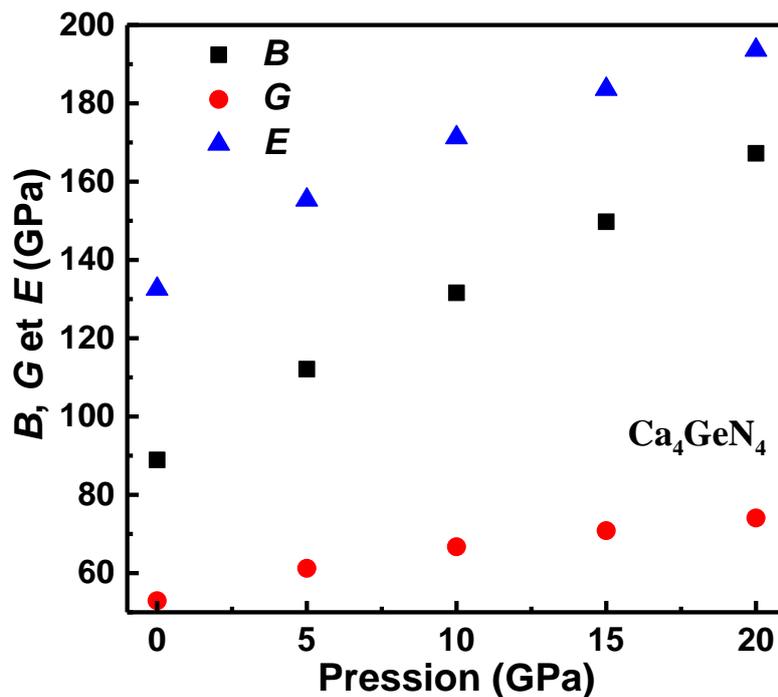


Figure IV.47: Effet de la pression sur le module de compression B , module de cisaillement G et le module de Young E de Ca_4GeN_4 .

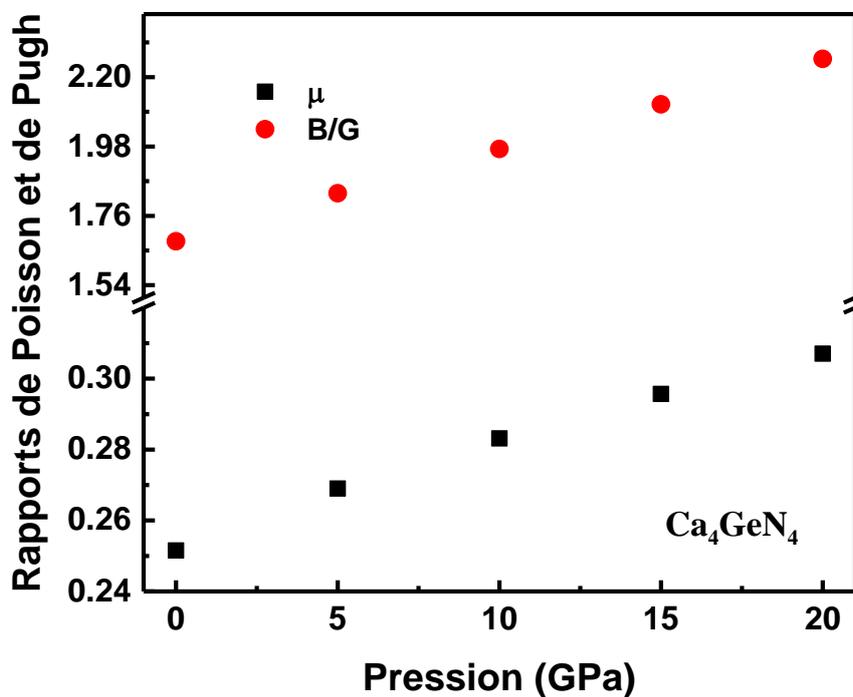


Figure IV.48: Effet de la pression sur les rapports de Poisson et de Pugh de Ca_4GeN_4 .

IV.4.4.4 Evolution de l'anisotropie élastique sous pression

L'anisotropie élastique dans l'état polycristallin a été évalué en fonction de la pression hydrostatique pour les deux matériaux Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 . Sur les figures IV.49 et IV.51 nous avons illustré le comportement des facteurs d'anisotropies du cisaillement A_1 , A_2 et A_3 pour les plans de cisaillement (100), (010) et (001) pour Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 respectivement. Nous constatons un comportement similaire dans les deux matériaux, A_3 diminue et A_1 et A_2 augmentent avec l'augmentation de la pression, rapprochant de la valeur de un à 20 GPa et 15 GPa pour Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 respectivement, pour que les deux matériaux deviennent élastiquement isotropes. Au-dessous de ces pressions, l'anisotropie élastique pour les plans de cisaillement (100), (010) et (001) diminue avec l'augmentation de la pression appliquée.

En outre, les figures IV.50 et IV.52 montrent le comportement des facteurs d'anisotropies en cisaillement A^G et des facteurs d'anisotropies en compression A^B pour Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 respectivement. Nos résultats révèlent une légère anisotropie en compression comparée avec celle en cisaillement pour les deux composés.

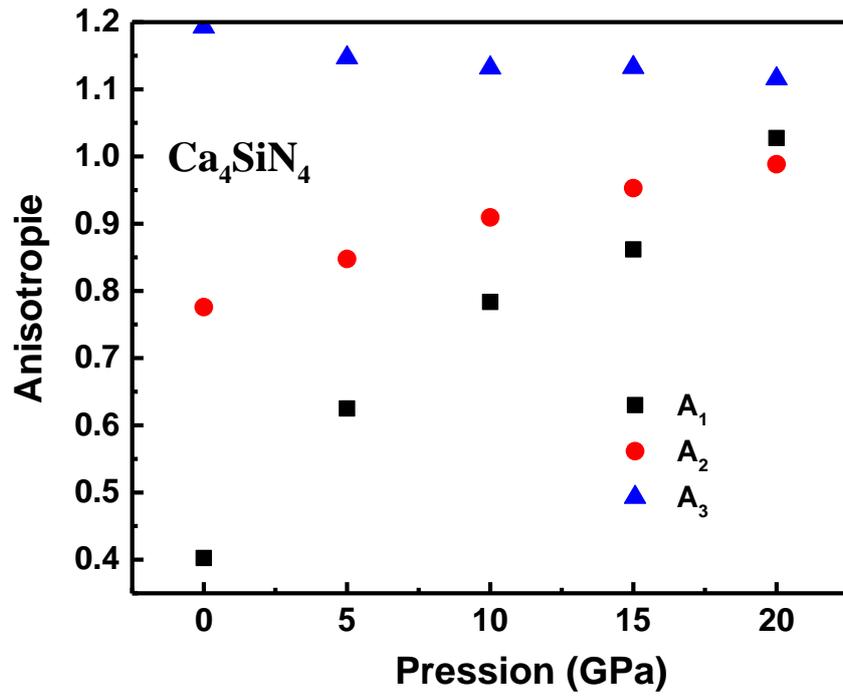


Figure IV.49: Variation des facteurs d'anisotropies de cisaillement de Ca_4SiN_4 en fonction de la pression.

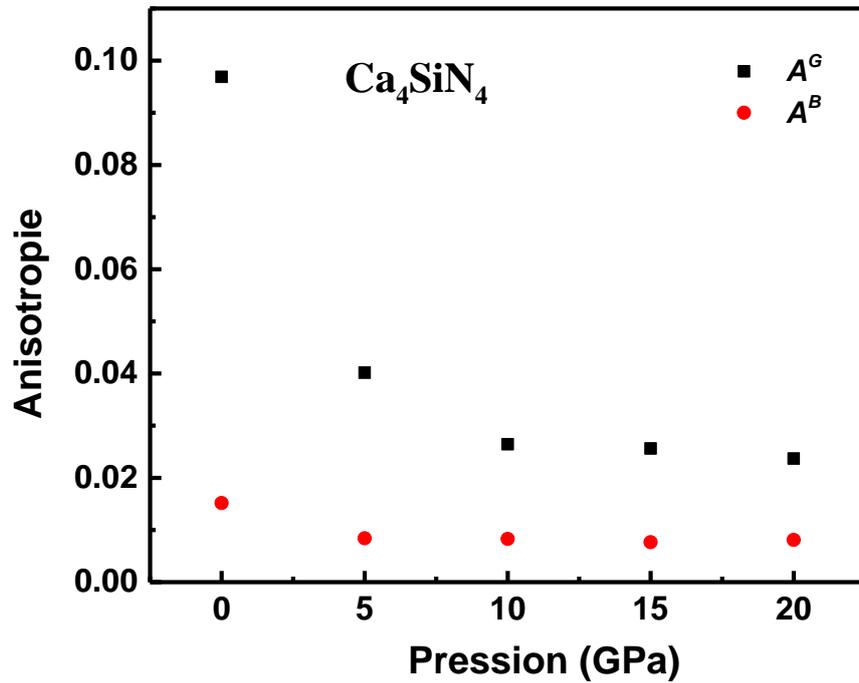


Figure IV.50: Variation des coefficients d'anisotropies en compression A^B et en cisaillement A^G de Ca_4SiN_4 en fonction de la pression.

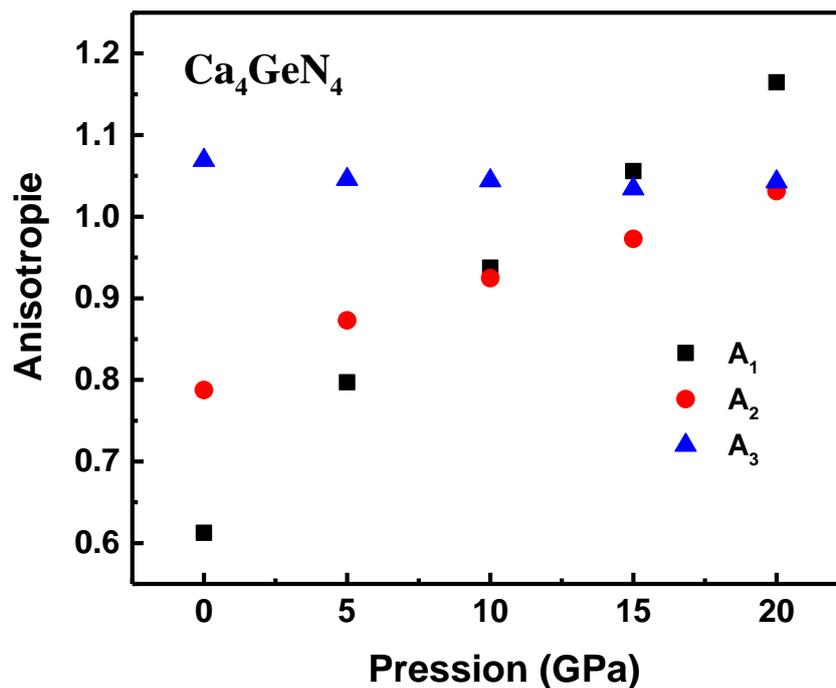


Figure IV.51: Variation des facteurs d'anisotropies de cisaillement de Ca_4GeN_4 en fonction de la pression.

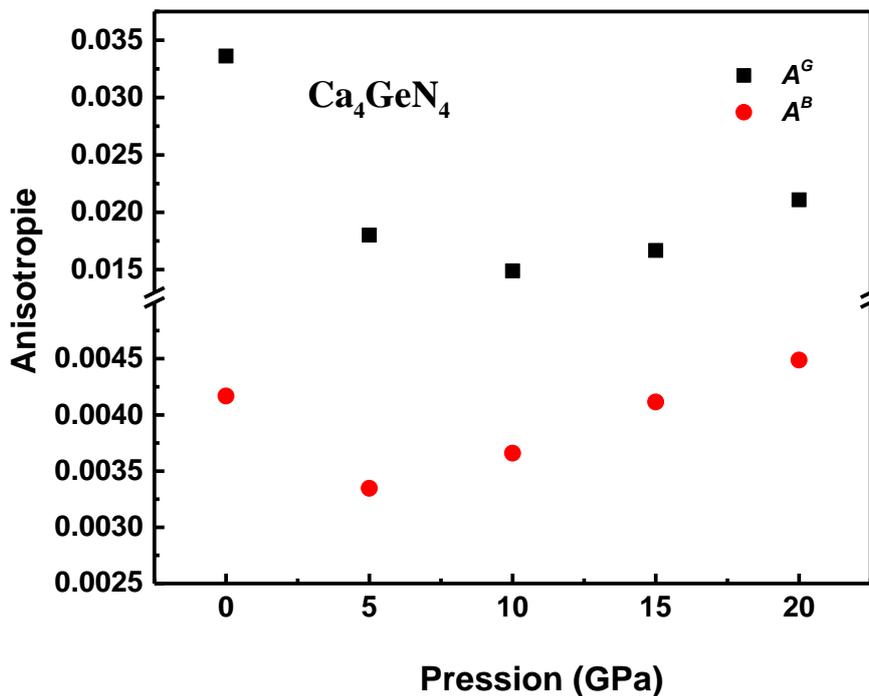


Figure IV.52: Variation des coefficients d'anisotropies en compression A^B et en cisaillement A^G de Ca_4GeN_4 en fonction de la pression.

IV.5. PROPRIETES THERMODYNAMIQUES

L'étude des propriétés thermodynamiques des matériaux est une étape nécessaire afin de connaître leur comportement spécifique lorsqu'ils subissent de fortes contraintes de pression ou de température. Dans cette partie de ce manuscrit nous avons étudié l'effet de la température sur quelques paramètres qui caractérisent les composés Ca_4TiN_4 , Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 tels que : le volume cristallin, le module de compressibilité B , coefficient de dilatation thermique α , capacité calorifique à volume constant C_V , capacité calorifique à pression constante C_P et la température de Debye Θ_D .

IV.5.1. Volume de maille sous température

Les figures IV.53, IV.54 et IV.55 montrent la variation du volume des composés Ca_4TiN_4 , Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 respectivement avec la température à différentes pressions. Comme le montre ces figures, nous constatons qu'à une pression donnée, le volume de la maille augmente quasi-linéairement quand la température augmente. D'autre part, lorsque la pression augmente, le volume de la maille diminue pour une température donnée. En conséquence le taux d'augmentation du volume de maille avec la température diminue en augmentant la pression. Autrement dit : la température provoque l'expansion du matériau et la pression le comprime.

IV.5.2. Effet de la température sur le module de compressibilité

L'évolution du module de compressibilité avec la température et la pression est présentée dans les figures IV.56, IV.57 et IV.58 pour les composés Ca_4TiN_4 , Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 respectivement. Le module de compressibilité est presque constant de 0 jusqu'à 200 K pour les trois composés. Mais quand la température s'élève (à $T > 200\text{K}$), le module de compressibilité diminue, cela est aperçu pour diverses valeurs de pression et s'explique par l'augmentation du volume résultante de l'augmentation de la température. Donc, la compressibilité augmente avec la croissance de la température à une pression donnée et décroît avec la pression à une température donnée. En conclusion, la dureté de ces matériaux décroît avec l'élévation de la température et elle augmente quand il est comprimé.

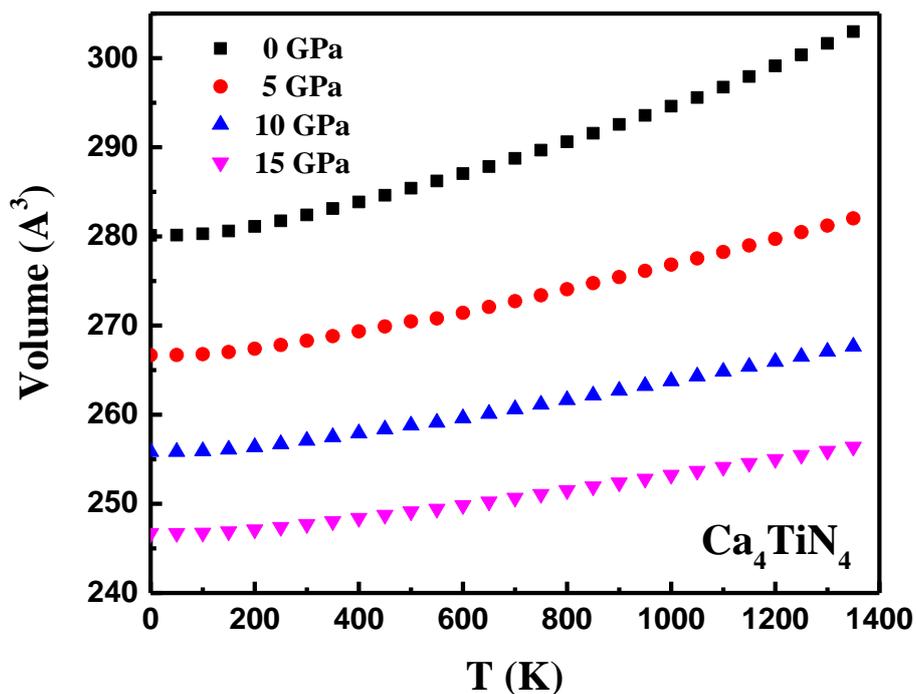


Figure IV.53: Variation du volume de la maille avec la température à différentes pressions pour Ca_4TiN_4 .

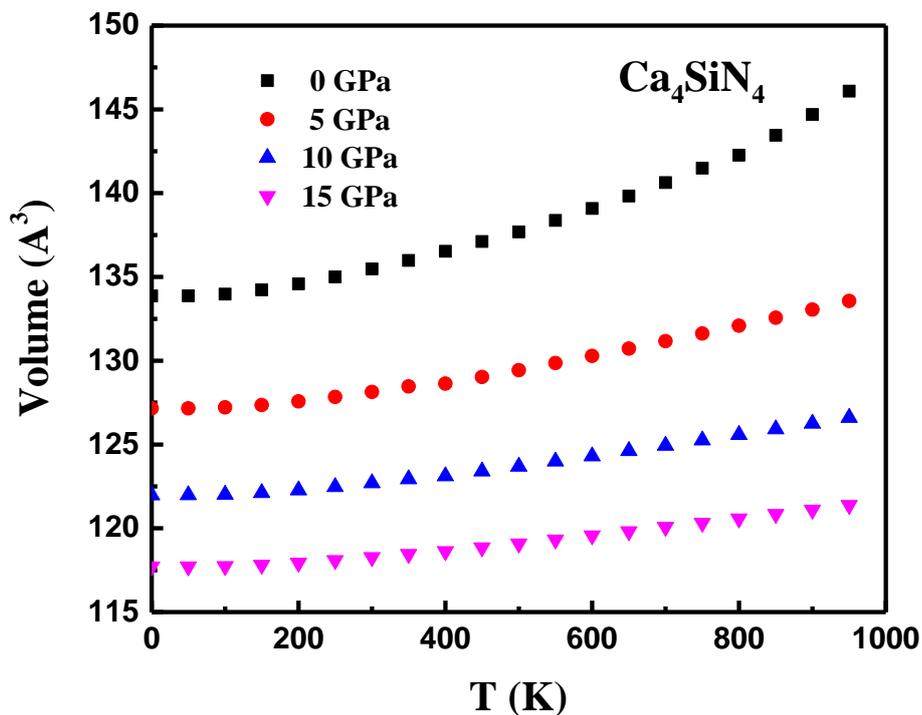


Figure IV.54: Variation du volume de la maille avec la température à différentes pressions pour Ca_4SiN_4 .

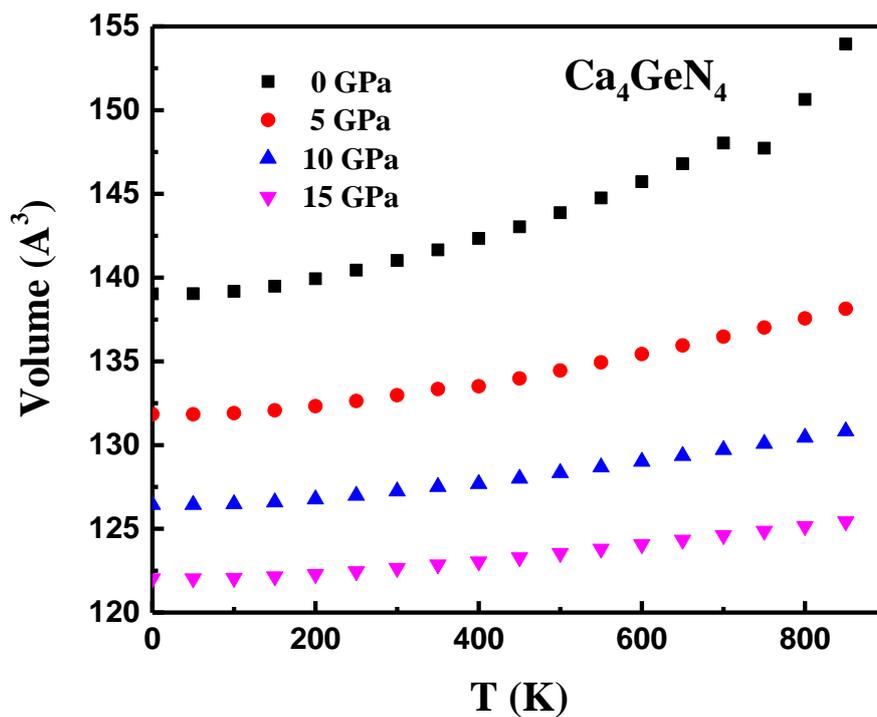


Figure IV.55: Variation du volume de la maille avec la température à différentes pressions pour Ca_4GeN_4 .

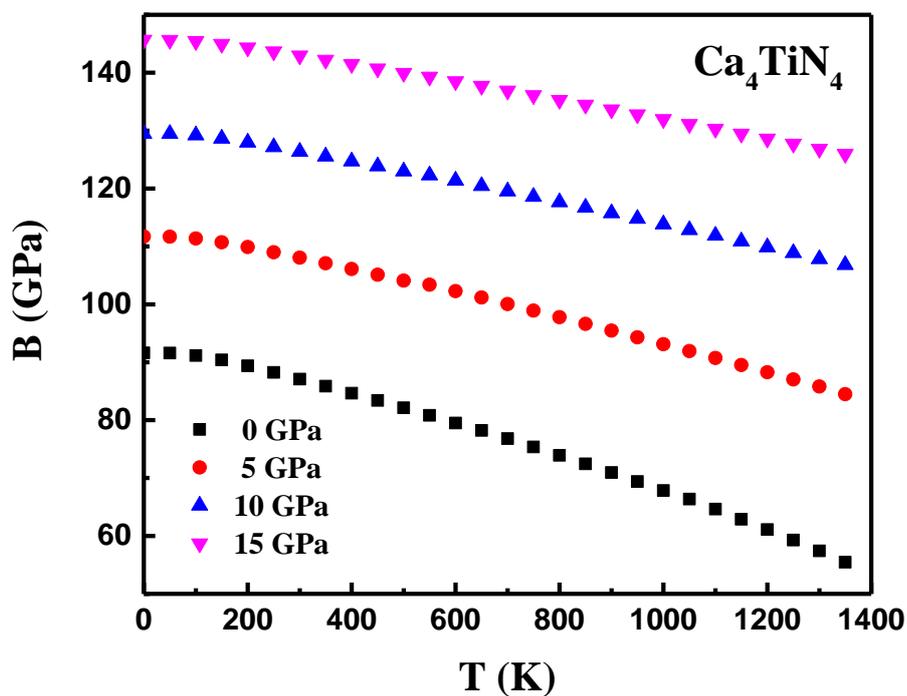


Figure IV.56: Variation du module de compressibilité avec la température à différentes pressions pour Ca_4TiN_4 .

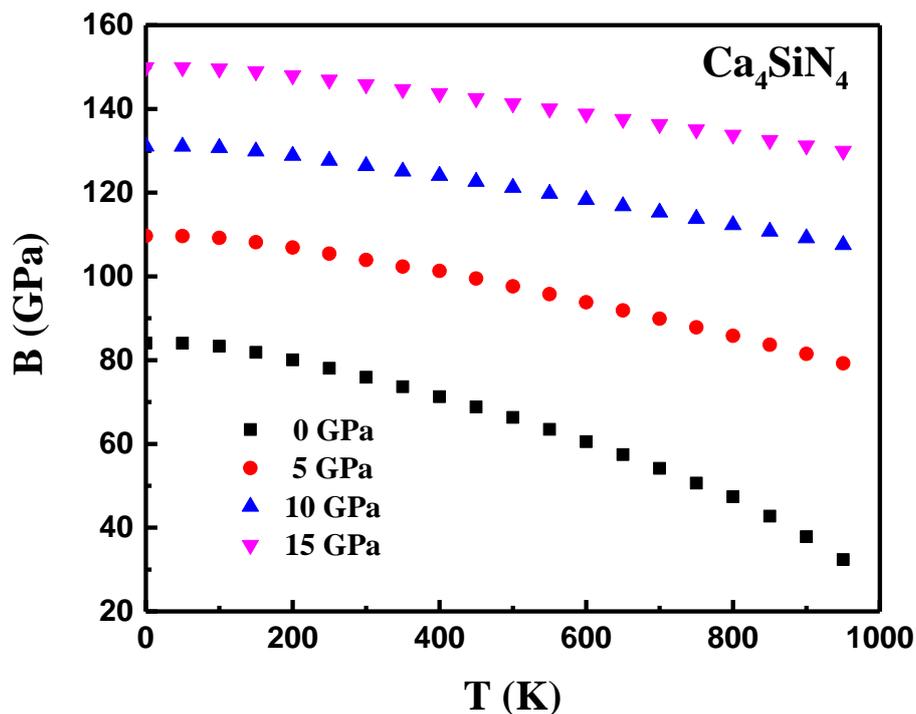


Figure IV.57: Variation du module de compressibilité avec la température à différentes pressions pour Ca_4SiN_4 .

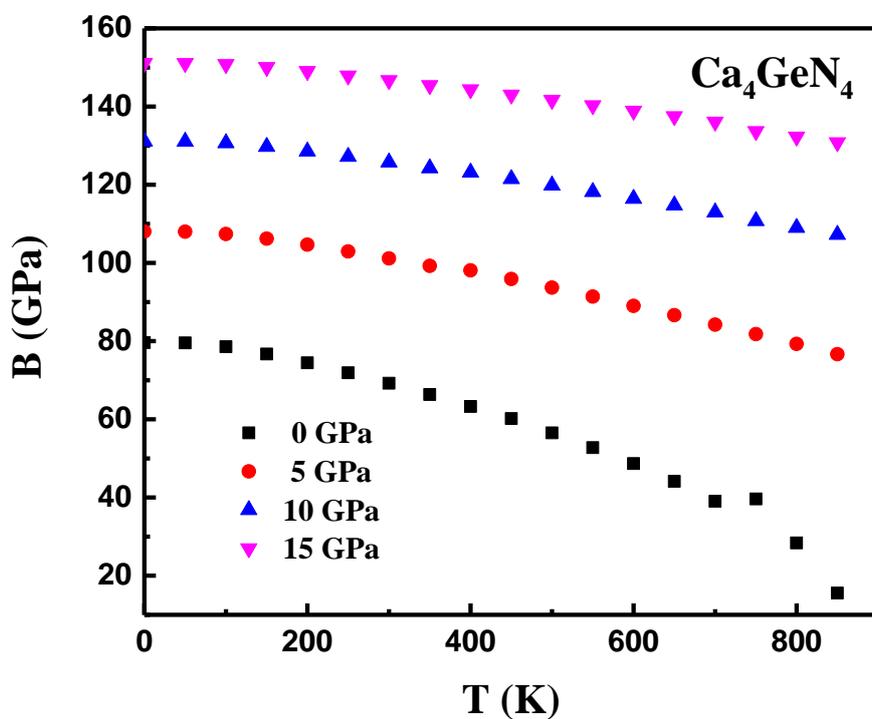


Figure IV.58: Variation du module de compressibilité avec la température à différentes pressions pour Ca_4GeN_4 .

IV.5.3. Coefficient d'expansion thermique sous température

Le coefficient de dilatation thermique α exprime la correspondance entre le volume du matériau et la température qu'il subi, il est lié à la force (la dureté) des liaisons atomiques. La liaison atomique forte a comme conséquence une plus petite dilatation thermique et des points de fusion élevée. La variation du coefficient d'expansion thermique α en fonction de la température pour Ca_4TiN_4 , Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 est schématisée respectivement sur les figures IV.59, IV.60 et IV.61.

Il se trouve qu'à une pression donnée, il y a une augmentation brusque du coefficient de dilatation avec la température dans l'intervalle $0 < T < 300\text{K}$. Aux températures supérieures à 300K , la dilatation thermique s'accroît lentement avec l'élévation de la température et devient presque constante. De ce fait, les hautes températures n'influent pas sur la dilatation thermique. On peut voir aussi que la dilatation thermique est plus sensible à l'augmentation de la température pour $P=0\text{ GPa}$. Quand on fixe la température, la dilatation thermique diminue avec la croissance de la pression.

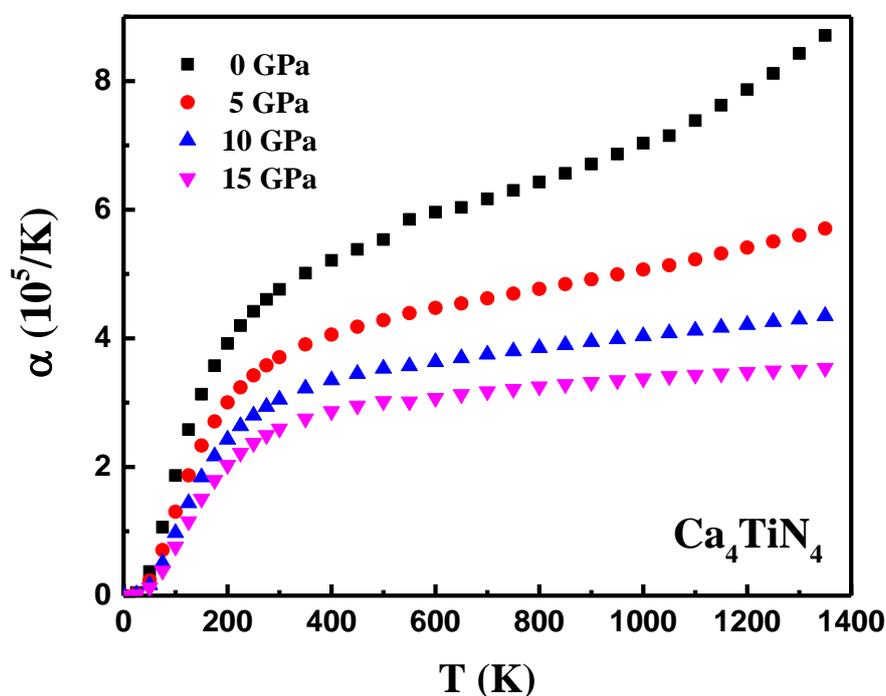


Figure IV.59: Variation du coefficient d'expansion α avec la température à différentes pressions pour Ca_4TiN_4 .

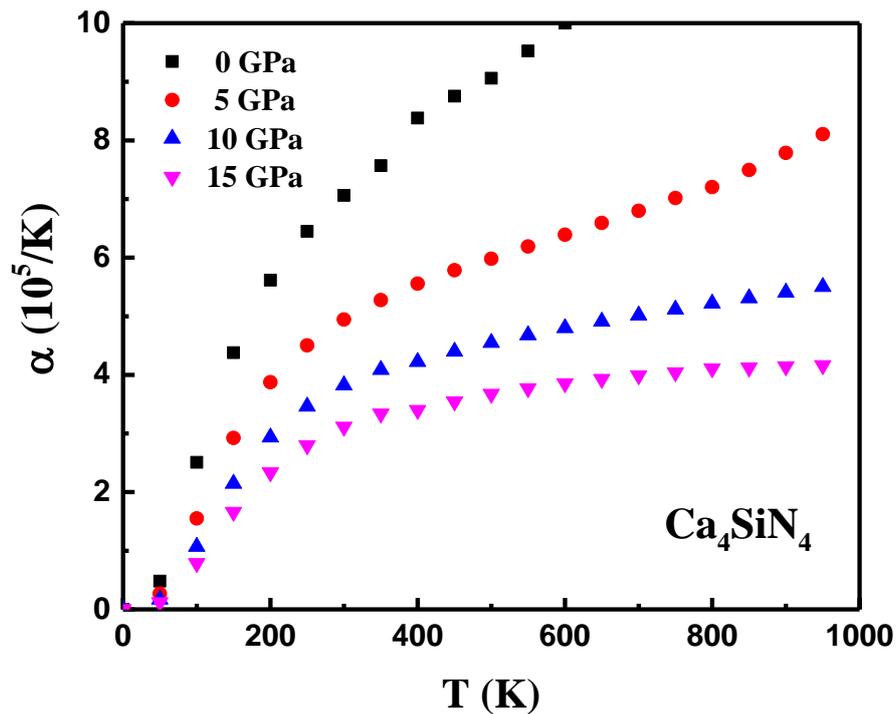


Figure IV.60: Variation du coefficient d'expansion α avec la température à différentes pressions pour Ca_4SiN_4 .

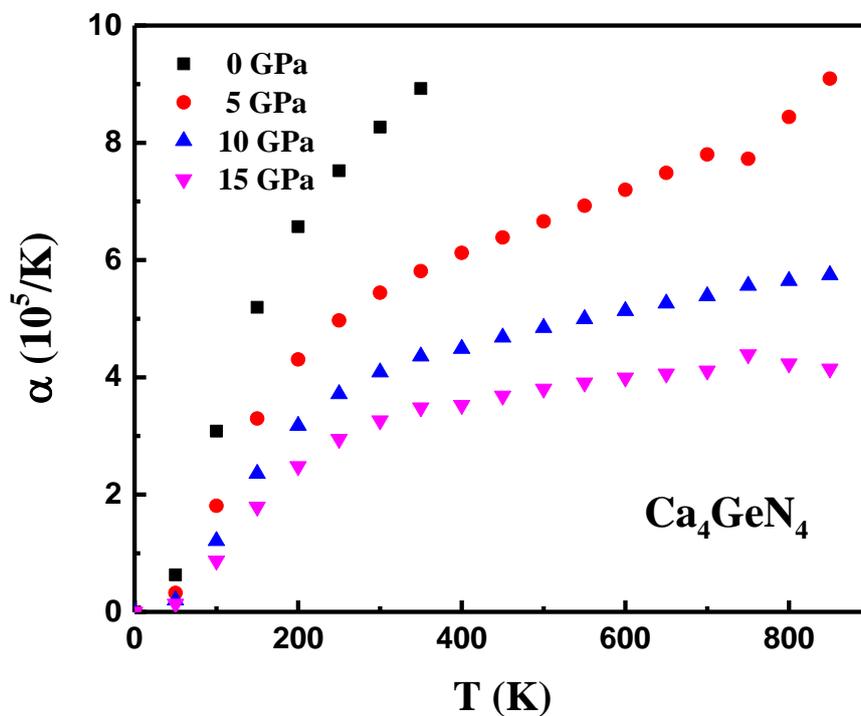


Figure IV.61: Variation du coefficient d'expansion α avec la température à différentes pressions pour Ca_4GeN_4 .

IV.5.4. capacité calorifique

La capacité calorifique des matériaux est l'un des paramètres thermiques les plus importants qui reflète leurs propriétés vibrationnelles. C'est l'énergie qu'il faut apporter à une mole d'un corps pour augmenter sa température d'un *Kelvin*.

IV.5.4.1 La capacité calorifique à volume constant C_V

L'évolution de la capacité calorifique à un volume constant C_V avec la température à différentes pressions pour Ca_4TiN_4 , Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 est illustrée respectivement sur les figures IV.62, IV.63 et IV.64. L'augmentation de la température provoque une croissance rapide de la valeur de la capacité calorifique aux faibles températures (inférieures à 300K), puis elle augmente lentement aux températures élevées en s'approchant de la limite de *Dulong et Petit* ($C_V \approx 3nR$) qui vaut 454.20, 224.25 et 226.97 $\text{J.K}^{-1}.\text{Mol}^{-1}$ pour Ca_4TiN_4 , Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 respectivement, ce comportement est commun à tous les solides à haute température. Nous constatons aussi qu'à une température donnée, la capacité calorifique C_V diminue avec la croissance de la pression appliquée.

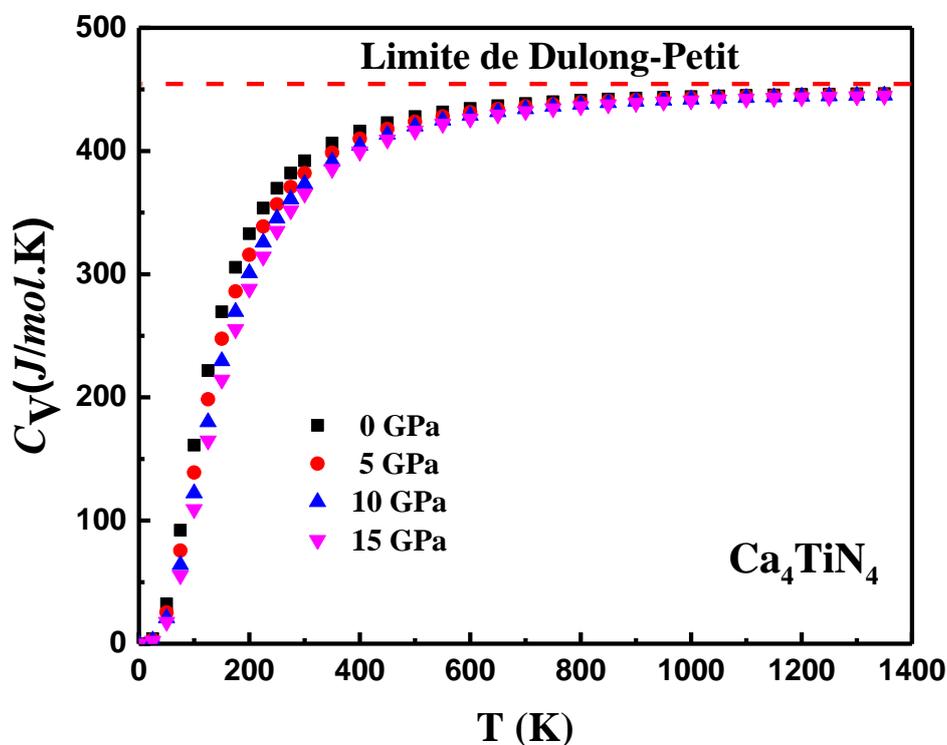


Figure IV.62: Variation de la capacité calorifique C_V avec la température à différentes pressions pour Ca_4TiN_4 .

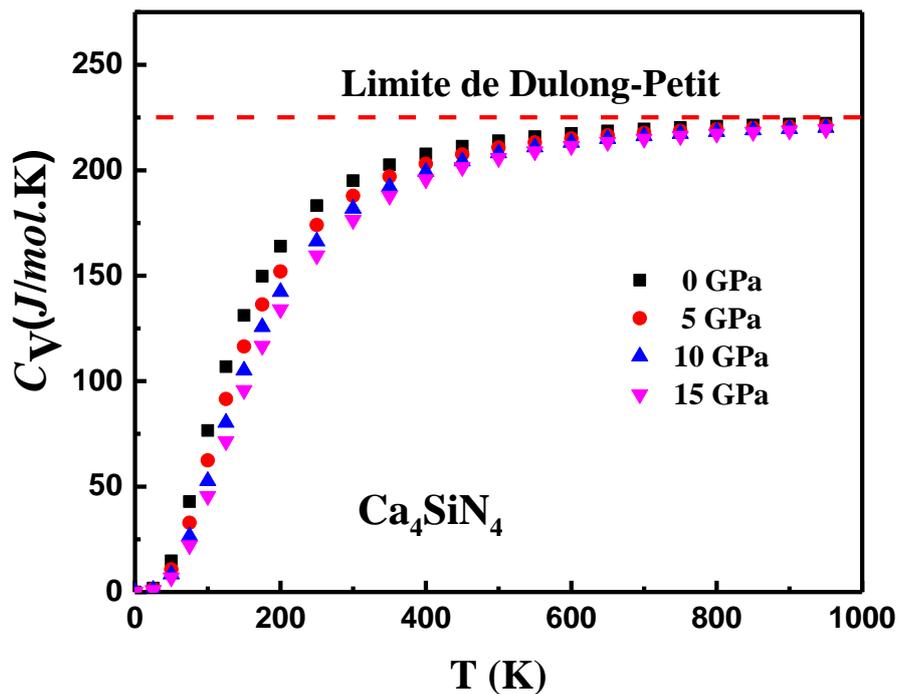


Figure IV.63: Variation de la capacité calorifique C_V avec la température à différentes pressions pour Ca_4SiN_4 .

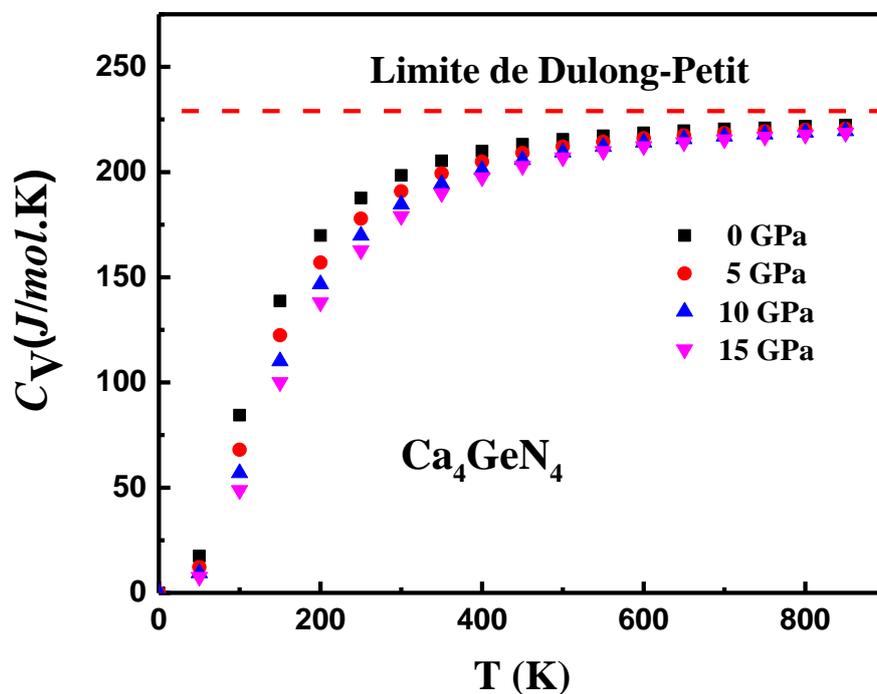


Figure IV.64: Variation de la capacité calorifique C_V avec la température à différentes pressions pour Ca_4GeN_4 .

IV.5.4.2 La capacité calorifique à pression constante C_P

La variation de la capacité calorifique à une pression constante C_P en fonction de la température pour Ca_4TiN_4 , Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 est illustrée respectivement sur les figures IV.65, IV.66 et IV.67. Aux basses températures, C_P présente une variation rapide avec la température comme c'est le cas pour C_V . Tandis que pour les hautes températures, C_P augmente très lentement avec l'augmentation de la température, sauf à la pression $P=0 \text{ GPa}$, nous constatons une augmentation remarquable de C_P aux températures supérieures à 700K. A une température donnée, la capacité calorifique C_P décroît en augmentant la pression.

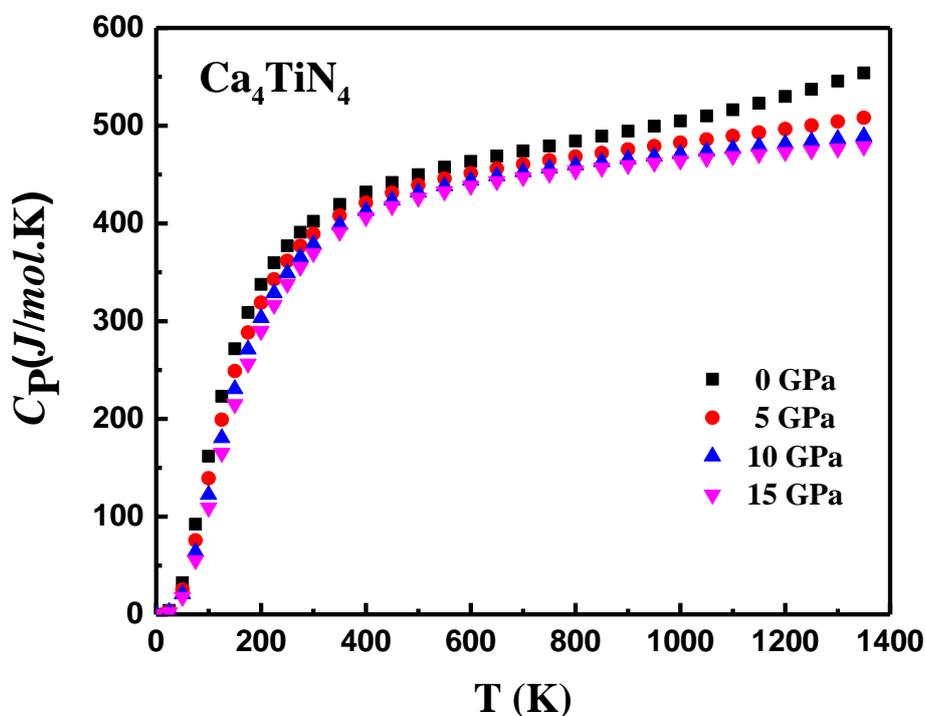


Figure IV.65: Variation de la capacité calorifique C_P avec la température à différentes pressions pour Ca_4TiN_4 .

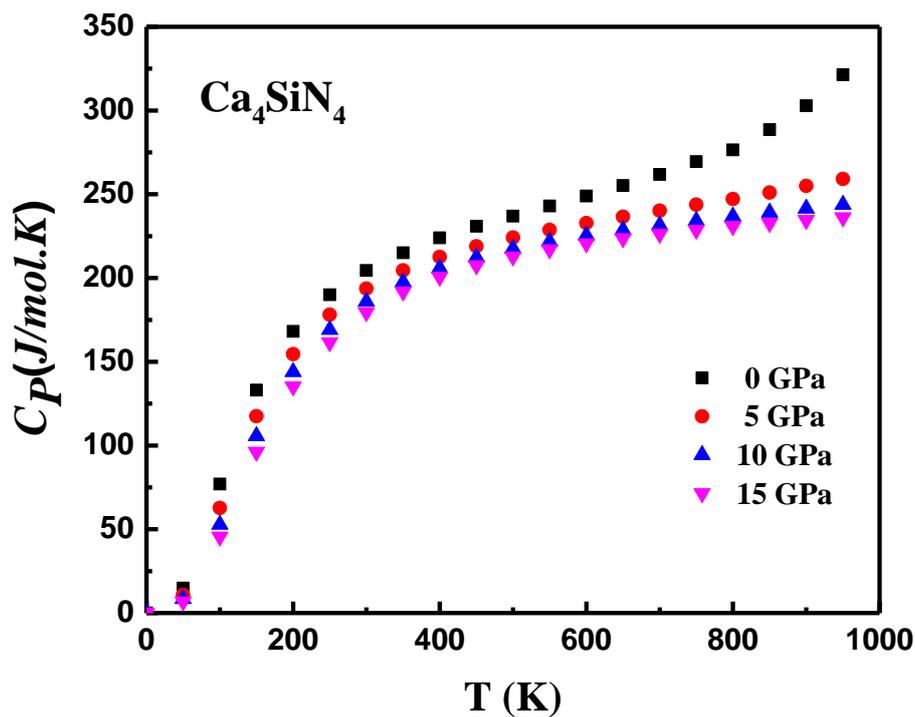


Figure IV.66: Variation de la capacité calorifique C_p avec la température à différentes pressions pour Ca_4SiN_4 .

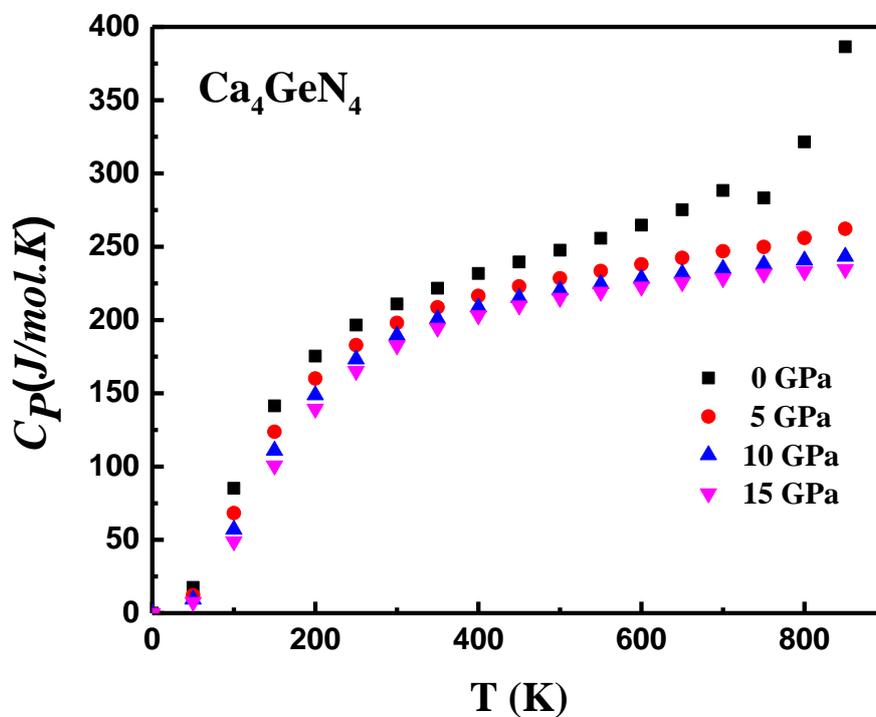


Figure IV.67: Variation de la capacité calorifique C_p avec la température à différentes pressions pour Ca_4GeN_4 .

IV.5.5. Température de Debye

La température de *Debye* est définie comme la température maximale qui peut provoquer une vibration normale des atomes du réseau. Les figures IV.68, IV.69 et IV.70 montrent que pour les différentes valeurs de pression, la température de *Debye* est presque constante de 0 jusqu'à 200K, puis elle diminue presque linéairement avec la température aux températures supérieures à 200K. Nous constatons aussi que lorsqu'on fixe la température, la température de *Debye* augmente avec la pression appliquée. Le comportement de la température de *Debye* envers la température et la pression est similaire à celui du module de compressibilité. Ce résultat est en bon accord avec le fait que la température de *Debye* est proportionnelle au module de compressibilité et qu'un matériau dur exhibe une température de *Debye* élevée. Par conséquent la fréquence de vibration des particules change sous les effets de changement de pression et de température.

Nous remarquons que les valeurs de température de *Debye* trouvées à pression et température nulles sont en bon accord avec les valeurs trouvées à l'aide des constantes élastiques par l'approximation GGA que par l'approximation LDA pour les trois composés considérés dans cette étude.

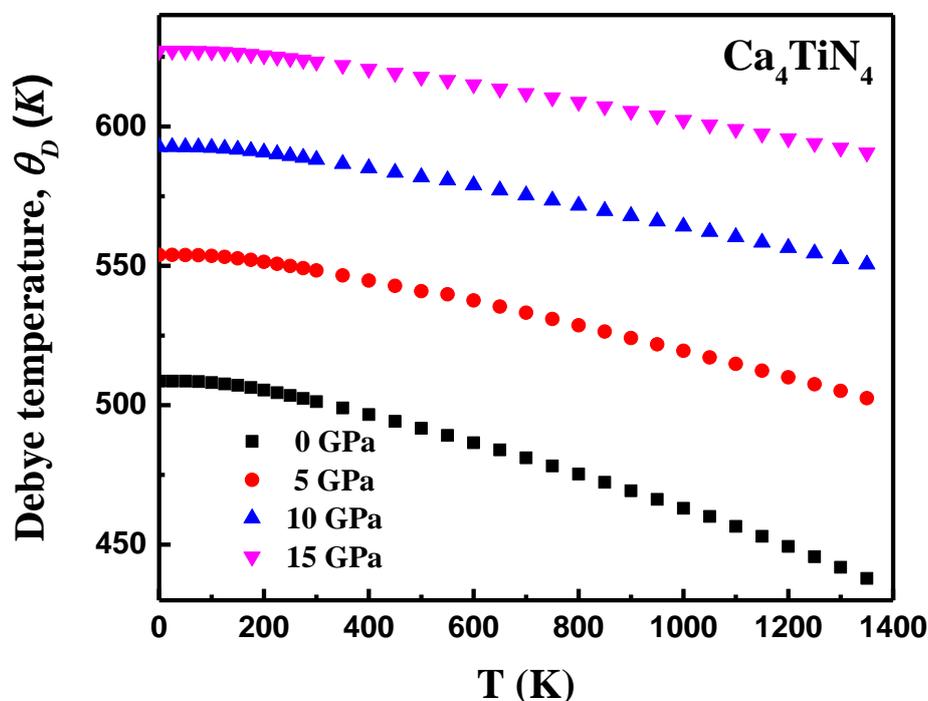


Figure IV.68: Variation de la température de Debye avec la température à différentes pressions pour Ca_4TiN_4 .

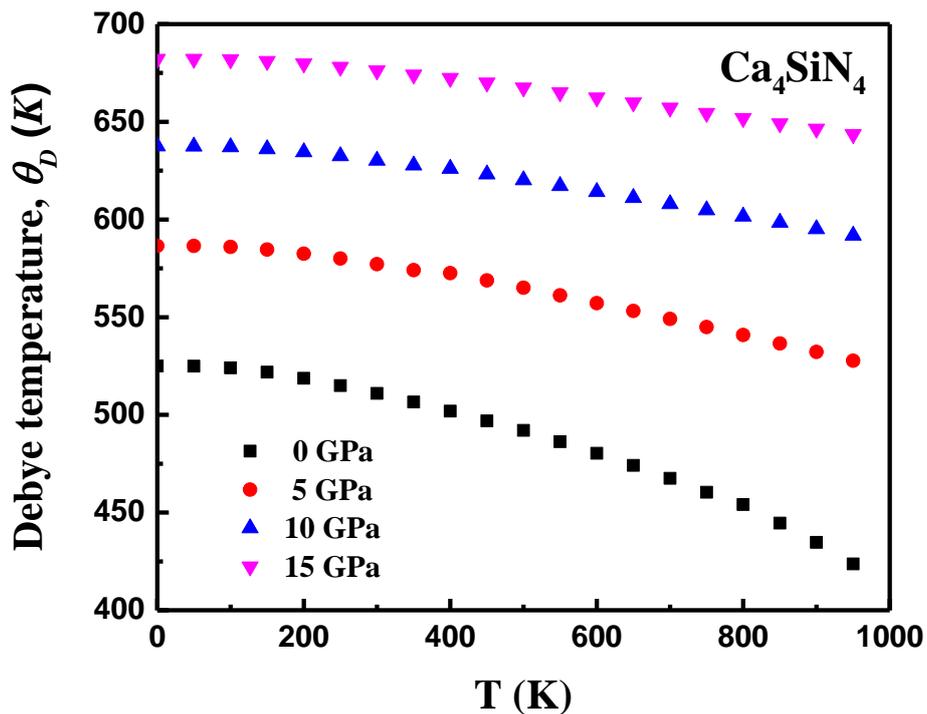


Figure IV.69: Variation de la température de Debye avec la température à différentes pressions pour Ca_4SiN_4 .

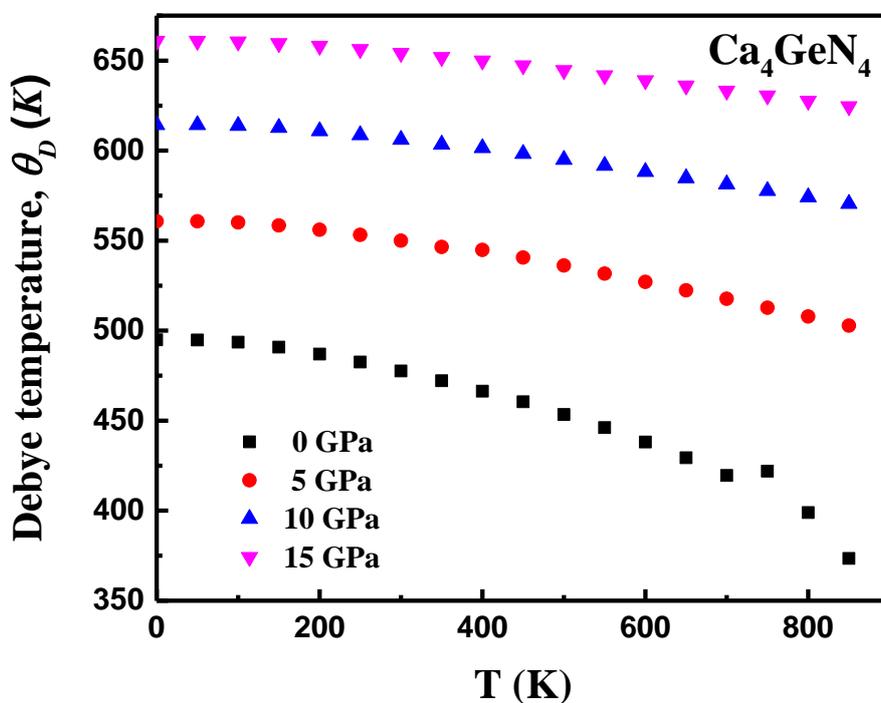


Figure IV.70: Variation de la température de Debye avec la température à différentes pressions pour Ca_4GeN_4 .

Bibliographies

- [1] C. Marín, A.G. Ostrogorsky, *J. Cryst. Growth* 211 (2000) 194.
- [2] N. Bouarissa, *Superlattices Microstruct.* 26 (1999) 279.
- [3] M. Quillec, "Materials for Optoelectronics", Kluwer Academic Pub., Boston, 1996.
- [4] J.L. Hunting, M.M. Szymanski, P.E. Johnson, C.B. Kellar and F.J. DiSalvo, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 31.
- [5] F. Birch, *J. Geophys. Res. B* 83 (1978) 1257.
- [6] H. Yamane and H. Morito, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 5559.
- [7] S.J. Clarke and F.J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 2631
- [8] M.D. Segall, R. Shah, C.J.Pickard, and M.C. Payne, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 16317.
- [9] J. He, E. Wu, H. Wang, R. Liu, Y. Tian, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 015504.
- [10] Haiying He, Roberto Orlando, Miguel A. Blanco, and Ravindra Pandey, *PHYSICAL REVIEW B* **74**, 195123 (2006)
- [11] E. Dieulesaint, D. Royer. *Ondes élastiques dans les solides. Application au traitement du signal.* Ed. Masson, Paris 6, 1974, 407.
- [12] J.F. Nye, *Properties of Crystals*, Oxford University Press, New York, 1985
- [13] M. Born, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 36 (1940) 160.
- [14] M. Born et K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [15] A.R. Oganov, J.P. Brodholt, G.D. Price, *Ab initio theory of thermoelasticity and phase transitions in minerals*, in: C.M. Gramaccioli (Ed.), *Energy Modelling in Minerals*, EMU Notes in Mineralogy, vol. 4, 2002, pp. 83–170 (Chapter 5).
- [16] G. Grimvall, *Thermophysical Properties of Materials*, North-Holland, Amsterdam, 1999
- [17] C. Zener, *Elasticity and Anelasticity of Metals*, University of Chicago Press, Chicago, 1948.
- [18] Voigt W. *Lehrburch der Kristallphysik.* Leipzig: Teubner; 1928.
- [19] Reuss A, *Angew Z. Math. Mech.* 9 (1929) 49.
- [20] Hill R. *Proc. Phys. Soc. A* 65 (1952) 349.
- [21] Hill R. *J. Mech. Phys. Solids* 11 (1963) 357.

- [22] Hill R. Proc. Phys. Soc. London 65 (1952) 396.
- [23] S.F. Pugh, Phil. Mag. 45 (1954) 823.
- [24] Shivakumar I. Ranganathan and Martin Ostoja-Starzewski, Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 055504.
- [25] O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids, 24 (1963) 909.
- [26] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and Their Measurements, McGraw-Hill, New York, 1973
- [27] D.H. Chung, W.R. Buessem, J. Appl. Phys. 38 (1967) 2010.
- [28] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 055504
- [29] D. Connetable, O. Thomas, Phys. Rev. B 79 (2009) 094101..

Conclusion générale

Conclusion générale

« *One never notices what has been done ; one can only see what remains to be done.* »

Marie Curie

Au cours de cette thèse, nous avons présenté une étude par voie *ab initio* basée sur la DFT et la méthode des pseudopotentiels à ondes planes des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés Ca_4XN_4 ($\text{X} \equiv \text{Ti}, \text{Si} \text{ et } \text{Ge}$) sous l'effet de la pression hydrostatique ainsi que leurs propriétés thermodynamiques sous l'influence de la pression et de la température. Les principaux résultats extraits de cette étude peuvent être résumés dans les points qui suivent :

- (i) Ca_4TiN_4 se cristallise dans la phase triclinique (groupe d'espace $P\bar{1}$, numéro 2) tandis que Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 se cristallisent dans la structure monoclinique (groupe d'espace $P_{2_1/c}$, numéro 14). Les valeurs calculées pour les paramètres de maille en utilisant les deux méthodes GGA et LDA s'accordent parfaitement avec les données expérimentales, et il se trouve que la GGA donne des paramètres de réseau très proches de ceux de l'expérience comparé à la LDA ;
- (ii) L'effet de la pression sur les paramètres structuraux montre que la direction [001] est plus compressible que les directions [100] et [010] dans les trois composés.
- (iii) Les calculs effectués sur la structure électronique, à travers la structure de bandes électroniques et les densités d'états électroniques totales (TDOSs) et partielles (PDOSs), ont montré que les trois composés se caractérisent par une large bande interdite et donc se comportent comme des isolants.

- (iv) Nous avons trouvé que Ca_4TiN_4 est caractérisé par un gap large indirect (Z- Γ) de l'ordre de 1.625 eV, tandis que Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 sont caractérisés par une large band interdite, dont le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point G formant un gap direct (G-G) de l'ordre de 1.501 eV et 1.462 eV pour Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 respectivement. Il est à noter que le gap réel pour les trois composés doit être supérieure à 2 eV, puisque la DFT sous-estime de gap électronique.
- (v) En se basent 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 trois composés peuvent être décrites par une mixture de liaisons covalente-ionique.
- (vi) Nous avons calculé les constantes élastiques de Ca_4TiN_4 , Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 en phase mono et polycristallin. Nos calculs ont montré que les trois systèmes sont caractérisés par une légère anisotropie élastique en cisaillement ; les trois composés sont plus résistif à la compression uniaxiale comparée au cisaillement. Les valeurs des constantes élastiques monocristallines, calculées à 0 GPa, obéissent aux conditions de stabilité mécaniques de Born, ce qui nous a permis de déduire la stabilité mécaniques des trois systèmes. Il se trouve que les trois matériaux sont élastiquement anisotropes
- (vii) D'après le critère de Pugh, nous avons trouvé que Ca_4TiN_4 et Ca_4SiN_4 sont des matériaux ductiles à l'équilibre et sous l'effet de la pression, par contre Ca_4GeN_4 se trouve fragile et devenu ductile avec l'augmentation de la pression.
- (viii) Pour les propriétés optiques, nos calculs sont des prédictions utiles des variations de la fonction diélectrique ($\epsilon_2(\omega)$ et de $\epsilon_1(\omega)$), de la réflectivité $R(\omega)$, de l'absorption $\alpha(\omega)$ et de la réfraction $n(\omega)$, les trois composés Ca_4TiN_4 , Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 trouvent leurs applications dans le domaine optoélectronique.
- (ix) En employant le modèle quasi-harmonique de Debye, nous avons exploré les propriétés thermodynamiques de Ca_4TiN_4 , Ca_4SiN_4 et Ca_4GeN_4 sous l'effet de la température et de la pression entre 0 et 15 GPa. Les résultats de nos calculs

Conclusion générale

ont montré un comportement similaire pour l'ensemble des trois composés étudiés. Il a été trouvé que le volume moléculaire augmente considérablement avec la température.

- (x) A basse température, le coefficient d'expansion thermique α , la capacité calorifique à pression constante C_P et la capacité calorifique à volume constant C_V se comportent de la même manière sous l'effet de la température ; α , C_P et C_V augmentent avec l'augmentation de la température. A haute température, C_V converge graduellement vers la limite de Dulong-Petit.
- (xi) La température de Debye est constante à basse température ($T < 200$ K) et elle décroît linéairement avec la température pour $T > 200$ K. Le même comportement est enregistré pour le module de compressibilité ; B est constant à basse température et décroît linéairement avec la température quand $T > 200$ K.
- (xii) Il a été montré que l'augmentation de la pression influe considérablement sur le taux de variation des différents paramètres (V , B , α , C_P , C_V et θ_D) avec la température.

Nous souhaitons avoir réussi de donner une idée globale sur les différentes propriétés des trois composés ternaires à base d'azote Ca_4XN_4 ($\text{X} \equiv \text{Ti, Si et Ge}$). En raison de l'absence de données expérimentales et de calculs théoriques concernant ces composés, ce travail sera une contribution que nous espérons importante dans la littérature et un premier pas pour l'étude d'autres propriétés que nous avons pas traité.

ANNEXE

Travaux scientifiques



High pressure induced structural, elastic and electronic properties of Calcium Chalcogenides CaX (X = S, Se and Te) via first-principles calculations

S. Boucenna^{a,*}, Y. Medkour^b, L. Louail^a, M. Boucenna^d, A. Hachemi^{c,*}, A. Roumili^b

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

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

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

^d Department of Physics, University of M'sila, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 April 2012

Received in revised form 2 November 2012

Accepted 3 November 2012

Available online 8 December 2012

Keywords:

II–VI Semiconductor

Ab initio calculation

High pressure

Phase transition

Elastic properties

Electronic properties

ABSTRACT

We present an ab initio study of the structural, elastic and electronic properties of CaX (X = S, Se and Te) 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, our results for the pressure phase transition, elastic stiffness and band structures are in good agreement with the available experimental and theoretical results. We also presented the pressure dependence for all parameters. The generalized stability criteria show that CaSe and CaTe to be mechanically stable at pressures up to the transition pressure. The electronic band structure calculations suggest that these compounds are semiconductors at 0 GPa, in agreement with literature data. We discuss the pressure effect on the band gaps and the metallization phenomena. We investigated the bonding character of CaX in terms of electronic charge density and found out that the strong charge localization around the anion side.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

II–VI semiconductor compounds are made from group II and VI elements of the Periodic Table. Owing to their direct rather large gap, they are technologically important materials. They are used as host material for various applications ranging from photo and electroluminescent thin films to magneto-optical devices. Particularly in devices that are operating at high power level and high temperature because of the need for optical materials active in the blue–green range [1–4]. Among these compounds, the Calcium Chalcogenides (CaS, CaSe and CaTe) have attracted special attention in recent years from both experimental [3,5–11] and theoretical [12–40] researchers. Theoretical calculations have been extensively used to carry out the structural [12–27,35–39], elastic [16,20,31,33,35–37], electronic [28–32,34,37] and optical properties of CaX [40]. However few experimental works studied the structural properties of these materials [3,5–11].

The aim of this work is to contribute in the study of the structural, elastic and electronic properties for the Calcium Chalcogenides. In this paper we present a theoretical study of the structural phase transition and the elastic properties, the bands structure and the different electronic behaviors of CaS, CaSe and

CaTe compounds and also we contribute to understand the bonding character of this family of compounds in term of their charge density. We notice that there is no available experimental study dealing with the elastic properties. The electronic properties for these compounds are not really studied at high pressure in the literature.

2. Computational method

The first-principles calculations are performed by utilizing pseudo-potential plane-waves (PP-PWs) approach based on density functional theory (DFT) for the calculation of the Kohn–Sham equations [41,42] as implemented in CASTEP code (Cambridge Serial Total Energy Package) [43]. The major advantages of this approach are: the ease of computing forces and stresses; good convergence control with respect to all computational parameters employed; favorable scaling with number of atoms in the system and the ability to make easier calculations by neglecting core electrons.

We have used the norm-conserving pseudopotential with the generalized gradient approximation (GGA) of the Perdew–Wang (PW91) [44]. To achieve a good convergence with respect to reliable results, the energy cutoff is fixed at 550 eV for all calculations, the special points sampling integrations over the Brillouin zone was employed by using the Monkhorst–Pack method [45] with $8 \times 8 \times 8$ points for CaS and $7 \times 7 \times 7$ points for CaSe and CaTe.

* Corresponding authors. Tel.: +213 36 72 40 72.

E-mail addresses: sarah.boucenna@gmail.com (S. Boucenna), akhachemi@yahoo.fr (A. Hachemi).

3. Results and discussion

3.1. Phase transition from B1 to B2 phase

At 0 GPa, the Calcium Chalcogenides crystallize in the NaCl-type structure, with $Fm\bar{3}m$ as a space group and it undergoes a first-order transition, from the sixfold coordinated rocksalt (B1) structure to the eightfold coordinated Cesium chloride (B2) structure under compression.

The structural phase stability is determined by calculation of Gibbs free energy (G) for the possible phases, which is given by

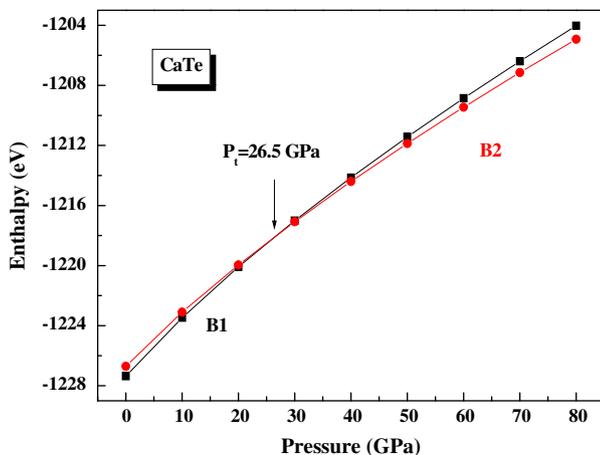
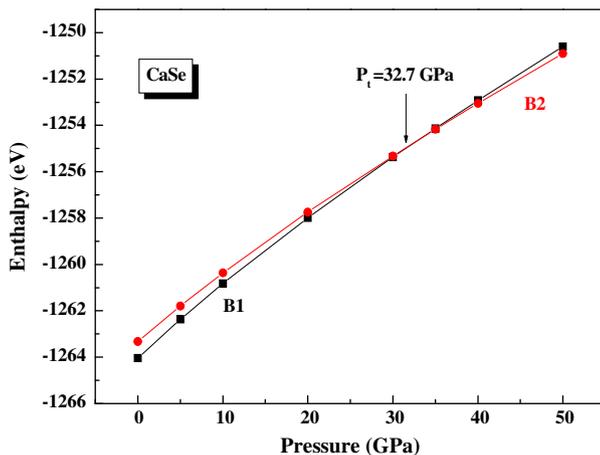
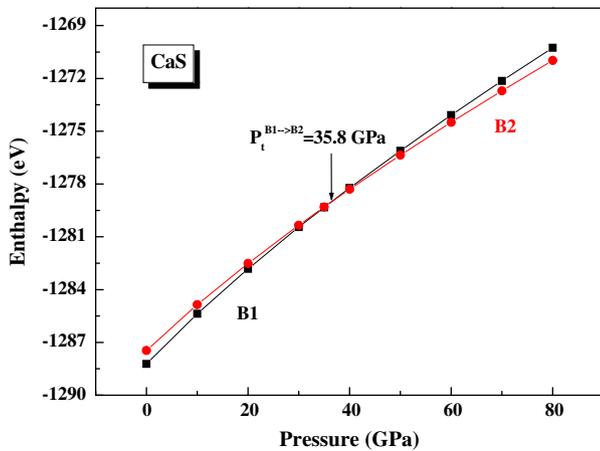


Fig. 1. Variation of the enthalpy as a function of hydrostatic pressure for CaS, CaSe and CaTe compounds.

$G = E_{\text{tot}} + PV + TS$. Since the theoretical calculations are performed at $T = 0$ K, Gibbs free energy becomes equal to the enthalpy, $H = E_{\text{tot}} + PV$.

The difference of enthalpy between the B1 and B2 phase versus pressure curves for CaS, CaSe and CaTe are displayed in Fig. 1. The lattice parameters for CaS, CaSe and CaTe are 5.816, 6.071 and 6.514 Å respectively. The transition pressures are calculated to be 35.8, 32.7 and 26.5 GPa for CaS, CaSe and CaTe respectively.

It is very important to mention here that our results of the transition pressure are in agreement with the available theoretical [12–27,35–39] and experimental values [5,6]. Table 1 shows the deviation between our transition pressure values and other experimental and theoretical results. These deviations could be attributed to the calculation methods or the experimental technique. It is interesting to note that the transition pressure decreases from CaS to CaTe.

3.2. Structural properties

We have calculated the variation of the relative volume $V(P)/V_0$ as a function of the pressure, where V_0 is the conventional volume at 0 GPa. As shown in Fig. 2, the behavior of the volume change is usual with pressure. We have presented a comparison between the experimental values [5] of CaX and those calculated in our study. V_t is the volume at the pressure phase transition.

The calculated relative volume values are consistent with the decrease of the relative atomic number. Moreover, the extrapolated relative volume of the B2 phase at zero pressure is compared with other available theoretical and experimental results as illustrate in Table 2. Our results are in good agreement with experimental results [5].

Our present calculations show that there is a substantial small volume collapse at the transformation in CaSe and CaTe similar to the experimental observation. This volume reduction is related to the large ionic ratio which is close to the critical value of the ionic solids in CaSe and CaTe.

3.3. Elastic properties

In order to study the elastic properties we have calculated the elastic stiffness coefficients (C_{ij}), bulk modulus B and shear

Table 1
Pressures phase transition of CaX (X = S, Se and Te).

Phase transition	Transition pressure P_t (GPa)					
	Our cal.	Theo. cal.	Exp. (%)			
CaS B1 → B2	35.8	42 [13], 44 [13], 120 [13]	37.1 ± 2.9 [5] (3.6)			
		45 [14], 49.8 [15], 39.8 [16]				
		36.5 [12], 39 [17], 35.5 [18]				
		36.8 [19], 35.2 [19], 37.8 [19]				
		37.22 [20], 35.39 [20], 36.85 [21]				
		40 [22], 39.5 [35], 39.3 [36]				
		40.6 [38], 40 [39]				
		CaSe B1 → B2		32.7	38 [14,23], 45 [15], 31.1 [19], 35 [22]	33.9 ± 3.7 [5] (3.6)
					34.38 [21], 40.65 [21], 37 [25]	
35.2 [26], 35.5 [27], 20 [28], 37.7 [36]						
38.5 [37], 38.4 [39], 38[40]						
CaTe B1 → B2	26.5		34 [13,22], 27 [14], 27.5 [18]		33 [5] (19.7) 35 ± 5 [6] (24)	
			34 [13,22], 27 [14], 27.5 [18]			
		34 [13,22], 27 [14], 27.5 [18]				
		34 [13,22], 27 [14], 27.5 [18]				

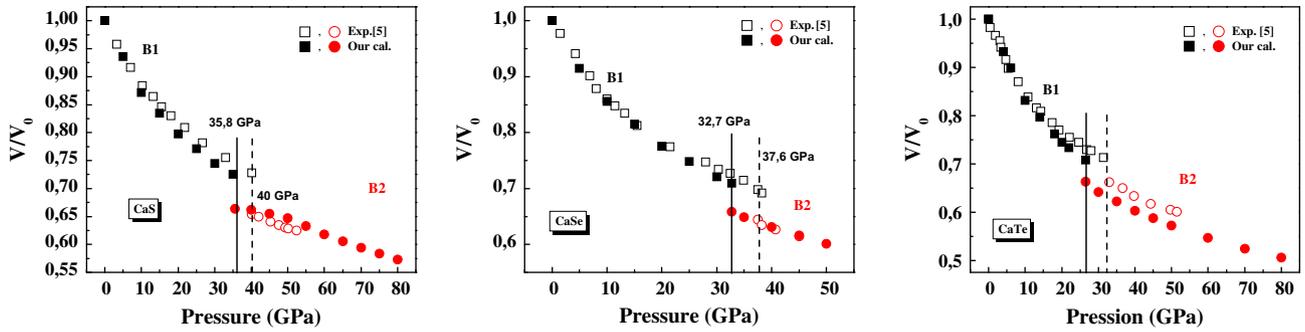


Fig. 2. Relative volume as a function of the hydrostatic pressure in both B1 and B2 phases of CaS, CaSe and CaTe.

Table 2
Relative volume and high pressure behavior of Calcium Chalcogenides.

	V_t/V_0 (B1)	$\Delta V/V_0$ (B1) (%)	V_0 (B2)/ V_0 (B1)
CaS			
Our calcs.	0.722	8.7	0.91
Exp.	0.727 [5]	10.2 [5]	0.9 [5]
Theo.	0.75 [12,21]	6.1 [13], 6.6 [13]	0.904 [14]
	0.7 [18], 0.72 [20]	7.7 [13], 9.5 [17]	0.9 [35]
	0.71 [14,20]	7.7 [14], 4.5 [21]	
	0.722 [35]	9.8 [35], 10.2 [38]	
CaSe			
Our calcs.	0.709	5.1	0.917
Exp.	0.7 [5]	7.7 [5]	0.91 [5]
Theo.	0.69 [14], 0.75 [21]	7.1 [14], 4.5 [22]	0.911 [14]
	0.74 [20], 0.68 [20,18]	5.8 [25], 7 [24]	0.93 [35]
	0.695 [35]	7.2 [35], 7.7 [38]	
CaTe			
Our calcs.	0.707	4.49	0.919
Exp.	0.74 [5]	4.6 [5]	
Theo.	0.703 [6]	10.8 ± 1 [6]	0.865 [6]
	0.73 [21,14], 0.65 [18]	6.2 [25], 5 [24]	0.907 [14]
	0.72 [20], 0.68 [20]	6.1 [14], 6.7 [22]	0.97 [35]
	0.723 [35]	4.3 [35], 4.6 [38]	

modulus G at zero pressure and under compression. B and G are calculated using the Voigt–Reuss–Hill (VRH) approximation [46,47]:

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

$$G = \frac{1}{2} \left[\frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} + \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \right]$$

For the cubic system we have three elastic coefficients C_{11} , C_{12} and C_{44} , where C_{11} represents elasticity in length, C_{12} and C_{44} are related to the elasticity in shape (a transverse strain causes a change in shape without change in volume). We report our calculated values in Table 3.

It can be seen the good agreement between our calculated elastic constants and previous theoretical results with some deviations, which can be related to the difference in the calculation methods. To the best of our knowledge there are no available experimental values of the elastic constants in the literature.

In Fig. 3, we present the pressure dependence of the elastic constants, the bulk modulus and the shear modulus for CaS, CaSe and CaTe. We can see that the C_{ij} , bulk modulus B and shear modulus G increase linearly with pressure. The calculated linear pressure coefficients of C_{ij} , B and G are reported in Table 4.

In this table, we can see that for all compounds under study the C_{11} varies substantially under pressure when compared with the variations of C_{12} and C_{44} . It means that these materials present a good resistance to length change. Also, the bulk modulus varies

sensibly under pressure in the two phases B1 and B2 in the same trend. We can say that the volume changes similarly in B1 and B2 structures for the Calcium Chalcogenides. The pressure does not affect much the C_{44} constant. These results are in good agreement with those reported for CaS [16].

3.4. Elastic anisotropy and stability criteria

The fundamental basis for studying the mechanical stability of solid state materials lies on the formulation of stability criteria. The usual Born description for the stability criteria is expressed in terms of the elastic constants C_{ij} where for a cubic crystal, it is given by [48,49]:

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

$$C_{11} - C_{12} > 0 \quad (2)$$

$$C_{44} > 0 \quad (3)$$

Recently, Wang et al. [50] showed that under external pressure, the conditions (1)–(3) should be modified so as to describe changes in enthalpy rather than energy. Thus, the stability criteria based on the elastic constants are only valid for the special case of zero stress and the generalization of the stability criteria to the non-zero stress case needs the reformulation of the stability criteria. For a cubic crystal, under hydrostatic pressure, the generalized stability criteria are given by:

$$\frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + P) > 0 \quad (4)$$

$$\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12} - 2P) > 0 \quad (5)$$

$$C_{44} - P > 0 \quad (6)$$

In view of the expressions (4)–(6), the determination of these criteria needs the knowledge of the elastic constants C_{11} , C_{12} and C_{44} at various pressures.

Fig. 4 shows the pressure dependence of the elastic anisotropic parameter A at the pressure up to 70 GPa, which is the ratio of two shear moduli C_{44} and $(C_{11} - C_{12})/2$, and which becomes unity for isotropic elasticity. From this figure, we can see that the B1 phase of CaX exhibits low elastic anisotropy at zero pressure and the degree of the anisotropy increases with pressure. The anisotropy increases when pressure increases, which indicates that the anisotropy is more obvious under pressure. Contrary, in B2 phase the anisotropy factor increases linearly with pressure for CaS and CaSe, which indicate the decrease of the elastic anisotropy. For CaTe, the dependence of anisotropy factor is non-linear, we can say that is caused because this material is a conductor in this phase and the liaisons are metallic-type.

Table 3Zero pressure elastic constants (C_{11} , C_{12} , C_{44}), bulk B and shear G modulus, for CaS, CaSe and CaTe along with other theoretical and experimental results.

	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)	G (GPa)
CaS					
Our cal.	119.57	21.95	33.02	54.49	38.63
Exp.				64 [5], 52.6 [6], 56.3 [6], 52.4 [6]	
Theo.	122.59 [11] 108.2 [14] 122.8 [14] 135 [25] 53.4 [16] 202.35 [27] 111.12 [35] 131.66 [37]	21.99 [11] 32.01 [14] 39.66 [14] 20 [25] 18.7 [16] 72.42 [27] 37.98 [35] 31.45 [37]	33.13 [11] 36.08 [14] 41.94 [14] 38 [25] 35.3 [16] 67.45 [27] 39.69 [35] 53.94 [37]	55.52 [11] 57.42 [14] 67.4 [14] 57 [25] 30.2 [16] 115.67 [27] 64.59 [36] 64.85 [37]	40.78 [11] 17.3 [16]
CaSe					
Our cal.	101.15	17.6	26.4	45.45	31.75
Exp.				51 [5]	
Theo.	112.6 [19] 115 [25] 106.76 [14] 95.17 [14] 155.25 [27] 34.8 [16] 97.59 [35] 135.06 [37]	22 [19] 18 [25] 23.12 [14] 25.56 [14] 55.75 [27] 18.4 [16] 26.88 [35] 28.38 [37]	34.4 [19] 31 [25] 29.9 [14] 27.11 [14] 53.51 [27] 30.8 [16] 29.12 [35] 57.96 [37]	52.3 [19] 56.2 [25] 57.21 [14] 48.75 [14] 88.92 [27] 26.8 [16] 50.76 [36] 63.94 [37]	
CaTe					
Our cal.	81.48	14.06	18.31	36.53	23.43
Exp.				42 [5]	
Theo.	92.9 [19] 116 [27] 97.42 [14] 89.26 [14] 38 [16] 89.38 [35] 117.9 [37]	18.4 [19] 45 [27] 17.33 [14] 14.77 [14] 13.6 [16] 14.82 [35] 17.09 [37]	36.64 [19] 43 [27] 23.99 [14] 18.52 [14] 23.7 [16] 18.86 [35] 54.8 [37]	43.26 [19] 69 [27] 44.03 [14] 39.6 [14] 21.7 [16] 39.07 [36] 50.69 [37]	

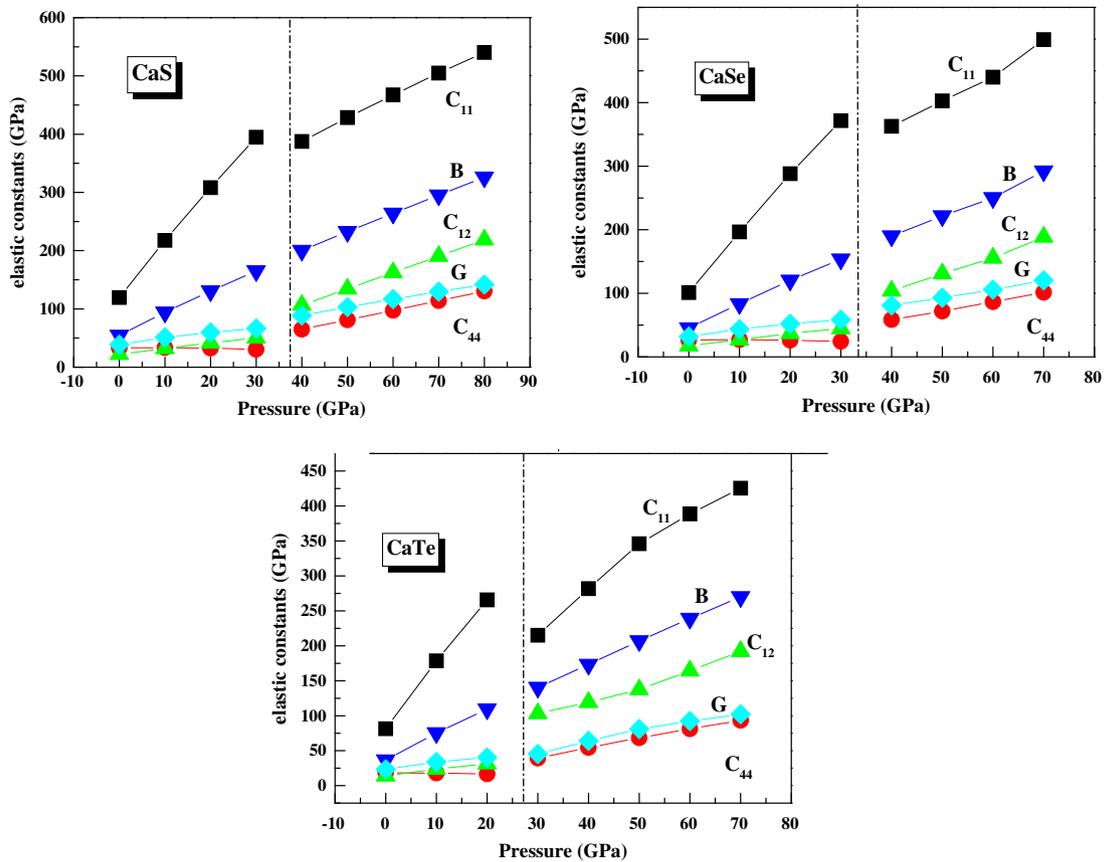
**Fig. 3.** Elastic stiffness coefficient as a function of hydrostatic pressure for CaS, CaSe and CaTe.

Table 4Linear pressure coefficients of C_{ij} (C_{11} , C_{12} , C_{44}), bulk modulus B and shear modulus G .

	dC_{11}/dP	dC_{12}/dP	dC_{44}/dP	dB/dP	dG/dP
<i>CaS</i>					
<i>B1</i>					
Our cal.	9.16	0.95	−0.08	3.68	1.36
Exp.				4.2 [5], 4.6 [6], 4 [6], 4.9 [6] 5.01 [16], 4.7 [11]	
Theo.	5.75 [16] 9.05 [11]	1.25 [16] 0.95 [11]	0.58 [16] −0.05 [11] −0.511 [35]	3.8 [14], 4.4 [14] 4.0 [35]	0.97 [11]
<i>B2</i>					1.32
Our cal.	3.82	2.8	1.64 −0.537 [35]	3.14 3.8 [35]	
<i>CaSe</i>					
<i>B1</i>					
Our cal.	9.03	0.9	−0.07	3.62	0.88
Exp.				4.2 [5]	
Theo.	5.5 [16]	1.25 [16]	0.75 [16] −0.451 [35]	4.93 [16], 3.34 [19] 3.4 [14], 4.4 [14] 50.76 [35]	
<i>B2</i>					1.31
Our cal.	4.46	2.8	1.43 −0.482 [35]	3.35 4.02 [35]	
<i>CaTe</i>					
<i>B1</i>					
Our cal.	9.21	0.86	−0.07	3.64	0.84
Exp.				4.3 [5]	
Theo.	5.5 [16]	1.25 [16]	0.64 [16] −0.425 [35]	5.04 [16], 3.08 [19] 3.3 [14], 4.3 [14] 3.4 [35]	
<i>B2</i>					1.42
Our cal.	5.27	2.23	1.35 −0.502 [35]	3.24 3.9 [35]	

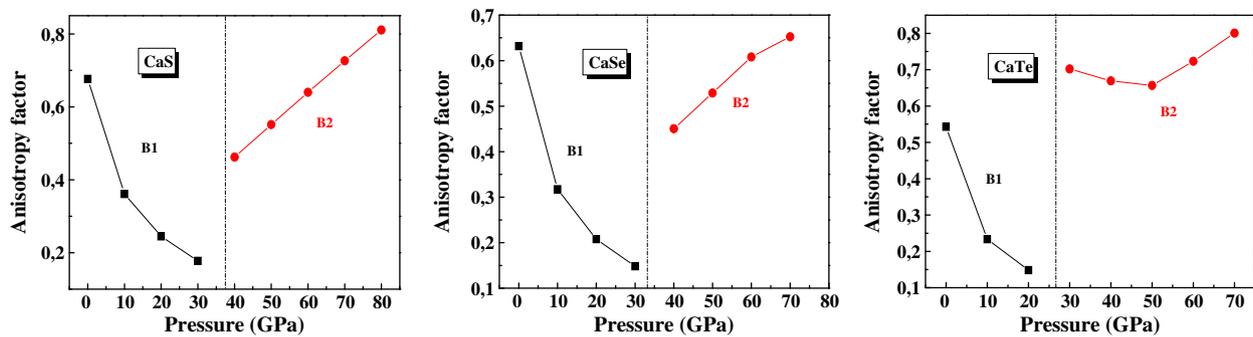
**Fig. 4.** The pressure dependence of the elastic anisotropy of CaS, CaSe and CaTe.

Fig. 5 shows the variation of the generalized stability criteria (4)–(6) with applied pressure for B1 and B2 structures of CaS, CaSe and CaTe. This figure demonstrates that both, (4) and (5) stability criteria in B1 phase increase with increasing pressure. The (6) generalized criterion, however, decreases with increasing pressure. For CaS and for the all elastic constants, the generalized stability criteria are verified, so it indicate that the CaS is mechanically stable in the two phases NaCl and CsCl. For CaSe and CaTe, the difference ($C_{44} - P$) becomes zero for a critical pressure inferior to the transition pressure obtained thermodynamically; it is equal 26.7 and 17.13 GPa for CaSe and CaTe respectively. We can say that this critical pressure is the begin of the phase transformation.

3.5. Electronic and bonding properties

The electronic band structure and bonding properties are calculated using the norm-conserving pseudopotentials. The main

advantage of using pseudopotentials is that only valence electrons are introduced in the calculations. The core electrons are treated as frozen in an atomic-like configuration. In this work, we have treated the states of Ca ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$), S ($1s^2 2s^2 2p^6$), Se ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) and Te ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$) as statements of core, and Ca ($4s^2$), S ($3s^2 3p^4$), Se ($3d^{10} 4s^2 4p^4$) and Te ($4d^{10} 5s^2 5p^4$) as valence states.

3.5.1. Electronic band structure in B1 phase

Fig. 6 shows the electronic energy band structure calculated for rocksalt phase of CaX compounds at the high-symmetry points in the Brillouin zone at ambient pressure. The top of the valence band is taken as zero energy. The CaS and CaSe have a direct band-gap semiconductors, with the minimum conduction band and the maximum valence band at the Γ point. Contrary for CaTe, we have found that this compound has an indirect band-gap (Γ –X). The calculated band gap decreases from CaS to CaTe, i.e. 3.39, 2.86 and

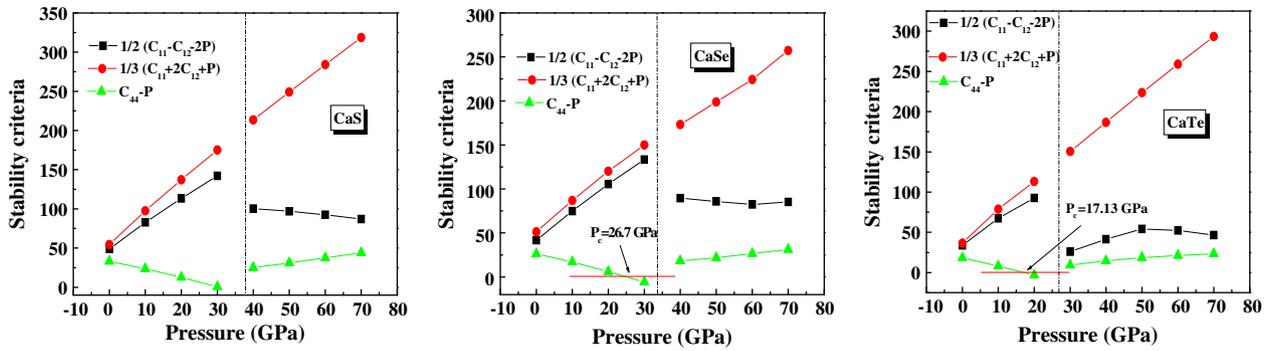


Fig. 5. Generalized stability criteria as a function of pressure of CaS, CaSe and CaTe.

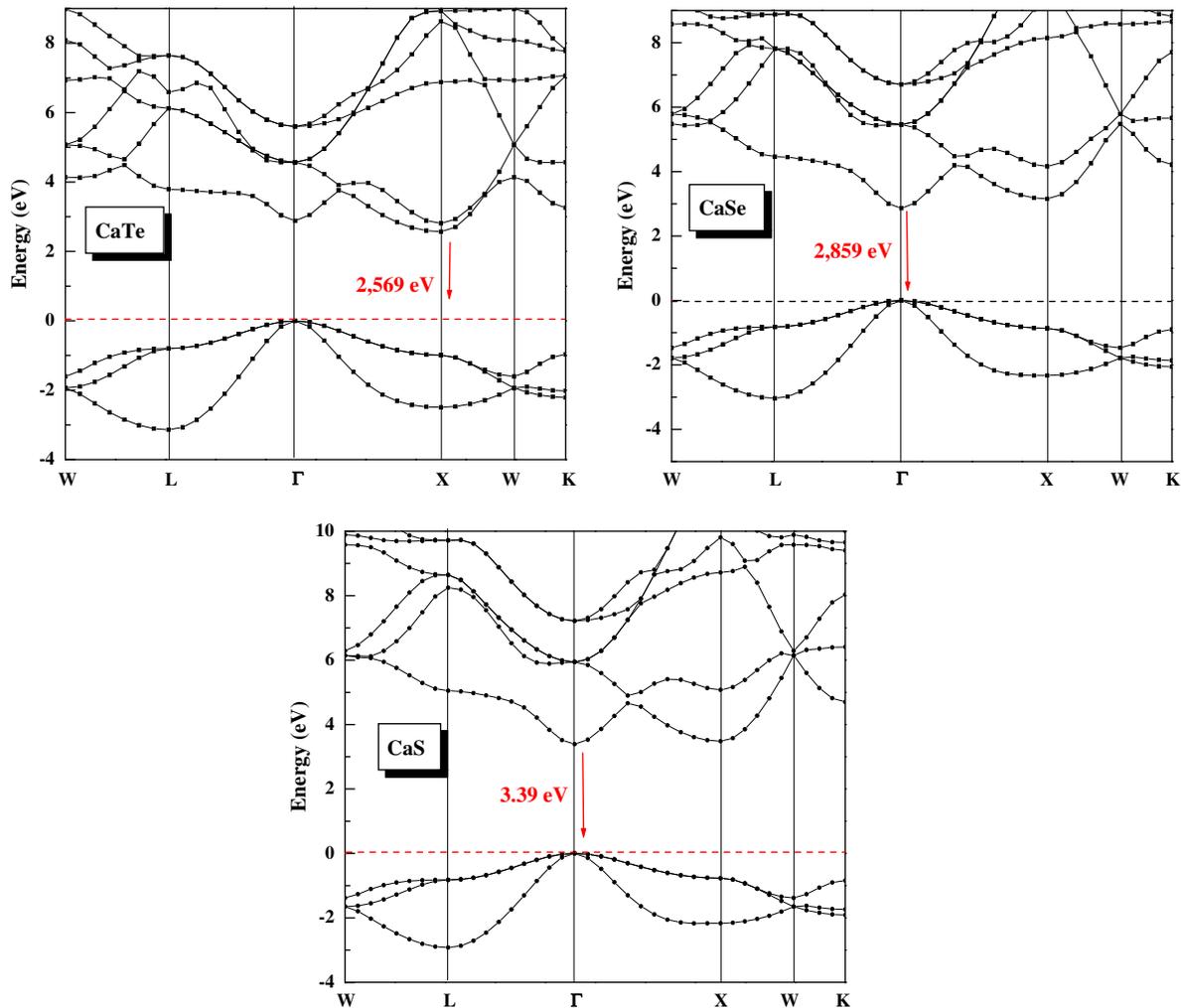


Fig. 6. Bands structure of CaS, CaSe and CaTe at zero pressure.

2.57 eV for CaS, CaSe and CaTe respectively. Our results confirm some previous results [11,12,28,37], and in disagreement with other results [20,25].

The applied pressure has an effect on the electronic band structure of CaTe, CaS and CaSe. At about 0.64 and 2.0 GPa the direct band gaps of CaS and CaSe disappear. We note the occurrence of an indirect gap with the minimum of the conduction bands at the X point as shown in Fig. 7.

In the general case, the gaps according to the pressure present a quadratic variation given by the following form:

$$E_i(P) = E_i(0) + aP + bP^2$$

With $a = \frac{\partial E_i}{\partial P}$ and $b = \frac{\partial^2 E_i}{\partial P^2}$ where $E_i(P)$ and $E_i(0)$ represent the gaps energy at a pressure P and at 0 GPa respectively, a is the linear pressure coefficient and b is the quadratic pressure.

In order to compare the pressure effect on the band gap values of CaS, CaSe and CaTe, we have also calculate the linear and the quadratic pressure coefficients of the important gaps Γ - Γ and Γ -X. Our results are reported in Table 5, they are in comparison with other available results. We present in Fig. 8 the pressure

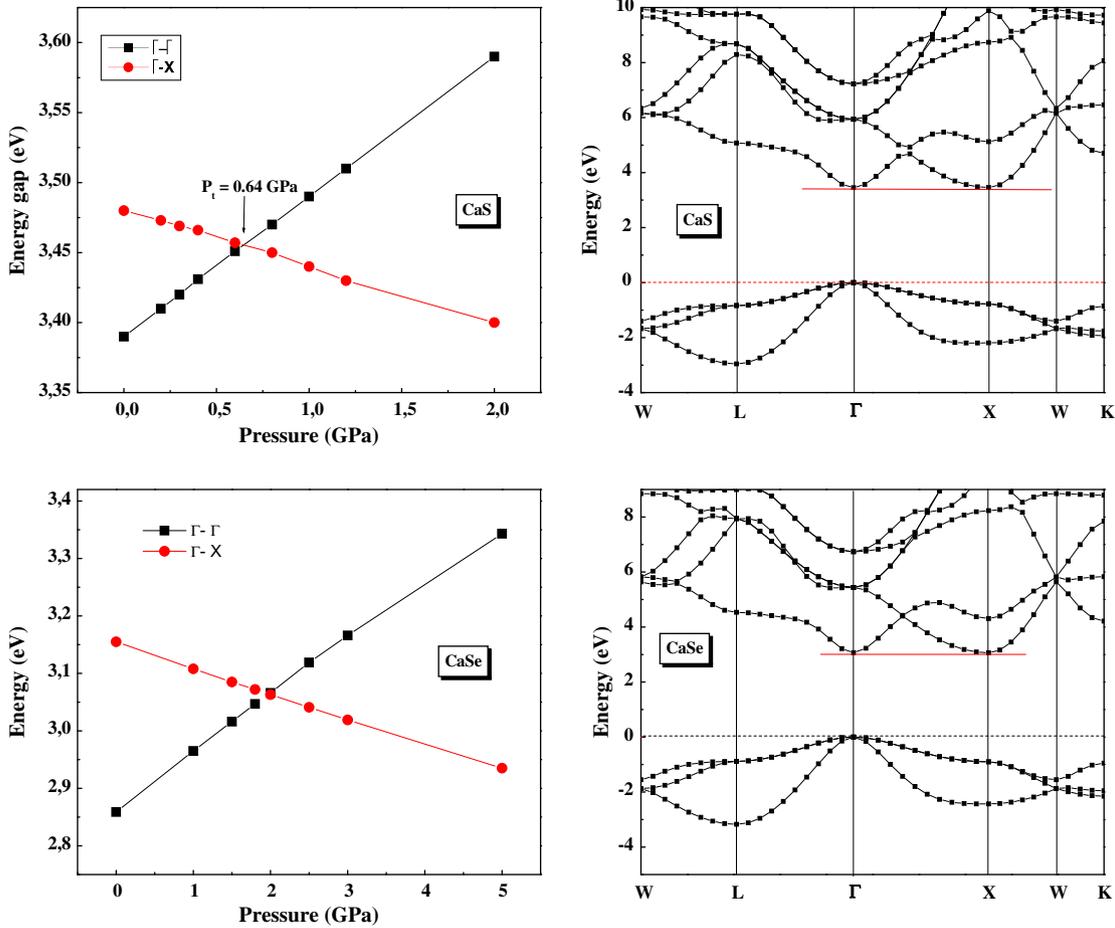


Fig. 7. Transition gap and bands structure for CaS and CaSe in B1 phase.

Table 5

The calculated linear and quadratic pressure coefficients for CaS, CaSe and CaTe.

B1	Γ-Γ		Γ-X	
	a (eV GPa ⁻¹)	b (10 ⁻⁴ eV GPa ⁻²)	a (eV GPa ⁻¹)	b (10 ⁻⁴ eV GPa ⁻²)
CaS	0.09	-8.35	-0.037	2.417
CaSe	0.094 0.026 [25]	-9.1 -5.0 [25]	-0.038 [25] 0.033 [26]	43.25 [25]
CaTe	0.12 -0.024 [25]	-30.2 1.76	-0.064 -0.065 [25] 0.060 [26]	5.02 6.1 [25]

dependence of the band gaps; it shows a quadratic increase with pressure.

The variation of the band gap with pressure for CaTe is more important than that of CaS and CaSe. It is interesting to say that there is a relation between the atomic weight and the linear pressure coefficients. When the weight ratio Ca/X; (X = S, Se and Te) increases, it is seen that the linear pressure coefficient increased for these compounds. This result is also observed for the Cadmium Chalcogenides [51].

3.5.2. Electronic band structure in B2 phase

The calculated band structures of Calcium Chalcogenides in B2 phase are given in Fig. 9. It shows that CaS and CaSe are direct

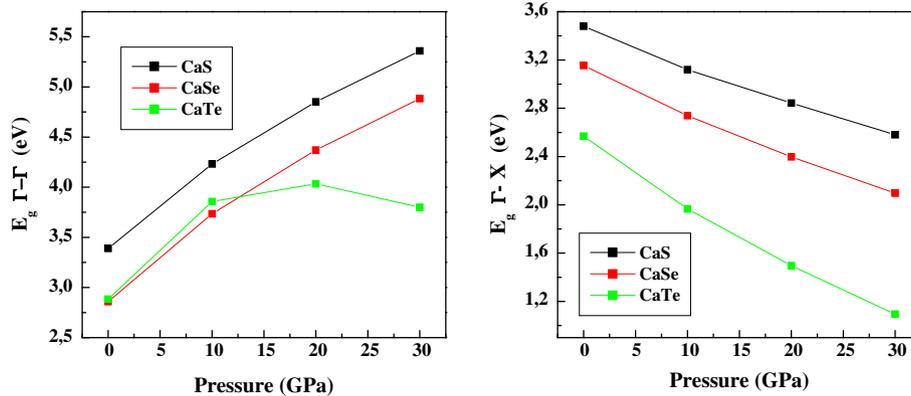


Fig. 8. The pressure variation of the band gap energies for CaS, CaSe and CaTe.

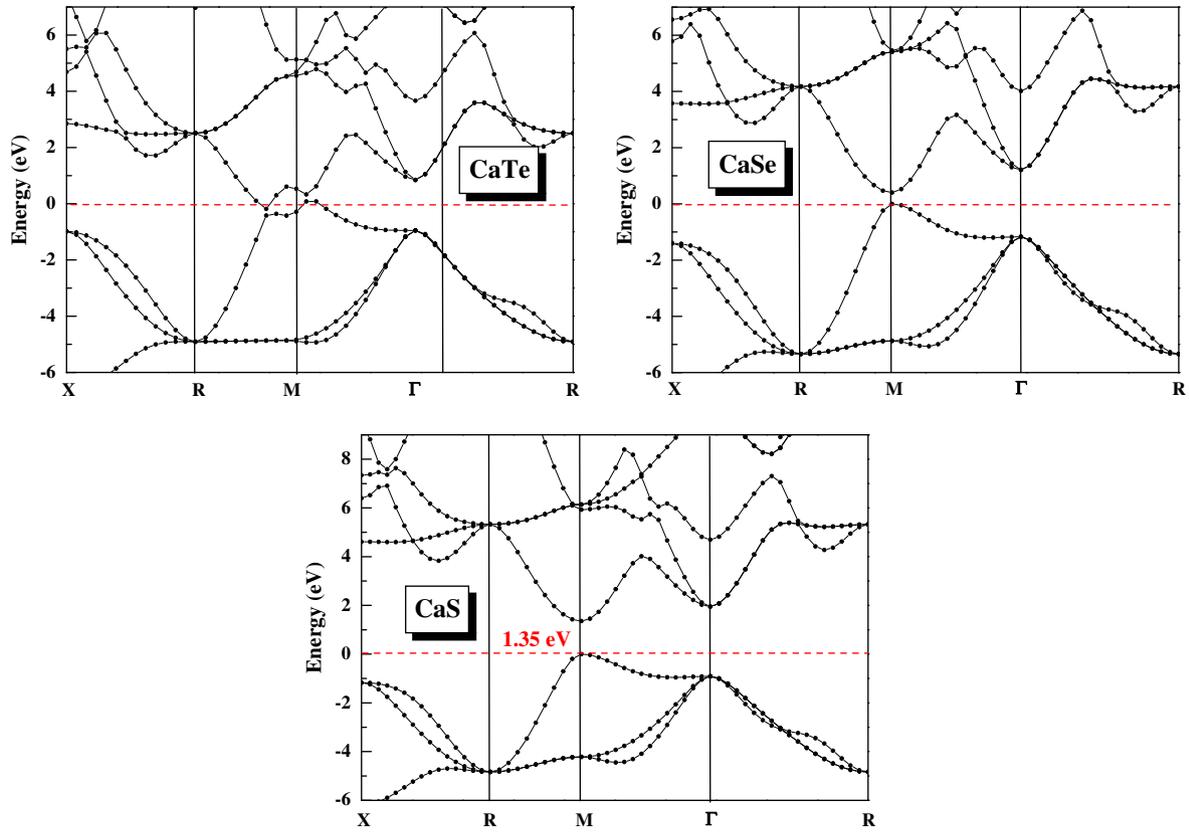


Fig. 9. Bands structure for CaS, CaSe and CaTe in B2 phase.

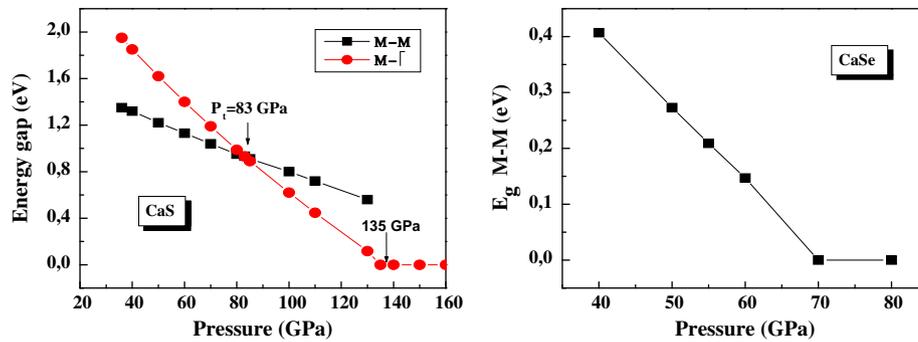


Fig. 10. Insulator-conductor transformation for CaS and CaSe in B2 phase.

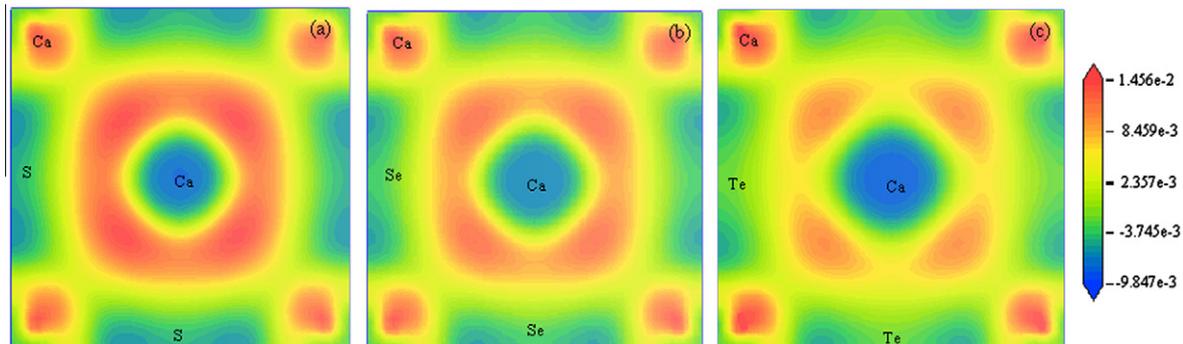


Fig. 11. The difference charge density contours ($\text{eV}/\text{\AA}^3$) in B₁ phase. The charges contours are shown in (100) plane for (a) CaS, (b) CaSe and (c) CaTe.

gap materials (M–M) of about 1.35 and 0.407 eV respectively, but CaTe is a conductor material in this phase. In our case the metallization of the interest materials occurs only after structural transformation. At metallization, an overlapping of the conduction and the valence bands occurs, so insulator–metal transformations product. This transformation appears at 135 and 70 GPa for CaS and CaSe respectively. For CaS before the metallization, a transition band gap from a direct gap M–M to an indirect gap M– Γ appears at about 83 GPa was observed, as it can be seen in Fig. 10.

We think that the metallization has a direct relationship with the ionicity of these compounds. Indeed, Batsanov [52] studied the effect of pressure on the electronegativity of halogens, they show that ionicity of halogen bonds decreases with increasing pressure and became zero at the pressure of formation of metal bonds and thus the metallization. Although their calculations were made on the halogens, it seems that their argument is also suitable for Calcium Chalcogenides. According to Phillips [53], the order of the ionicity decreases from CaS to CaTe: CaS(0.92) > CaSe(0.9) > CaTe(0.894). These results were also found by Charifi et al. [20]. In our case, the metallization pressure decreases in the same order of the ionicity.

3.5.3. Bonding properties

The bonding nature of the solids can be described accurately by using electronic density plots [54,55], that have been calculated in the context of first-principles approach. Examination of the distribution of valence charges between atoms is necessary to explain the elastic anisotropy as well as the large values of elastic constants in some directions. In chemical terms, the electronegativity for Ca (1) and S (2.58), Se (2.55) and Te (2.1) suggests directional bonding with bulk of the valence electrons strongly localized around the X atoms.

To provide a qualitative study about the bonding characteristics, we have presented the difference valence charge density in the plan (100) of all three CaX compounds as shown in Fig. 11. Visual comparison of the corresponding charge density plots shows that the X atoms accumulate valence electrons, relative to Ca, as suggested by its electronegativity. It can be seen that CaS is the more ionic compound and we can suggest the following ionicity order: CaS > CaSe > CaTe. Such conclusion is consistent with the ionicity order suggested by Phillips for these compounds [53].

As indicated by Fig. 11, there is relatively strong bonding between Ca–X atoms and weak bonding between Ca–Ca and S–S atoms in the direction $\langle 100 \rangle$. Thus it is not surprising that the numerically largest elastic constant is C_{11} .

4. Conclusion

Using a first-principle pseudopotential method within the generalized gradient correct approximation of the density functional theory, we have examined the structural, elastic and electronic properties of three compounds of Calcium Chalcogenides CaX (X = S, Se and Te). We have shown that:

- The phase transition from the B1 (cubic NaCl) to the B2 (cubic CsCl) structure was determined at 35.8, 32.7 and 26.5 GPa for CaS, CaSe and CaTe respectively.
- The elastic constants have been calculated and used to discuss the generalized stability criterion to analyze the mechanical stability of the present material in B1 and B2 phases.
- The pressure dependence of the band gap was discussed. At ambient pressure, we have found that the CaS and CaSe are a direct band-gap semiconductors (Γ – Γ) of a value about 3.39

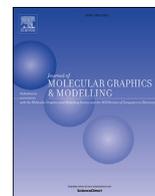
and 2.86 eV respectively, and the CaTe compound has an indirect band-gap (Γ –X) of 2.57 eV.

- The study of the energy band structure shows two different electronic transitions with pressure, from a direct (Γ – Γ) to an indirect gap (Γ –X) transition in the B1 phase at 0.64 and 2 GPa for CaS and CaSe; and insulator–conductor transition in the B2 phase at 83 and 70 GPa.
- The high modulus value of C_{11} relative to the other constants elastic for CaS, CaSe and CaTe was explained by the bonding nature and the accumulation of the valence electron charge between atoms.

References

- [1] R.P. Rao, J. Mater. Sci. 5 (1986) 3357.
- [2] J. Versluys, D. Poelman, D. Wanters, R.L.V. Meirhaeghe, J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) 5709.
- [3] A.N. Kravtsova, I.E. Stekhin, A.V. Soldatov, Phys. Rev. B 69 (2004) 134109.
- [4] S. Hakamata, M. Ehara, H. Kominami, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, Appl. Surf. Sci. 244 (2005) 469.
- [5] H. Luo, R.G. Greene, K. Ghandehari, T. Li, A.L. Ruoff, Phys. Rev. B 50 (1994) 16232.
- [6] H.G. Zimmer, H. Winzen, K. Syassen, Phys. Rev. B 32 (1985) 4066.
- [7] G.A. Saum, E.B. Hensley, Phys. Rev. B 113 (1959) 1019.
- [8] Y. Kaneko, T. Koda, J. Cryst. Growth 86 (1988) 72.
- [9] Y. Kaneko, K. Morimoto, T. Koda, J. Soc. Jpn. 52 (1985) 4385.
- [10] M.-S. Jin, N.-O. Kim, H.-G. Kim, C.-S. Yoon, J. Korean Phys. Soc. 39 (2001) 692.
- [11] J.-G. Zhang, P.C. Eklund, Z.L. Hua, L.G. Salamaca-Riba, M. Wuttig, J. Mater. Res. 7 (1992) 411.
- [12] Z.J. Chen, H.Y. Xiao, X.T. Zu, Phys. B 391 (2007) 193.
- [13] S. Ekbundit, A. Chizmeshya, R. LaViolette, G.H. Wolf, J. Phys.: Condens. Matter 8 (1996) 8251.
- [14] P. Cortona, P. Masri, J. Phys.: Condens. Matter 10 (1998) 8947.
- [15] P.E.V. Camp, V.E.V. Doren, J.L. Martins, Phys. Status Solidi B 190 (1995) 193.
- [16] Yun-Dong Guo, Ze-Jin Yang, Qing-He Gao, Zi-Jiang Liu, Wei. Dai, J. Phys.: Condens. Matter 20 (2008) 115203.
- [17] J. Prafulla, K. Umesh, J. Phys. Chem. Solids 59 (1998) 599.
- [18] J.A. Majewski, P. Vogl, Phys. Rev. B 35 (1987) 9666.
- [19] A. Shaikat, Y. saeed, N. Ikram, H. Akbarzadeh, Phys. J. B62 (2008) 439.
- [20] Z. Charifi, H. Baaziz, F. El Haj Hassan, N. Bouarissa, J. Phys.: Condens. Matter 17 (2005) 4083.
- [21] P. Rodriguez, S. Radescu, A. Munoz, High Pres. Res. 22 (2002) 459.
- [22] D. Vershney, V. Rathore, R. Kinge, R.K. Singh, J. Alloy Compd. (2009).
- [23] L. Louail, K. Haddadi, D. Maouche, F. Ali Sahraoui, A. Hachemi, Phys. B 403 (2008) 3022.
- [24] P.K. Jha, S.P. Sanyal, Phys. Stat. Solidi B 212 (1999) 241.
- [25] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rérat, D. Rached, M. Driz, B. Bouhafs, Phys. B 371 (2006) 12.
- [26] I.B. Shameem Banu, G. Kalpana, B. Palanivel, P. Shenbagaraman, M. Rajagopalan, M. Yousuf, Int. J. Mod. Phys. B 12 (16 & 17) (1998) 1709.
- [27] S.D. Chaturvedi, S.B. Sharma, P. Palwel, M. Kumar, Phys. Stat. Solidi B 156 (1989) 171.
- [28] R. Pandey, S. Sivaraman, J. Phys. Chem. Solids 52 (1991) 211.
- [29] W.Y. Ching, F. Gan, M.-Z. Huang, Phys. Rev. B 52 (1995) 1596.
- [30] M. Dadsetani, H. Doosti, Comput. Mater. Sci. 45 (2008) 315.
- [31] F. Marinelli, H. Dupin, A. Lichanot, J. Phys. Chem. Solids 61 (2000) 1707.
- [32] R. Panday, P. Lepak, J.E. Jaffe, Phys. Rev. B 46 (1992) 4976.
- [33] G.K. Straub, W.A. Harrison, Phys. Rev. B 39 (1989) 10325.
- [34] M. Slimani, H. Meradji, C. Sifi, S. Labidi, S. Ghemid, E.B. Hannech, F. El Haj Hassan, J. Alloy Compd. 485 (2009) 642.
- [35] P. Bhardwaj, S. Singh, R.K. Singh, J. Optoelectron. Adv. Mater. 12 (2010) 1297.
- [36] B.S. Arya, Adv. Mater. 10 (2008) 1311.
- [37] H. Khachai, R. Khenata, A. Haddou, A. Bouhemadou, A. Boukortt, B. Soudini, F. Boukabrine, H. Abid, Phys. Procedia 2 (2009) 921.
- [38] Kuldeep, Kholiya, Swati. Verma, Kailash. Pandey, Phys. B 405 (2010) 2683.
- [39] Dinesh Varshney, V. Rathore, R. Kinge, R.K. Singh, J. Alloy Compd. 484 (2009) 239.
- [40] M. Dadsetani, H. Doosti, Comput. Mater. Sci. 45 (2009) 315.
- [41] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [42] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [43] M.D. Segall, P.J.D. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 2717.
- [44] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46 (1992) 6671.
- [45] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [46] R. Hill, Proc. Phys. Soc., Lond. A 65 (1952) 349.
- [47] G. Grimvall, Thermophysical Properties of Materials, North-Holland, Amsterdam, 1986.

- [48] M. Born, Proc. Cambridge Philos. Soc. 36 (1940) 160.
- [49] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon, Oxford, 1956.
- [50] J. Wang et al., Phys. Rev. Lett. 71 (25) (1993) 4182.
- [51] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. Ciftci, Phys. B 373 (2006) 124.
- [52] S.S. Batsanov, J. Phys. Chem. Solids 58 (1997) 527.
- [53] J.C. Phillips, Rev. Mod. Phys. 42 (1970) 317.
- [54] R. Hoffman, Rev. Mod. Phys. 60 (1988) 801.
- [55] C.D. Gellatt Jr., A.R. Williams, V.L. Moruzzi, Phys. Rev. B 27 (1983) 2005.



Elastic, electronic, chemical bonding and thermodynamic properties of the ternary nitride Ca_4TiN_4 : Ab initio predictions

S. Boucenna ^a, K. Haddadi ^{a,*}, A. Bouhemadou ^b, L. Louail ^a, F. Soyalp ^c, R. Khenata ^d

^a Unité de Recherche Matériaux Emergents, University Ferhat Abbas Setif 1, 19000, Setif, Algeria

^b Laboratory for Developing New Materials and Their Characterizations, University Ferhat Abbas Setif 1, 19000, Setif, Algeria

^c Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Bölümü, Van, Turkey

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 May 2019

Received in revised form

10 July 2019

Accepted 15 July 2019

Available online 17 July 2019

Keywords:

Nitride

Ab initio study

Electronic structure

Elastic moduli

Thermodynamic properties

ABSTRACT

In order to shed light on the unexplored properties of the ternary nitride Ca_4TiN_4 , we report for the first time the results of an ab initio study of its structural, electronic, elastic, chemical bonding and thermodynamic properties. Calculated equilibrium structural parameters are in excellent concordance with available experimental data. Electronic properties were explored through the calculation of the energy band dispersions and density of states. It is found that Ca_4TiN_4 has an indirect band gap ($Z-T$) of 1.625 (1.701) eV using LDA (GGA). Nature of the chemical bonding was studied via Mulliken population analysis and charge density distribution map. It is found that the Ca–N bond is dominantly ionic, whereas the Ti–N one is dominantly covalent. Elastic properties of both single-crystal and polycrystalline phases of the title compound were explored in details using the stain-stress approach. Analysis of the calculated elastic moduli reveals that the title compound is mechanically stable, ductile and elastically anisotropic. Temperature and pressure dependencies of the unit-cell volume, bulk modulus, heat capacities, volume thermal expansion coefficient, Grüneisen parameter and Debye temperature were investigated based on the quasiharmonic Debye model.

© 2019 Published by Elsevier Inc.

1. Introduction

Ternary nitride materials had less attracted the interest of researchers than their analogous oxides, sulphides, halides and phosphides for a long time due to the encountered difficulties to synthesis them [1]. They have started to draw an increasing attention of researchers since the apparition of the articles of DiSalvo in 1990 [2] and Brese and O'Keeffe in 1992 [3], due to their large variety of interesting electronic [4–7], optical [8–10], magnetic [7], thermal and mechanical features [11–15], which promote them for numerous useful applications [12,16–30]. Since then, many ternary nitrides were synthesized and characterized. Over the last two decades, a large class of ternary nitrides formed from the alkali/alkali earth, transition metals and nitrogen were synthesized and some of their fundamental properties were characterized [31–89]. However, the nitridometalates containing calcium

and transition metals are relatively less explored.

Apart its synthesis and structural properties, the fundamental physical properties of the ternary nitride Ca_4TiN_4 have not yet studied neither experimentally or theoretically. Ca_4TiN_4 crystallizes in the $P\bar{1}$ space group (no. 2) with two formula units in the unit-cell ($Z = 2$). It shares the same structure type with some ternary oxides, such as Na_4TiO_4 [90], Na_4SiO_4 [91], and K_4SnO_4 [92].

In the present work, we have predicted for the first time the elastic, electronic, chemical bonding and thermodynamic properties of the nitridometalate Ca_4TiN_4 , using the pseudopotential plane-wave method in the framework of density functional theory.

The paper is organized as follows. Section 2 describes the computational methodology. Section 3 is devoted to the presentation and discussion of the obtained results. A summary of the findings constitutes section 4.

2. Computational methodology

The pseudopotential plane-wave approach based on density functional theory, as implanted in the CASTEP code [93], was used

* Corresponding author.

E-mail address: k.haddadi@univ-setif.dz (K. Haddadi).

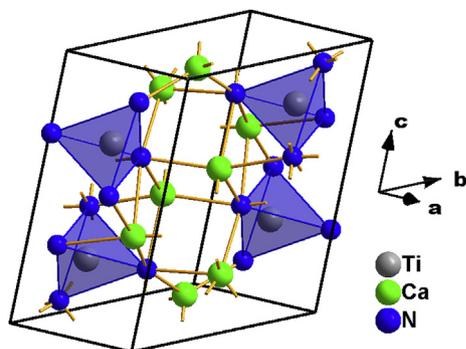


Fig. 1. The crystal structure of the triclinic nitridometalate compound Ca_4TiN_4 .

to perform all done calculations. The exchange-correlation effects were modeled using the GGA-PBESol [94] and LDA-CAPZ [95,96] functionals. The Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials [97] were used to describe the interaction between the valence electrons (Ca: $3s^2 3p^6 4s^2$, N: $2s^2 2p^3$ and Ti: $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$) and the ion core. A plane-wave basis set with a cut-off energy of 350 eV was employed to expand the wave functions. A $3 \times 3 \times 2$ Monkhorst-Pack [98] special k -points were used to replace the integration over the Brillouin zone (BZ). This chosen calculation parameters set assures a convergence of 5×10^{-7} eV/atom for the total energy. The BFGS minimization method [99] was used to determine the full relaxed equilibrium structural parameters. The elastic constants were

estimated using the stress-strain method [100]. Calculation of pressure and temperature dependencies of the heat capacities (C_V and C_P), volume thermal expansion (α_V), Grüneisen parameter (γ) and Debye temperature (θ_D) were performed employing the quasi-harmonic Debye model as implemented in the Gibbs program [101].

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

The calcium-titanate-nitride Ca_4TiN_4 crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ (no. 2) [56]. The conventional cell of the triclinic Ca_4TiN_4 is shown in Fig. 1. Calculated equilibrium structural parameters, including lattice parameters (a , b and c), unit-cell volume, angles (α , β and γ), atomic position coordinates and bond lengths using both GGA-PBESol and LDA-CAPZ are given in Tables 1 and 2 along with available experimental data. Present computed structural parameters are in excellent agreement with available experimental values [56], demonstrating the reliability of the present calculations.

Calculated unit-cell volume versus pressure and total energy versus unit-cell volume were fitted to different versions of the P - V and E - V equations of state [102–106], as depicted in Fig. 2, in order to determine the bulk modulus B and its pressure derivative B' . The obtained results for B and B' are given in Table 3. There is a good agreement between the values of B and B' derived from these different fitting schemes.

Table 1

Calculated equilibrium lattice constants (a , b and c , in Å), angles (α , β and γ in degree), unit-cell volume (V , in Å³), cohesive energy and formation enthalpy (E_{coh} and ΔH , in eV/atom) and atomic coordinates using GGA and LDA for Ca_4TiN_4 .

	Present calculation		Experiment [51] At 165 K	Relative deviation (%)		
	GGA-PBESol	LDA-CAPZ		GGA	LDA	
a (Å)	5.9461	5.8766	5.9757	−0.50	−1.7	
b (Å)	5.9760	5.9089	6.0129	−0.61	−1.7	
c (Å)	8.9025	8.7908	8.9881	−0.95	−2.2	
α (°)	71.721	71.714	71.565	+0.22	+0.21	
β (°)	79.397	79.258	79.471	−0.093	−0.27	
γ (°)	67.930	67.914	68.258	−0.48	−0.50	
V (Å ³)	277.58	267.76	283.80	−2.2	−5.7	
E_{coh} (eV)	−6.801	−7.211	—	—	—	
ΔH (eV)	−1.484	−1.729	—	—	—	
N (1)	x	0.0303	0.0294	+3.1	+2.7	
	y	0.2909	0.2909	+0.034	+0.034	
	z	0.3907	0.3915	−0.10	+0.10	
N (2)	x	0.1147	0.1126	−0.69	−2.5	
	y	0.1694	0.1700	+0.53	+0.89	
	z	0.0724	0.0724	−1.8	−1.8	
N (3)	x	0.4832	0.4840	+0.37	+0.54	
	y	0.3646	0.3647	−0.63	→0.60	
	z	0.1957	0.1954	−0.15	−0.31	
N (4)	x	0.5120	0.5104	0.5114	+0.12	−0.20
	y	0.1773	0.1787	0.1760	+0.74	+1.5
	z	0.6360	0.6362	0.6376	−0.25	−0.22
Ca (1)	x	0.2259	0.2250	0.2249	+0.44	+0.044
	y	0.4222	0.4228	0.4216	+0.14	+0.28
	z	0.8238	0.8241	0.8236	+0.024	+0.061
Ca (2)	x	0.2617	0.2621	0.2642	−0.95	−0.79
	y	0.7707	0.7701	0.7722	−0.19	−0.27
	z	0.0200	0.0213	0.0189	+5.8	+13
Ca (3)	x	0.2711	0.2720	0.2705	+0.22	+0.55
	y	0.5197	0.5190	0.5205	−0.15	−0.29
	z	0.4271	0.4275	0.4263	+0.19	+0.28
Ca (4)	x	0.7655	0.7675	0.7648	+0.092	+0.35
	y	0.0445	0.0443	0.0458	−2.8	−3.3
	z	0.3924	0.3909	0.3924	+0.0	−0.38
Ti	x	0.2849	0.2855	0.2839	+0.35	+0.56
	y	0.1515	0.1509	0.1523	−0.53	−0.92
	z	0.2435	0.2434	0.2443	−0.33	−0.37

Table 2
Calculated bond length (in Å) and relative difference between computed bond length and the measured values $\Delta d/d_{exp}$. ($\Delta d = d_{cal} - d_{exp}$) using GGA and LDA.

Bond	Length (in Å)			$\Delta d/d_{exp}$ (%) GGA/LDA	Bond	Length (in Å)			$\Delta d/d_{exp}$ (%) GGA/LDA
	GGA	LDA	Exp.			GGA	LDA	Exp.	
Ti (1)–N (1)	1.9270	1.9088	1.9414	–0.74/–1.7	Ti (1)–Ca (4)	3.0804	3.0548	3.1008	–0.66/–1.5
Ti (1)–N (2)	1.9336	1.9185	1.9418	–0.42/–1.2	Ti (1)–Ca (3)	3.0967	3.0638	3.1135	–0.54/–1.6
Ti (1)–N (3)	1.9482	1.9301	1.9575	–0.48/–1.4	Ti (1)–Ca (4)	3.1343	3.1007	3.1519	–0.56/–1.6
Ti (1)–N (4)	1.9602	1.9426	1.9699	–0.49/–1.4	Ti (1)–Ca (1)	3.1576	3.1211	3.1776	–0.63/–1.8
Ca (1)–N (2)	2.3941	2.3643	2.4148	–0.86/–2.1	Ti (1)–Ca (2)	3.3046	3.2633	3.3149	–0.31/–1.6
Ca (1)–N (1)	2.4411	2.4174	2.4571	–0.65/–1.6	Ti (1)–Ca (4)	3.3390	3.2867	3.3511	–0.36/–1.9
Ca (1)–N (3)	2.4607	2.4293	2.4760	–0.62/–1.9	Ti (1)–Ca (2)	3.5118	3.4621	3.5437	–0.90/–2.3
Ca (1)–N (4)	2.5395	2.5033	2.5593	–0.77/–2.2	Ti (1)–Ca (1)	3.5734	3.5293	3.6052	–0.88/–2.1
Ca (1)–N (2)	2.8148	2.7683	2.8469	–1.1/–2.8	Ca (1)–Ti (1)	3.1576	3.1211	3.1776	–0.63/–1.8
Ca (2)–N (2)	2.3748	2.3488	2.3923	–0.73/–1.8	Ca (1)–Ca (4)	3.1788	3.1351	3.1942	–0.48/–1.9
Ca (2)–N (3)	2.3715	2.3429	2.3973	–1.1/–2.3	Ca (1)–Ca (2)	3.1918	3.1578	3.2311	–1.2/–2.3
Ca (2)–N (2)	2.3891	2.3578	2.4232	–1.4/–2.7	Ca (1)–Ca (2)	3.2339	3.1943	3.2533	–0.60/–1.8
Ca (2)–N (3)	2.4588	2.4239	2.4729	–0.57/–2.0	Ca (1)–Ca (3)	3.3709	3.3275	3.4060	–1.0/–2.3
Ca (3)–N (1)	2.3824	2.3488	2.4062	–0.99/–2.4	Ca (1)–Ca (2)	3.4190	3.3717	3.4454	–0.77/–2.1
Ca (3)–N (1)	2.4363	2.4107	2.4496	–0.54/–1.6	Ca (1)–Ca (3)	3.4484	3.4056	3.4742	–0.74/–2.0
Ca (3)–N (3)	2.4610	2.4313	2.4739	–0.52/–1.7	Ca (2)–Ca (1)	3.1918	3.1578	3.2311	–1.2/–2.3
Ca (3)–N (4)	2.4670	2.4285	2.4873	–0.82/–2.4	Ca (2)–Ca (1)	3.2339	3.1943	3.2533	–0.60/–1.8
Ca (3)–N (4)	2.4717	2.4417	2.5045	–1.3/–2.5	Ca (2)–Ca (2)	3.2726	3.2417	3.3145	–1.3/–2.2
Ca (4)–N (1)	2.4143	2.3868	2.4362	–0.90/–2.0	Ca (2)–Ti (1)	3.3046	3.2633	3.3149	–0.31/–1.6
Ca (4)–N (3)	2.4724	2.4425	2.4956	–0.93/–2.1	Ca (2)–Ca (1)	3.4190	3.3717	3.4454	–0.77/–2.1
Ca (4)–N (1)	2.5250	2.4914	2.5258	–0.03/–1.4	Ca (2)–Ca (3)	3.4623	3.4123	3.4936	–0.90/–2.3
Ca (4)–N (4)	2.5596	2.5339	2.5678	–0.32/–1.3	Ca (2)–Ca (2)	3.4769	3.4344	3.5059	–0.83/–2.0
Ca (4)–N (4)	2.5643	2.5536	2.5990	–1.3/–1.7	Ca (4)–Ca (3)	3.3882	3.3552	3.4142	–0.76/–1.7

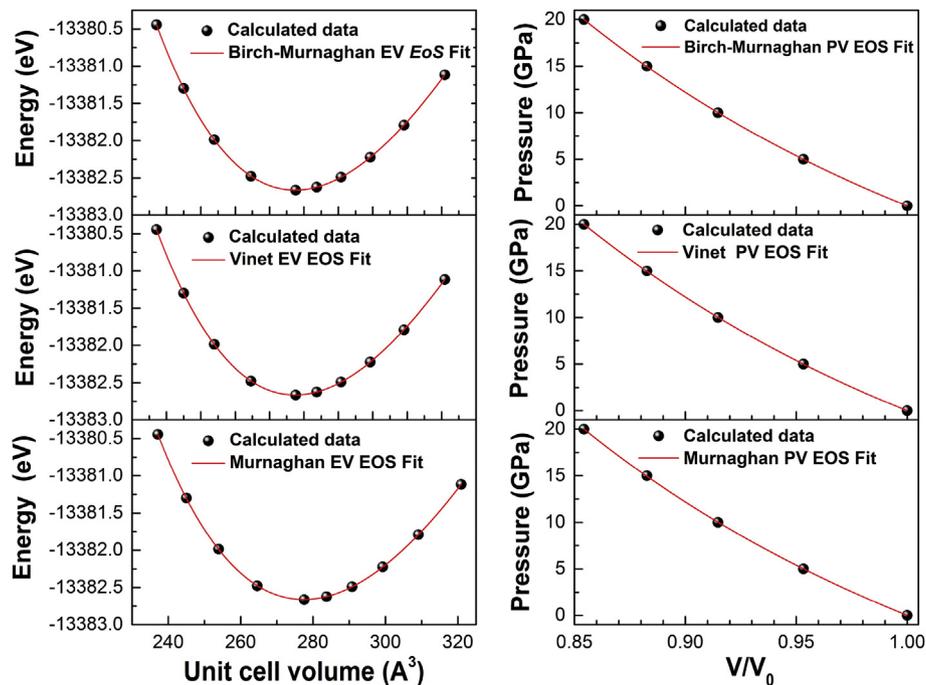


Fig. 2. Calculated total energy versus unit-cell volume (E–V) and pressure versus volume (P–V) for Ca_4TiN_4 . The solid lines are the fits of the E–V and P–V data to Birch–Murnaghan, Murnaghan and Vinet EOS.

Table 3

Values of the equilibrium bulk modulus (B_0 , in GPa) and its pressure derivative (B'_0) of Ca_4TiN_4 , as obtained from the adjustment of P–V and E–V data given by GGA according to three different equations of state (EOS).

	Birch–Murnaghan EOS Fit		Murnaghan EOS Fit		Vinet EOS Fit	
	E–V EOS	P–V EOS	E–V EOS	P–V EOS	E–V EOS	P–V EOS
B_0	93.19	95.68	92.49	96.34	93.49	95.49
B'_0	4.072	3.629	4.032	3.375	4.088	3.701

Fig. 3 displays the pressure dependence of the lattice parameters (a , b and c), unit-cell volume and angles (α , β and γ). From this figure, one notes that Ca_4TiN_4 is less compressible along the b -axis than along the a and c ones, and the c -axis is more shrinkable than the a one.

Calculated cohesive energy ($E_{\text{coh}} = -6.801$ (–7.211) eV using GGA (LDA)) and formation enthalpy ($\Delta H = -1.484$ (–1.729) eV using GGA (LDA)) through the well-known formulas [100] are negative, confirming the chemical and structural stability of the title compound.

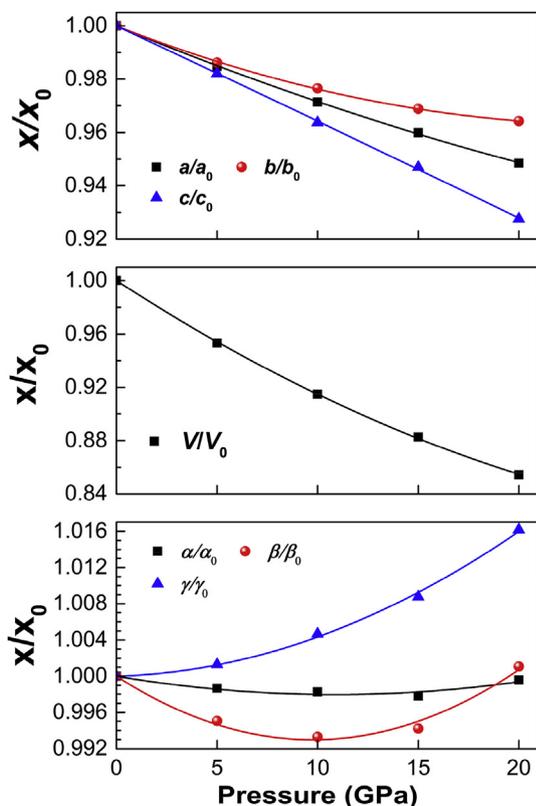


Fig. 3. Variation of the normalized lattice parameters and normalized volume versus pressure for Ca_4TiN_4 . The solid line is a parabola fit.

3.2. Electronic properties

3.2.1. Band structure and density of states

Calculated energy band dispersions along the high symmetry directions in BZ (Fig. 4), using GGA and LDA, are shown in Fig. 5. The overall profiles of the GGA and LDA band structures are almost identical. The top of the valence band occurs at the Z-point and the bottom of the conduction band at the Γ -point, demonstrating that Ca_4TiN_4 is an indirect ($Z \rightarrow \Gamma$) band gap semiconductor. Values of some GGA and LDA direct and indirect band gaps; $E_g(Z-\Gamma)$, $E_g(Z-Z)$, $E_g(Z-F)$ and $E_g(Z-Q)$, are given in Table 4. The GGA (LDA) $Z \rightarrow \Gamma$ fundamental band gap is equal to 1.625 (1.701) eV. Knowing that DFT within the common GGA and LDA underestimates the band gap value by approximately 30–50%, one can conclude that

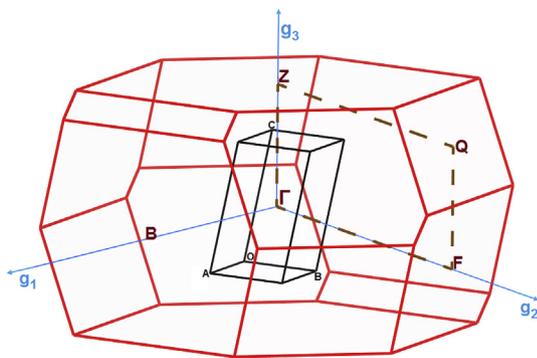


Fig. 4. Brillouin zone of the triclinic lattice of Ca_4TiN_4 . The brown dashed line corresponds to the path of the band structure diagram. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

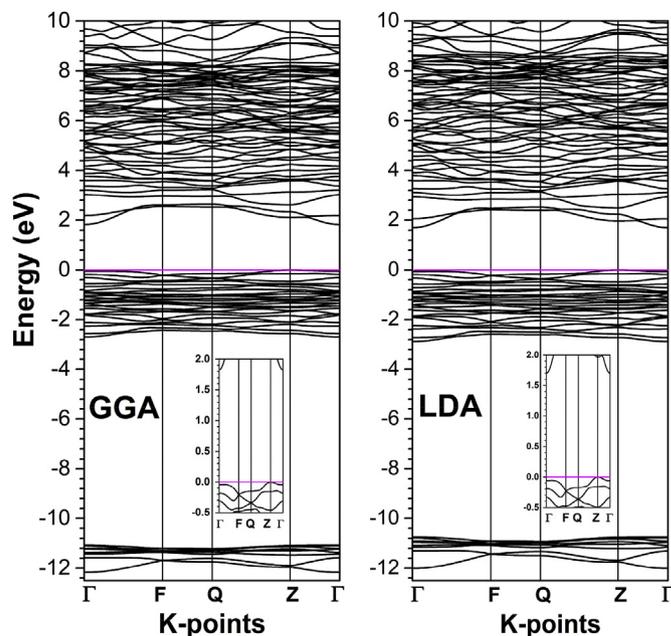


Fig. 5. Electronic band structure spectrum for Ca_4TiN_4 , using GGA-PBESol and LDA-CAPZ. Vertical lines represent high-symmetry points of the Brillouin zone. The horizontal solid red line designates the Fermi level which is taken as energy 0 eV. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

the real fundamental band gap should be at least higher than 2.2 eV. So, Ca_4TiN_4 can be classified as a wide band gap material and consequently it could be a candidate for suitable optical applications. Variations of some direct and indirect band gaps of Ca_4TiN_4 versus hydrostatic pressure up to 20 GPa are presented in Fig. 6. One notes the linear increase of the band gaps with increasing pressure. Nature of the fundamental band gap doesn't change under pressure effect in the considered range. First pressure derivatives (dE_g/dP) of the Ca_4TiN_4 band gaps, estimated from the linear fit of the $E_g(P)$ numerical data, are listed in Table 4.

Calculated total and atomic projected l -decomposed densities of states are graphed in Fig. 7. Valence band group in the $[-12.5 \text{ eV}, -11.0 \text{ eV}]$ energy range arises from the N-2s states. The upper valence band originates mainly from the N-2p states with a small participation from the Ti-3d states. The bottom of the conduction band comes entirely from the Ca-3d states. It is worthy to note that a hybridization between the Ti-3d and N-2p electronic states occurs in the $-3 \rightarrow -2 \text{ eV}$ energy windows, indicating the dominance of covalence character of the Ti–N bond.

3.2.2. Chemical bonding nature

To unveil the nature of the chemical bonding between the constituents of the Ca_4TiN_4 compound, calculation of Mulliken population analysis has been performed. The obtained results for atomic charges, charges transfer between atoms and bond population are summarized in Table 4. There is a transfer of electrons from the Ca and Ti atoms to the N one. The quantity of charges transferred from the Ca atom to the N one is more important than that transferred from the Ti atom to the N one. The transferred charges suggest the following effective valence state: $((\text{Ca}_4)^{+3.86}\text{Ti}^{+0.14}(\text{N}_4)^{-4})$ using GGA and $((\text{Ca}_4)^{+3.81}\text{Ti}^{+0.15}(\text{N}_4)^{-3.96})$ using LDA. For a perfect ionic bond, the difference between the formal ionic charge and the Mulliken charge (so-called effective ionic valence) for an ion is equal to zero. Thus, when this difference is greater than zero, a degree of covalency is expected and the level

Table 4
Calculated zero-pressure band gaps (E_g , in eV): Z- Γ , Z-Z, Z-F and Z-Q, and their first-pressure derivatives for Ca_4TiN_4 compound.

Direction		Energy band gap, E_g (0)	First pressure derivative of energy band gap, $\partial E_g/\partial P$ in unit 10^{-3} eV/GPa
Z- Γ	GGA	1.625	19.15
	LDA	1.701	—
Z-Z	GGA	1.969	7.31
	LDA	2.423	—
Z-F	GGA	2.433	6.02
	LDA	2.423	—
Z-Q	GGA	2.399	11.95
	LDA	2.388	—

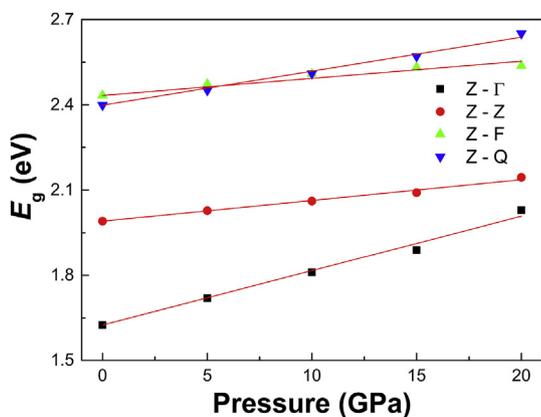


Fig. 6. Calculated pressure dependence of some band gaps for Ca_4TiN_4 compound using GGA.

of covalency increases with the increase of this difference [107]. It is found that the effective ionic valence is equal to 1.04 e (1.05 e) for Ca (1), 1.05 e (1.06 e) for Ca (2), 1.1 e (1.11 e) for Ca (3), 0.96 e (0.97 e) for Ca (4) and 1.86 e (1.86 e) for Ti, using GGA (LDA). This indicates that the Ca-N bond is dominantly ionic, whereas the Ti-N one is dominantly covalent. Furthermore, interatomic binding nature can be assessed from the Mulliken bond population. An ionic (covalent)

bond is characterized by a low (high) bond population [107]. Obtained results (see Table 4) suggest that the Ti-N bond is more covalent, whereas the Ca-N one is more ionic. The population ionicité (P_i), defined as [108]: $P_i = 1 - \exp[-(P_C - P)/P]$, where P is Mulliken bond population and P_C is the bond population of purely covalent bond, can also be used to unveil the chemical bonding character. For a pure covalent bond $P_C = 1$ and $P_i = 0$, while for a pure ionic bond, $P_i = 1$. Table 5 shows that the P_i of the Ca-N bond is higher than 0.92 (close to 1), suggesting its high level of ionicity and the P_i of the Ti-N bond is lower than 0.34, suggesting its high level of covalency. Thus, the chemical bonding in Ca_4TiN_4 exhibits a mixture of ionic and covalent characters.

To gain more insight into the nature of charge transfer between atoms and the bonding character, the charge density distribution map in a chosen crystallographic plane, which contains the three different chemical element forming Ca_4TiN_4 , is depicted in Fig. 8. From this figure, one notes that the charge density along the Ti-N is pronounced; indicating the existence of a directional bonding, i.e., a dominant covalent bonding between the Ti and N atoms. The hybridization between the Ti-3d and N-2p, which is clearly visible in the PDOS spectra shown in Fig. 7, is responsible for the covalent Ti-N bond. The quasi-spherical charge distribution around the Ca atoms and the absence of charge along the Ca-N bond indicate the dominant ionic character of the bonding between the Ca and N atoms.

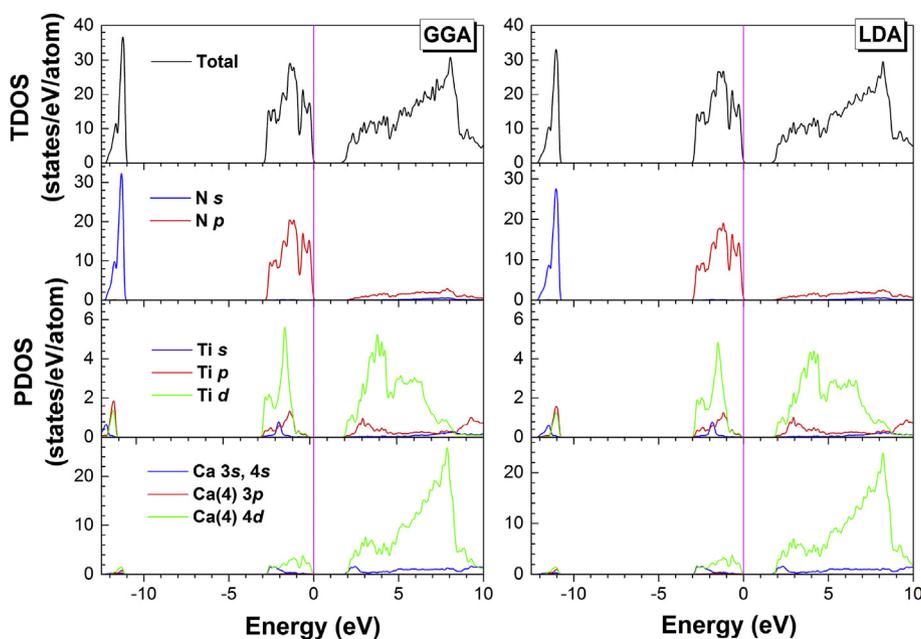
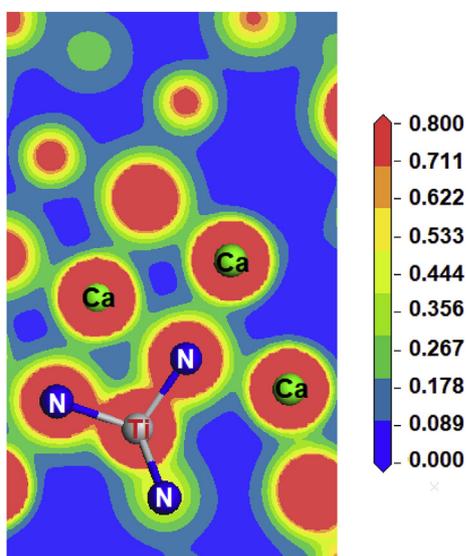


Fig. 7. Calculated TDOS and PDOS diagrams for Ca_4TiN_4 lattice using GGA and LDA methods.

Table 5Atomic charges (in unit e) around Ca, Ti and N atoms of Ca_4TiN_4 , bond length, bond population and population ionicity, obtained from the Mulliken population analysis.

Atom		s (e)	P (e)	d (e)	Total (e)	Charge (e)	Bond		Length (\AA)	Population, P	Population ionicity, P_i
N(1)	GGA	1.73	4.27	0.00	6.00	−1.00	N1–Ti	GGA	1.9270	0.71	0.34
	LDA	1.72	4.26	0.00	5.99	−0.99		LDA	1.9088	0.69	0.36
N(2)	GGA	1.75	4.24	0.00	5.98	−0.98	N2–Ti	GGA	1.9336	0.78	0.25
	LDA	1.74	4.24	0.00	5.97	−0.97		LDA	1.9186	0.77	0.26
N(3)	GGA	1.73	4.29	0.00	6.02	−1.02	N3–Ti	GGA	1.9482	0.74	0.30
	LDA	1.72	4.28	0.00	6.01	−1.01		LDA	1.9301	0.73	0.31
N(4)	GGA	1.74	4.26	0.00	6.00	−1.00	N4–Ti	GGA	1.9602	0.75	0.28
	LDA	1.74	4.26	0.00	5.99	−0.99		LDA	1.9426	0.74	0.30
Ca(1)	GGA	2.26	5.99	0.79	9.04	+0.96	N3–Ca2	GGA	2.3715	0.17	0.99
	LDA	2.25	5.99	0.81	9.05	+0.95		LDA	2.3428	0.16	0.99
Ca(2)	GGA	2.25	5.99	0.80	9.04	+0.96	N2–Ca2	GGA	2.3748	0.20	0.98
	LDA	2.24	5.99	0.83	9.06	+0.94		LDA	2.3488	0.19	0.99
Ca(3)	GGA	2.26	5.99	0.85	9.10	+0.90	N1–Ca3	GGA	2.3823	0.25	0.95
	LDA	2.25	5.99	0.87	9.11	+0.89		LDA	2.3488	0.24	0.96
Ca(4)	GGA	2.19	5.99	0.78	8.96	+1.04	N2–Ca2	GGA	2.3890	0.28	0.92
	LDA	2.19	5.99	0.80	8.97	+1.03		LDA	2.3578	0.27	0.93
Ti(1)	GGA	2.33	6.98	2.55	11.86	+0.14	N2–Ca1	GGA	2.3941	0.20	0.98
	LDA	2.23	6.96	2.58	11.86	+0.14		LDA	2.3643	0.19	0.99
							N1–Ca4	GGA	2.4143	0.16	0.99
							LDA	2.3868	0.16	0.99	
							N1–Ca3	GGA	2.4336	0.12	1.00
							LDA	2.4108	0.11	1.00	
							N1–Ca1	GGA	2.4411	0.16	0.99
							LDA	2.4174	0.15	1.00	
							N3–Ca2	GGA	2.4587	0.17	0.99
							LDA	2.4239	0.16	0.99	
							N3–Ca1	GGA	2.4609	0.21	0.98
							LDA	2.4293	0.20	0.98	
							N3–Ca3	GGA	2.4611	0.10	1.00
							LDA	2.4313	0.09	1.00	
							N4–Ca3	GGA	2.4703	0.22	0.97
							LDA	2.4284	0.22	0.97	
							N4–Ca3	GGA	2.4713	0.18	0.99
							LDA	2.4417	0.18	0.99	
							N3–Ca4	GGA	2.4724	0.14	1.00
							LDA	2.4425	0.13	1.00	
							N1–Ca4	GGA	2.5250	0.15	1.00
							LDA	2.4914	0.15	1.00	
							N4–Ca1	GGA	2.5394	0.20	0.98
							LDA	2.5033	0.20	0.98	
							N4–Ca4	GGA	2.5596	0.12	1.00
							LDA	2.5334	0.11	1.00	

**Fig. 8.** Electronic charge density map in a crystallographic plane that contains all constituent atoms of the Ca_4TiN_4 compound. The scale is in electrons/ \AA^3 .

3.2.3. Charge-carrier effective masses

Electron (m_e^*) and hole (m_h^*) effective masses were calculated following the procedure explained in Ref. [109]. Estimated m_h^* values at the Z-point towards both Q and Γ points and m_e^* at Γ -point towards both F and Z points in BZ are gathered in Table 6. One notes that m_h^* is larger than m_e^* , indicating that the mobility of electrons will be larger than that of holes. The hole effective mass is characterized by a noticeable anisotropy while the electron one exhibits a weak anisotropy. Evolution of the electron and hole effective masses of Ca_4TiN_4 under the effect of pressure up to 20 GPa are presented in Table 6. The hole effective mass increases in the $Z \rightarrow \Gamma$ direction and decreases in the $Z \rightarrow Q$ one with increasing pressure. The electron effective mass increases in the $\Gamma \rightarrow F$ direction and decreases in the $\Gamma \rightarrow Z$ one with increasing pressure.

3.3. Elastic constants and related properties

3.3.1. Single-crystal elastic constants

The triclinic single-crystal (completely unsymmetrical system) is characterized by twenty-one independent elastic constants (C_{ij}). The calculated values of the 21 C_{ij} s and the corresponding elastic compliances (S_{ij}) of the triclinic single-crystal Ca_4TiN_4 , using both GGA and LDA, are reported in Table 7.

When a crystal is compressed under hydrostatic pressure, the

Table 6
Effective electron masses m_e^* at the conduction-band minimum (CBM) and effective hole masses m_h^* at the valence-band maximum (VBM) for the triclinic Ca_4TiN_4 compound.

Pressure (GPa)		$\frac{m_h^*}{m_e}$ (Z → Q)	$\frac{m_h^*}{m_e}$ (Z → Γ)	$\frac{m_e^*}{m_e}$ (Γ → F)	$\frac{m_e^*}{m_e}$ (Γ → Z)
GGA	0	0.5501	0.9010	0.1382	0.1460
	5	0.4814	0.8316	0.1394	0.1388
	10	0.4345	0.8619	0.1458	0.1350
	15	0.3921	0.8687	0.1536	0.1333
	20	0.3555	0.9458	0.1702	0.1328
LDA	0	0.4859	0.8394	0.1451	0.1522

Table 7
Calculated elastic constants (C_{ij} , in GPa) and elastic compliances (S_{ij} , in 10^{-4}GPa^{-1}) using the GGA-PBESol and LDA-CAPZ methods for the triclinic system Ca_4TiN_4 .

Method		11	22	33	44	55	66	12	13	14	15	16
GGA	C_{ij}	183	155	139	58.7	51.0	52.6	57.2	55.7	−3.41	8.84	−7.09
	S_{ij}	65.2	104	113	176	199	192	−14.9	−16.8	6.76	−5.95	8.20
LDA	C_{ij}	194	164	151	61.4	54.8	56.0	65.2	63.1	−3.74	8.18	−7.34
	S_{ij}	62.7	101	106	168	187	179	−15.7	−16.6	7.12	−4.70	7.03
Method		23	24	25	26	34	35	36	45	46	56	
GGA	C_{ij}	84.5	11.8	9.75	−2.94	−0.332	6.08	0.710	−1.51	−1.69	−1.87	
	S_{ij}	−56.6	−22.1	−11.0	3.45	10.8	0.312	−6.61	7.14	5.41	5.89	
LDA	C_{ij}	92.2	12.3	12.0	−1.96	1.00	2.49	−2.04	−2.41	−0.51	−1.17	
	S_{ij}	−54.5	−21.0	−18.3	−1.10	8.61	10.0	0.091	10.6	2.26	3.11	

linear compressibility (β_X) is related to the elastic compliance and the direction cosine. For an arbitrary direction of the triclinic crystal, β_X is given by the following expression [110]:

$$\beta_X = (S_{11} + S_{12} + S_{13})l_1^2 + (S_{16} + S_{26} + S_{36})l_1l_2 + (S_{15} + S_{25} + S_{35})l_3l_1 + (S_{12} + S_{22} + S_{23})l_2^2 + (S_{14} + S_{24} + S_{34})l_2l_3 + (S_{13} + S_{23} + S_{33})l_3^2, \quad (1)$$

Here, l_1 , l_2 and l_3 are the direction cosine. For a triclinic system, the linear compressibilities along the [100], [010] and [001] crystallographic directions are given by the following expressions [110]:

$$\begin{cases} \beta_{[100]} = (S_{11} + S_{12} + S_{13}) \\ \beta_{[010]} = (S_{12} + S_{22} + S_{23}) \\ \beta_{[001]} = (S_{13} + S_{23} + S_{33}) \end{cases} \quad (2)$$

The obtained linear compressibilities using GGA (LDA) are $\beta_{[100]} = 0.00335$ (0.00305) GPa^{-1} , $\beta_{[010]} = 0.00335$ (0.00304) GPa^{-1} and $\beta_{[001]} = 0.00397$ (0.00354) GPa^{-1} . It is obvious that Ca_4TiN_4 is more compressible along the [001] direction. The compressibilities of Ca_4TiN_4 along the [100] and [010] directions are quite equal. The volume compressibility (β_V) can be calculated from $\beta_{[100]}$, $\beta_{[010]}$ and $\beta_{[001]}$ as follows [110]:

$$\beta_V = \beta_{[100]} + \beta_{[010]} + \beta_{[001]} = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}) \quad (3)$$

The volume compressibility of Ca_4TiN_4 is approximately equal to 0.01052 (0.00963) GPa^{-1} using GGA (LDA). Calculated bulk modulus B from β_V ($B = 1/\beta_V$) is equal to 95.02 (103.84) GPa, using GGA (LDA). The B value calculated from the volume compressibility agrees very well with that obtained from the EOS fitting.

Mechanical stability of a crystal, which requires that the elastic energy be positive, is verified when the set of elastic constants (C_{ij})

satisfies special restrictions. This criterion is satisfied if a symmetric matrix \tilde{G}_{ij} has a positive determinant [111,112]. The symmetric matrix \tilde{G}_{ij} for any structure type is defined as follows:

$$\begin{vmatrix} \tilde{C}_{11} & \tilde{C}_{12} & \tilde{C}_{13} & 2C_{14} & 2C_{15} & 2C_{16} \\ \tilde{C}_{21} & \tilde{C}_{22} & \tilde{C}_{23} & 2C_{24} & 2C_{25} & 2C_{26} \\ \tilde{C}_{31} & \tilde{C}_{32} & \tilde{C}_{33} & 2C_{34} & 2C_{35} & 2C_{36} \\ 2C_{41} & 2C_{42} & 2C_{43} & 4\tilde{C}_{44} & 4\tilde{C}_{45} & 4\tilde{C}_{46} \\ 2C_{51} & 2C_{52} & 2C_{53} & 4\tilde{C}_{54} & 4\tilde{C}_{55} & 4\tilde{C}_{56} \\ 2C_{61} & 2C_{62} & 2C_{63} & 4\tilde{C}_{64} & 4\tilde{C}_{65} & 4\tilde{C}_{66} \end{vmatrix} \quad (4)$$

Here, $\tilde{C}_{\alpha\alpha} = C_{\alpha\alpha} - P$ ($\alpha = 1, \dots, 6$), $\tilde{C}_{12} = C_{12} + P$, $\tilde{C}_{13} = C_{13} + P$, $\tilde{C}_{23} = C_{23} + P$ and P is the pressure. The calculated C_{ij} values for Ca_4TiN_4 obey the aforementioned mechanical stability condition, which means that this compound is mechanically stable.

3.3.2. Polycrystalline elastic moduli

Polycrystalline elastic moduli of a solid can be calculated from its single-crystal elastic constants via Voigt-Reuss-hill approximations [113–115]. Voigt approximation gives the upper limit of the bulk (B_V) and shear (G_V) moduli and Reuss approximation provides the lower limit of the bulk (B_R) and shear (G_R) moduli. Hill demonstrated that the effective values of the bulk (B_H) and shear (G_H) moduli are equal to the arithmetic mean of these limit values:

$$B_H = (B_V + B_R)/2, G_H = (G_V + G_R)/2 \quad (5)$$

For a triclinic crystal, the Voigt and Reuss bulk and shear moduli are given as follows:

$$B_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12} + C_{23} + C_{13}) \quad (6)$$

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - \frac{1}{15}(C_{12} + C_{23} - C_{13}) + \frac{1}{5}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (7)$$

$$(B_R)^{-1} = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{23} + S_{13}) \quad (8)$$

$$(G_R) = 15/[4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{23} + S_{13}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})] \quad (9)$$

Others polycrystalline elastic moduli, such as the Young's modulus (E) and Poisson ratio's σ , can be computed from the bulk and shear moduli using the following expressions:

$$E_H = 9B_H G_H / (3B_H + G_H), \sigma_H = (3B_H - 2G_H) / (6B_H + 2G_H) \quad (10)$$

Computed values of the polycrystalline elastic moduli, namely, the bulk modulus B , shear modulus G , Young's modulus E and Poisson's ratio σ , for Ca_4TiN_4 , through the Voigt-Reuss-Hill schemes, are listed in Table 8. One notes that calculated B value from the elastic constants agree well with that obtained from the EOS fit. This constitutes another proof of the reliability of the calculated elastic constants. The B value is twice the G one, indicating that resistance of Ca_4TiN_4 to shear deformation is less than that to compressional one. The moderate values of B , G and E indicate that Ca_4TiN_4 is rather soft material. According to Pugh's criterion [116], brittle character is predicted when $B/G < 1.75$; otherwise, the material behaves in a ductile manner. The calculated B/G value is equal to 1.95 (2.03) using GGA (LDA), suggesting that Ca_4TiN_4 is rather ductile.

3.3.3. Elastic anisotropy

Calculated Reuss and Voigt bulk and shear moduli can be used to quantify the extent of elastic anisotropy of Ca_4TiN_4 via the universal elastic anisotropy index $A^U = 5G_V/G_R + B_V/B_R - 6$ [117], where the subscript V and R stand respectively to Voigt and Reuss approximations. For an elastically isotropic material, $A^U = 0$, so, any deviation of A^U from zero is a measure of the elastic anisotropy extent. Computed value of A^U for Ca_4TiN_4 using GGA (LDA) is equal to 0.435 (0.439), indicating that the considered material is characterized by a noticeable elastic anisotropy. Calculated Young's modulus (E_{11} , E_{22} and E_{33}) and Poisson's ratio (σ_{xy} , σ_{xz} , σ_{yx} , σ_{yz} , σ_{zx} and σ_{zy}) components (Table 8) confirm that Ca_4TiN_4 exhibits a strong elastic anisotropy.

Table 8

Calculated isotropic bulk modulus (B , in GPa), isotropic shear modulus (G , in GPa), isotropic and anisotropic Young's modulus (E and E_{ii} in GPa), isotropic and anisotropic Poisson's ratio (σ and σ_{ij}), and Vickers hardness (H^V in GPa) for the triclinic Ca_4TiN_4 .

Method	B			G			E_H	σ_H	A^U	B_H/G_H
	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H				
GGA	96.82	95.01	95.91	51.07	47.15	49.11	123.7	0.2851	0.4352	1.953
LDA	105.5	103.9	104.7	53.70	49.51	51.61	133.0	0.2883	0.4386	2.029
Method	E_{ii}			σ_{ij}			σ_{yz}	σ_{zx}	σ_{zy}	H^V
	E_{xx}	E_{yy}	E_{zz}	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yx}				
GGA	153.3	96.6	88.43	0.2287	0.2576	0.1441	0.5465	0.1485	0.5002	5.918
LDA	159.3	99.4	93.9	0.2503	0.2639	0.1561	0.5421	0.1556	0.5123	5.779

3.3.4. Debye temperature

Debye temperature θ_D , an important physical parameter related to many physical phenomena, can be calculated from B and G through the well-known relationships [118]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n N \rho}{4\pi M} \right]^{1/3} \bar{v}_m \quad (11)$$

$$\bar{v}_m = \left(\frac{1}{3} \left[\frac{2}{\bar{v}_l^3} + \frac{1}{\bar{v}_t^3} \right] \right)^{-1/3}, \bar{v}_l = \sqrt{(3B + 4G)/3\rho}, \bar{v}_s = \sqrt{G_H/\rho} \quad (12)$$

Here, h is Planck's constant, k_B is Boltzmann's constant, n is the number of atoms per molecule, N is Avogadro's number, ρ is the mass density, M is the molecular weight, \bar{v}_m is the average sound velocity, and \bar{v}_l and \bar{v}_s are respectively the average longitudinal and shear sound velocities. The considered compound is characterized by a relatively high Debye temperature $\theta_D = 521$ (536) K using GGA (LDA), suggesting a relatively high thermal conductivity. Some other fundamental physical parameters, such Grüneisen constant γ , Vickers hardness H_V and minimum thermal conductivity κ_{min} were predicted from the elastic moduli and listed in Table 9.

3.4. Thermodynamic properties

Fig. 9(a) displays temperature dependence of the unit-cell volume at some fixed pressures: $P = 0, 5, 10$ and 15 GPa. The unit-cell volume is almost constant for temperatures lower than 150 K, then its non-linear increase with increasing temperature becomes important for temperatures higher than 150 K. The rate of the unit-cell increase with increasing temperature decreases with increasing applied pressure. At a fixed pressure, the volume versus temperature curve in temperature range between 200 and 1350 K is fitted to a second-order polynomial. The estimated first- and second-order temperature derivatives of volume: $\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P$ and $\left. \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right|_P$ are respectively equal to $4.98 \text{ \AA}^3/\text{K}$ and $2.869 \times 10^{-6} \text{ \AA}^3/\text{K}^2$ at 0 GPa, $4.12 \text{ \AA}^3/\text{K}$ and $1.484 \times 10^{-6} \text{ \AA}^3/\text{K}^2$ at 5 GPa, $3.49 \text{ \AA}^3/\text{K}$ and $9.527 \times 10^{-6} \text{ \AA}^3/\text{K}^2$ at 10 GPa, and $3.02 \text{ \AA}^3/\text{K}$ and $6.909 \times 10^{-6} \text{ \AA}^3/\text{K}^2$ at 15 GPa. The estimated equilibrium unit-cell volume at ambient

Table 9

Density (ρ in g/cm^3), longitudinal transverse and average sound velocities (\bar{v}_l , \bar{v}_t and \bar{v}_m , in m/s), Debye temperature (θ_D , in K), Grüneisen constant (γ) and minimum thermal conductivity (κ_{min} , in $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), calculated for Ca_4TiN_4 at 0 GPa using GGA and LDA.

Method	ρ	\bar{v}_l	\bar{v}_t	\bar{v}_m	θ_D	γ	κ_{min}
GGA	3.162	7145	3941	4392	525.7	1.662	1.223
LDA	3.277	7277	3968	4426	536.1	1.703	1.265

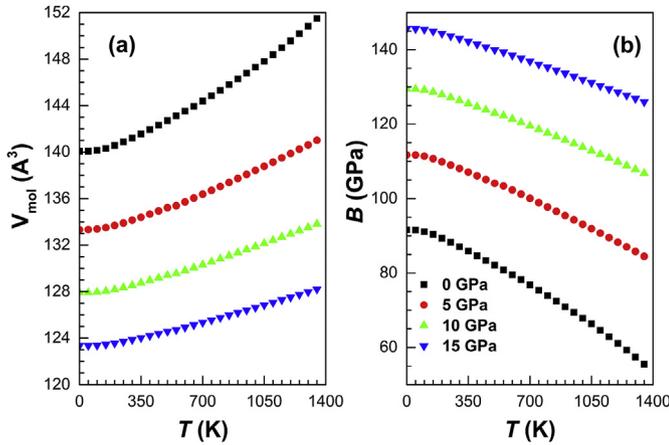


Fig. 9. Variation of the unit-cell volume and bulk modulus of Ca_4TiN_4 with temperature at some fixed pressures.

temperature (300 K) and zero pressure is 141.205 \AA^3 . In opposite to the volume versus temperature behavior, the bulk modulus decreases with increasing temperature, as it is shown in Fig. 9(b). For temperature higher than 200 K, the bulk modulus decreases quasi-linearly with increasing temperature. The B versus T curve is fitted to a second order polynomial. The first- and second-order temperature derivatives: $\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_P$ and $\left(\frac{\partial^2 B}{\partial T^2}\right)_P$ are respectively equal to -0.0188 GPa/K and $-6.721 \times 10^{-6} \text{ GPa/K}^2$ at 0 GPa, -0.0165 GPa/K and $-3.621 \times 10^{-6} \text{ GPa/K}^2$ at 5 GPa, -0.0149 GPa/K and $-2.306 \times 10^{-6} \text{ GPa/K}^2$ at 10 GPa, and -0.0136 GPa/K and $-1.589 \times 10^{-6} \text{ GPa/K}^2$ at 15 GPa.

Volume expansion under temperature effect is quantified by the volume thermal expansion parameter α , which is defined as $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$. Variation of the thermal expansion of the studied compound with temperature at some fixed pressures is illustrated in Fig. 10(a). For a given pressure, the thermal expansion increases sharply and non-linearly with increasing temperature for $T < 350 \text{ K}$, then for $T > 350 \text{ K}$, the increase becomes moderate and almost linear. The increase of applied pressure moderates the effect of temperature on the thermal expansion. At 300 K, the thermal expansion is equal to $4.761 \times 10^{-5}/\text{K}$ at 0 GPa, $3.705 \times 10^{-5}/\text{K}$ at 5 GPa, $3.050 \times 10^{-5}/\text{K}$ at 10 GPa and $2.596 \times 10^{-5}/\text{K}$ at 15 GPa.

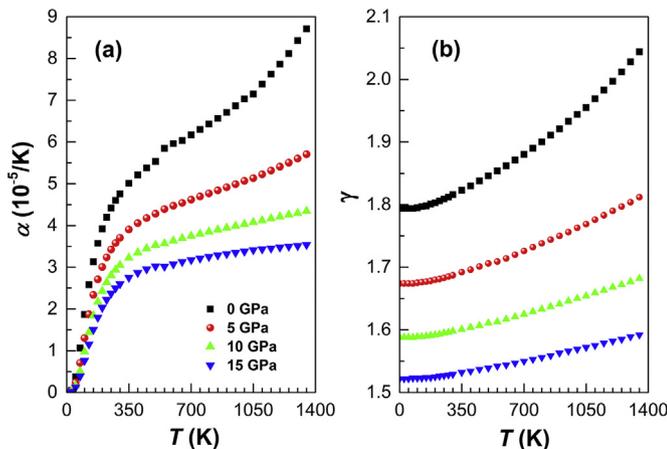


Fig. 10. Variation of the volume thermal expansion coefficient and Grüneisen parameter of Ca_4TiN_4 with temperature at some fixed pressures.

Temperature dependence of the Grüneisen coefficient at $P = 0, 5, 10$ and 15 GPa is presented in Fig. 10(b). For temperature less than 100 K, Grüneisen coefficient (γ) is nearly constant. For $T > 100 \text{ K}$, γ increases non-linearly with increasing temperature. The γ versus T curve is well fitted to a second-order polynomial. The estimated first- and second-order temperature derivatives of Grüneisen coefficient: $\left(\frac{\partial \gamma_G}{\partial T}\right)_P$ and $\left(\frac{\partial^2 \gamma_G}{\partial T^2}\right)_P$ are respectively equal to $7.501 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ and $8.473 \times 10^{-8} \text{ K}^{-2}$, at zero pressure, $6.050 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ and $3.538 \times 10^{-8} \text{ K}^{-2}$, at 5 GPa, $4.786 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ and $1.977 \times 10^{-8} \text{ K}^{-2}$ at 10 GPa, and $3.799 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ and $1.343 \times 10^{-8} \text{ K}^{-2}$, at 15 GPa. Grüneisen coefficient increases with increasing pressure.

Temperature dependence of the heat capacities C_V and C_P of

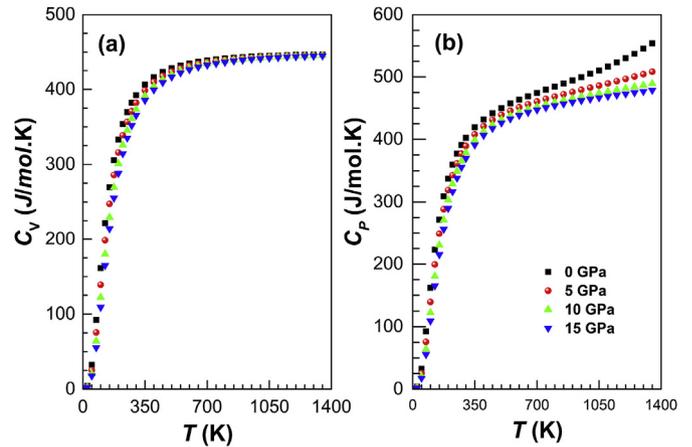


Fig. 11. Variation of the specific heat capacities C_V and C_P of Ca_4TiN_4 as function of temperature at some fixed pressure.

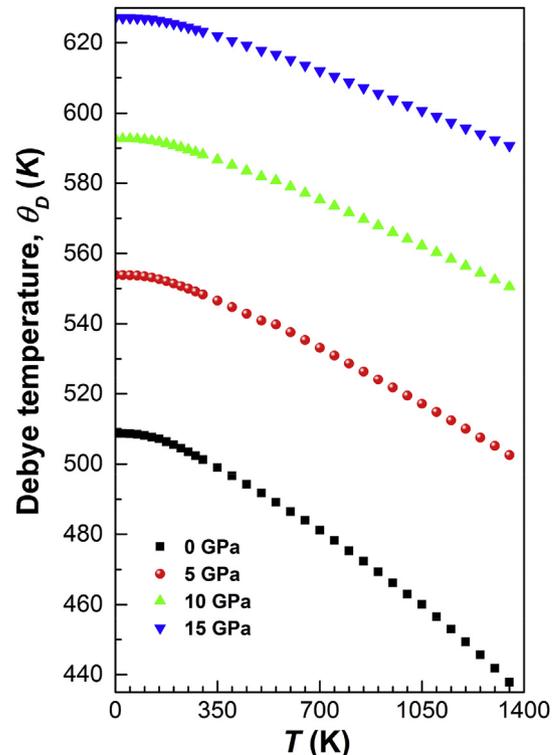


Fig. 12. Variation of the Debye temperature versus temperature for Ca_4TiN_4 .

Table 10

Pressure and temperature dependencies of molecular volume (V_m), bulk modulus (B), thermal expansion (α), Grüneisen parameter (γ), entropy (S), free enthalpy (G), heat capacities (C_V and C_P) and Debye temperature (θ_D) of Ca_4TiN_4 , computed through the quasi-harmonic Debye model.

(GPa)	T (K)	V_m (Å^3)	B (GPa)	α $10^5/\text{K}$	γ	S (KJ/mol)	G (KJ/mol)	C_V (J/mol.K)	C_P (J/mol.K)	θ_D (K)
0	0	140.07	91.62	0	1.794	0	−62.94	0	0	508.66
	300	141.20	87.07	4.761	1.816	398.00	−113.33	392.06	402.22	501.28
	600	143.52	79.49	5.960	1.862	700.09	−282.22	434.56	463.50	486.50
	900	146.28	70.94	6.709	1.921	894.03	−522.98	442.94	494.32	469.30
	1200	149.57	61.09	7.866	1.997	1041.3	−814.08	445.85	529.90	449.32
5	0	133.34	111.7	0	1.674	0	759.46	0	0	553.92
	300	134.15	108.0	3.705	1.687	363.28	714.84	382.10	389.26	548.32
	600	135.71	102.3	4.474	1.714	656.83	557.73	431.46	451.32	537.60
	900	137.72	95.46	4.916	1.75	845.19	330.67	441.46	475.64	524.11
	1200	139.87	88.27	5.410	1.79	984.86	55.30	444.95	496.66	509.99
10	0	127.92	129.5	0	1.588	0	1545.6	0	0	592.67
	300	128.54	126.4	3.050	1.598	336.81	1505.2	373.29	378.74	588.11
	600	129.80	121.39	3.634	1.617	624.96	1357.1	428.76	443.87	578.94
	900	131.35	115.74	3.945	1.641	809.82	1140.2	440.17	465.82	567.90
	1200	132.97	109.8	4.211	1.668	946.08	875.89	444.19	481.63	556.46
15	0 K	123.35	145.7	0	1.522	0	2301.8	0	0	627.14
	300	123.86	142.9	2.596	1.529	315.37	2264.9	365.26	369.61	623.26
	600	124.92	138.5	3.073	1.544	599.06	2123.9	426.25	438.39	615.11
	900	126.18	133.63	3.318	1.563	781.60	1915.2	438.98	459.47	605.55
	1200	127.51	128.59	3.475	1.582	915.84	1659.7	443.50	472.76	595.70

Ca_4TiN_4 , at fixed pressures: $P = 0, 5, 10$ and 15 GPa, is displayed in Fig. 11a and b panels. C_V and C_P show a quite similar behavior for temperature below 300 K; both of them increase rapidly with increasing temperature. For $T > 300$ K, C_V tends toward the Dulong-Petit limit, which is equal to $448.98 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, while C_P continues its increase with increasing temperature. One notes that at high temperature, the rate of C_P increase with temperature decreases significantly with increasing pressure.

Variation of Debye temperature (θ_D) with temperature is recapitulated in Fig. 12. Debye temperature is nearly constant for temperature below than 125 K, and it decreases non-linearly with increasing temperature for $T > 125$ K. The evolution of θ_D with temperature in the range 125 – 1350 K follows the following relations:

$$\begin{cases} \theta_D(T, 0 \text{ GPa}) = 512.7 - 3.378 \times 10^{-2}T - 1.589 \times 10^{-5}T^2 \\ \theta_D(T, 5 \text{ GPa}) = 557.4 - 2.812 \times 10^{-2}T - 9.494 \times 10^{-6}T^2 \\ \theta_D(T, 10 \text{ GPa}) = 595.9 - 2.470 \times 10^{-2}T - 6.811 \times 10^{-5}T^2 \\ \theta_D(T, 15 \text{ GPa}) = 630.2 - 2.215 \times 10^{-2}T - 5.467 \times 10^{-5}T^2 \end{cases} \quad (13)$$

Table 10 reports calculated values for the unit-cell volume, bulk modulus, thermal expansion, Grüneisen coefficient, heat capacities, Debye temperature, entropy (S) and Gibbs free energy (G) at some selected pressures and temperatures. At a fixed temperature, the unit-cell volume, thermal expansion, Grüneisen coefficient, entropy and heat capacities decrease with increasing pressure, while the bulk modulus, Debye temperature and Gibbs free energy increase with increasing pressure.

4. Conclusion

In summary, we used the PP-PW approach based on DFT to calculate for the first time the structural, elastic, electronic, chemical bonding and thermodynamic properties of Ca_4TiN_4 . Calculated equilibrium lattice parameters, including lattice parameters (a , b and c), angles (α , β and γ), atomic position coordinates and bond lengths, are in excellent agreement with available experimental data. Electronic structure calculations show that Ca_4TiN_4 has an indirect ($Z \rightarrow \Gamma$) band gap of 1.625 (1.701) eV using GGA (LDA)

functional. The nature of the fundamental band gap $Z \rightarrow \Gamma$ doesn't change with increasing applied pressure up to 15 GPa. Based on PDOS, Mulliken population analysis and charge density distribution calculations, we find that the Ca–N bond is more ionic while the Ti–N one is more covalent. The hole effective mass is largely higher than that of electron. Hole and electron effective masses exhibit a strong anisotropy. Single-crystal and polycrystalline elastic moduli were predicted. Obtained results suggest that Ca_4TiN_4 is mechanically stable and ductile with a strong elastic anisotropy. Some physical parameters related to the elastic constants, such as Debye temperature, Vickers hardness, minimum thermal conductivity, Grüneisen coefficient and average sound wave velocity, were predicted. Temperature dependence of the unit-cell volume, bulk modulus, thermal expansion, Grüneisen coefficient, heat capacities and Debye temperature at some fixed pressures were predicted through the quasi-harmonic Debye model.

References

- [1] S.J. Clarke, F.J. DiSalvo, Synthesis and structure of one-, two-, and three-dimensional alkaline earth metal gallium Nitrides: $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{N}_4$, $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{N}_4$, and $\text{Sr}_3\text{Ga}_3\text{N}_5$, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 1143–1148.
- [2] F.J. DiSalvo, Solid-state chemistry: a rediscovered chemical frontier, *Science* 247 (1990) 649–655.
- [3] N.E. Brese, M. O'Keeffe, in: M.J. Clarke (Ed.), *Structure and Bonding* 79, Springer Verlag, Berlin, 1992, p. 307.
- [4] E. Orisakwe, B. Fontaine, D.H. Gregory, R. Gautier, J.F. Halet, Theoretical study on the structural, electronic and physical properties of layered alkaline-earth-group-4 transition-metal nitrides AEMN_2 , *RSC Adv.* 4 (2014) 31981–31987.
- [5] G. Farault, R. Gautier, C.F. Baker, A. Bowman, D.H. Gregory, Crystal chemistry and electronic structure of the metallic ternary nitride, SrTiN_2 , *Chem. Mater.* 15 (2003) 3922–3929.
- [6] A. Kaur, E.R. Ylvisaker, Y. Li, G. Galli, W.E. Pickett, First-principles study of electronic and vibrational properties of BaHfN_2 , *Phys. Rev. B* 82 (2010) 155125–155133.
- [7] M.Y. Chern, F.J. DiSalvo, Synthesis, structure, electric, and magnetic properties of CaNiN , *J. Solid State Chem.* 88 (1990) 459–464.
- [8] J.Y. Huang, L.-C. Tang, M.H. Lee, Ab initio study of the structural and optical properties of orthorhombic ternary nitride crystals, *J. Phys. Condens. Matter* 13 (2001) 10417–10431.
- [9] A. Haddou, H. Khachai, R. Khenata, F. Litimein, A. Bouhemadou, G. Murtaza, Elastic, optoelectronic, and thermal properties of cubic CSi_2N_4 : an ab initio study, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 8235–8243.
- [10] M. Moakafi, R. Khenata, A. Bouhemadou, N. Benkhetto, D. Rached, Elastic, electronic and optical properties of SiGe_2N_4 under pressure: an ab initio study, *Phys. Lett. A* 373 (2009) 2393–2398.
- [11] A. Bedjaoui, A. Bouhemadou, S. Bin-Omran, Structural, elastic and

- thermodynamic properties of tetragonal and orthorhombic polymorphs of Sr_2GeN_2 : an ab initio investigation, High Press. Res. 36 (2016) 198–219.
- [12] R.S. Ningthoujam, N.S. Gajbhiye, Synthesis, electron transport properties of transition metal nitrides and applications, Prog. Mater. Sci. 70 (2015), 50–154.
- [13] K. Haddadi, A. Bouhemadou, S. Bin-Omran, Structural, elastic, electronic, chemical bonding and thermodynamic properties of CaMg_2N_2 and SrMg_2N_2 : first-principles calculations, Comput. Mater. Sci. 53 (2012) 204–213.
- [14] P.E. Schmid, R. Sanjinés, M. Diserens, C. Wiemer, F. Lévy, P. Hones, Electronic states and mechanical properties in transition metal nitrides, Surf. Coat. Technol. 120–121 (1999) 284–290.
- [15] F. Arab, F. Ali Sahraoui, K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, Phase stability, mechanical and thermodynamic properties of orthorhombic and trigonal MgSiN_2 : an ab initio study, Phase Transitions 89 (2016) 480–513.
- [16] N.T. Ruiz, M. Segalés, D.H. Gregory, The chemistry of ternary and higher lithium nitrides, Coord. Chem. Rev. 257 (2013) 1978–2014.
- [17] W. Schnick, Angew. Chem., solid-state chemistry with nonmetal nitrides, Int. Educ. 32 (1993) 806–818.
- [18] W. Schnick, H. Huppertz, Nitridosilicates—a significant extension of silicate chemistry, Chem. Eur. J. 3 (1997) 679–683.
- [19] M. O’Keeffe, P. Rauch, F.J. DiSalvo, Structure of Ta_3N_5 at 16 K by time-of-flight neutron diffraction, Acta Crystallogr. C47 (1991) 2291–2294.
- [20] F.J. DiSalvo, S.J. Clarke, Ternary nitrides – a rapidly growing class of new materials, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 1 (1996) 241–249.
- [21] D.H. Gregory, Structural families in nitride chemistry, Dalton Trans. (1999) 259–270.
- [22] R. Kniep, Ternary and quaternary metal nitrides: a new challenge for solid state chemistry, Pure Appl. Chem. 69 (1997) 185–192.
- [23] R. Niewa, H. Jacobs, Group V and VI alkali Nitridometalates: a growing class of compounds with structures related to silicate chemistry, Chem. Rev. 96 (1996) 2053–2062.
- [24] A. Simon, Group 1 and 2 suboxides and subnitrides—metals with atomic size holes and tunnels, Coord. Chem. Rev. 163 (1997) 253–270.
- [25] D.H. Gregory, Nitride chemistry of the s-block elements, Coord. Chem. Rev. 215 (2001) 301–345.
- [26] D.A. Headspith, M.G. Francesconi, Transition metal pnictide-halides: a class of under-explored compounds, Top. Catal. 52 (2009) 1611–1627.
- [27] L. Hongmei, W. Haiyan, Z. Guiyu, B. Eve, M.M. Thomas, K.B. Anthony, J. Quanxi, A review of epitaxial metal-nitride films by polymer-assisted deposition, Trans. Electr. Electron. Mater. 11 (2010) 54–60.
- [28] J.M. Cameron, R.W. Hughes, Y. Zhao, D.H. Gregory, Ternary and higher pnictides; prospects for new materials and applications, Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 4099–4118.
- [29] N.T. Ruiz, M. Segalés, D.H. Gregory, The chemistry of ternary and higher lithium nitrides, Coord. Chem. Rev. 257 (2013) 1978–2014.
- [30] Z.A. Gál, P.M. Mallinson, H.J. Orchard, S.J. Clarke, Synthesis and structure of alkaline earth silicon Nitrides: BaSiN_2 , SrSiN_2 , and CaSiN_2 , Inorg. Chem. 43 (13) (2004) 3998–4006.
- [31] H. Luo, H. Wang, Z. Bi, D.M. Feldmann, Y. Wang, A.K. Burrell, T.M. McCleskey, E. Bauer, M.E. Hawley, Q. Jia, Epitaxial ternary nitride thin films prepared by a chemical solution method, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 15224–15225.
- [32] D.H. Gregory, P.M. O’Meara, A.G. Gordon, D.J. Siddons, A.J. Blake, M.G. Barker, T.A. Hamor, P.P. Edwards, Layered ternary transition metal nitrides; synthesis, structure and physical properties, J. Alloy. Comp. 317–318 (2001) 237.
- [33] A. El-Himri, P. Núñez, F. Sapiña, R. Ibáñez, A. Beltrán, J. Martínez-Agudo, Synthesis of new molybdenum–tungsten, vanadium–tungsten and vanadium–molybdenum–tungsten oxynitrides from freeze-dried precursors, J. Solid State Chem. 177 (2004) 2423–2431.
- [34] A. Fischer, J.O. Müller, M. Antonietti, A. Thomas, Synthesis of ternary metal nitride nanoparticles using mesoporous carbon nitride as reactive template, ACS Nano 2 (2008) 2489–2496.
- [35] A. Gomathi, Ternary metal nitrides by the urea route, Mater. Res. Bull. 42 (2007) 870–874.
- [36] D.A. Vennos, M.E. Badding, F.J. DiSalvo, Synthesis, structure, and properties of a new ternary metal nitride, Ca_3CrN_3 , Inorg. Chem. 29 (1990) 4059–4062.
- [37] D.A. Vennos, F.J. DiSalvo, Synthesis and characterization of a new ternary nitride, Ca_3VN_3 , J. Solid State Chem. 98 (1992) 318–322.
- [38] T. Yamamoto, S. Kikkawa, F. Kanamaru, A new compound, Ca_3CoN_3 , with a trigonal planar $[\text{CoN}_3]^{6-}$ anion, J. Solid State Chem. 119 (1995) 161–163.
- [39] M.Y. Chern, D.A. Vennos, F.J. DiSalvo, Synthesis, structure, and properties of anti-perovskite nitrides Ca_3MN , M = P, As, Sb, Bi, Ge, Sn, and Pb, J. Solid State Chem. 96 (1992) 415–425.
- [40] A. Gudat, S. Haag, R. Kniep, A. Rabenau, On the crystal structure of BaNiN , a low valency nitridonnicolate (I), J. Less Common. Met. 159 (1990) L29–L31.
- [41] H. Jacobs, E. von Pinkowski, Synthese ternärer nitride von alkalimetallen: verbindungen mit tantal, MTaN_2 MIT $\text{M} \equiv \text{Na, K, Rb und Cs}$, J. Less Common. Met. 146 (1989) 147–160.
- [42] A. Gudat, P. Hohn, R. Kniep, A. Rabenau, Die Kristallstrukturen der isotypen Verbindungen $\text{Ba}_3[\text{Mon}_4]$ und $\text{Ba}_3[\text{WN}_4]$, Z. Naturforschung 46b (1991) 566–572.
- [43] S.H. Elder, L.H. Doerrer, F.J. DiSalvo, J.B. Parise, D. Guyomard, J.M. Tarascon, Lithium molybdenum nitride (LiMoN_2): the first metallic layered nitride, Chem. Mater. 4 (1992) 928–937.
- [44] P.S. Herle, M.S. Hegde, N.Y. Vasanthacharya, J. Gopalakrishnan, G.N. Subbanna, Synthesis, structure, and properties of LiWN_2 , J. Solid State Chem. 112 (1994) 208–210.
- [45] D.S. Bem, C.P. Gibson, H.-C. zur Loye, Synthesis of intermetallic nitrides by solid-state precursor reduction, Chem. Mater. 5 (1993) 397–399.
- [46] D.S. Bem, J.D. Houmes, H.-C. zur Loye, in: J. Rouxel, M. Tournoux, R. Brec (Eds.), Materials Science Forum: Soft Chemistry Routes to New Materials: Chimie Douce, vols 152–153, Trans Tech Publications, Switzerland, 1993, p. 183.
- [47] D.S. Bem, C.M. Lampe-Onnerud, H.P. Olsen, H.-C. zur Loye, Synthesis and structure of two new ternary Nitrides: FeWN_2 and MnMoN_2 , Inorg. Chem. 35 (1996) 581–585.
- [48] P.S. Herle, N.Y. Vasanthacharya, M.S. Hegde, J. Gopalakrishnan, Synthesis of new transition metal nitrides, MWN_2 (M = Mn, Co, Ni), J. Alloy. Comp. 217 (1995) 22–24.
- [49] K.S. Weil, P.N. Kumta, Chemical synthesis and structural investigation of a new ternary nitride, CrWN_2 , J. Solid State Chem. 128 (1997) 185–190.
- [50] M.G. Barker, M.J. Begley, P.P. Edwards, D.H. Gregory, S.E. Smith, Synthesis and crystal structures of the new ternary nitrides Sr_3CrN_3 and Ba_3CrN_3 , Dalton Trans. (1996) 1–5.
- [51] G. Cordier, P. Höhn, R. Kniep, A. Rabenau, Ca_6GaN_5 und Ca_6FeN_5 . Verbindungen mit $[\text{CO}_3]^{2-}$ -isosteren Anionen $[\text{GaN}_3]^-$ und $[\text{FeN}_3]^{6-}$, Z. Anorg. Allg. Chem. 591 (1990) 58–66.
- [52] D.H. Gregory, M.G. Barker, P.P. Edwards, D.J. Siddons, Synthesis and structure of Ca_6MnN_5 : a new nitridomanganate with planar $[\text{MnN}_3]^{6-}$ anions, Inorg. Chem. 34 (1995) 5195–5198.
- [53] H. Jacobs, B. Hellmann, Synthesis and structure of a sodium niobium (V) nitride, NaNbN_2 , J. Alloy. Comp. 191 (1993) 51–52.
- [54] V. Balbarin, R.B. Van-Dover, F.J. DiSalvo, The high temperature preparation and property measurements of CaTaN_2 : a ternary superconducting nitride, J. Phys. Chem. Solids 57 (1996) 1919–1927.
- [55] R. Niewa, D.A. Zherebtsov, W. Schnelle, F.R. Wagner, Metal–Metal bonding in ScTaN_2 . A new compound in the system ScN–TaN , Inorg. Chem. 43 (2004) 6188–6194.
- [56] J.L. Hunting, M.M. Szymanski, P.E. Johnson, C.B. Kellar, F.J. DiSalvo, The synthesis and structural characterization of the new ternary nitrides: Ca_4TiN_4 and Ca_5NbN_5 , J. Solid State Chem. 180 (2007) 31–40.
- [57] H. i Yamane, H. Morito, Synthesis and crystal structures of Ca_4SiN_4 and new polymorph of $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{N}_6$, Inorg. Chem. 52 (2013) 5559–5563.
- [58] L. Wang, K. Tang, Y. Zhu, Q. Li, B. Zhu, L. Wang, L. Si, Y. Qian, Solid state synthesis of a new ternary nitride MgMoN_2 nanosheets and micromeshes, J. Mater. Chem. 22 (2012) 14559–14564.
- [59] M.Y. Chern, F.J. DiSalvo, Synthesis, structure, and properties of Ca_2ZnN_2 , J. Solid State Chem. 88 (1990) 528–533.
- [60] H. Yamane, F.J. DiSalvo, Synthesis and crystal structure of Sr_2ZnN_2 and Ba_2ZnN_2 , J. Solid State Chem. 119 (1995) 375–379.
- [61] F.K.-J. Helmlinger, P. Hohn, R. Kniep, Notizen: $\text{Ba}_2[\text{Ta}_2\text{N}_3]$ und $\text{Sr}_2[\text{Ta}_2\text{N}_3]$: isotype Nitridotantalate(V) mit Tetraederketten $\frac{1}{2}[\text{Ta}_2\text{N}_3]^{2-}/\text{Ba}_2[\text{Ta}_2\text{N}_3]$ and $\text{Sr}_2[\text{Ta}_2\text{N}_3]$: isotypic Nitridotantalates(V) with Tetrahedral Chains $\frac{1}{2}[\text{Ta}_2\text{N}_3]^{2-}$, Z. Naturforschung 48b (1993) 115–118.
- [62] O. Seeger, M. Hofmann, J. Strahle, J.P. Laval, B. Frit, Synthesis and structure of $\text{Ba}[\text{ZrN}_2]$ and $\text{Ba}_2[\text{NbN}_3]$, Z. Anorg. Allg. Chem. 620 (1994) 2008–2013.
- [63] D.H. Gregory, M.G. Barker, P.P. Edwards, D.J. Siddons, Synthesis and structure of Sr_2VN_3 and Ba_2VN_3 , two new nitridovanadates, Inorg. Chem. 34 (1995) 3912–3916.
- [64] X.Z. Chen, H.A. Eick, W. Lasocha, Synthesis and structural characterization of Sr_2NbN_3 and BaThN_2 , J. Solid State Chem. 138 (1998) 297–301.
- [65] A. Bowman, Duncan H. Gregory, Synthesis and characterisation of the ternary nitride, $\text{Sr}_2\text{Ta}_3\text{N}_3$, J. Alloy. Comp. 348 (2003) 80–87.
- [66] D.H. Gregory, M.G. Barker, P.P. Edwards, M. Slaski, D.J. Siddons, Synthesis, structure, and magnetic properties of the new ternary nitride BaHfN_2 and of the $\text{BaHf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{N}_2$ solid solution, J. Solid State Chem. 137 (1998) 62–70.
- [67] D.H. Gregory, M.G. Barker, P.P. Edwards, D.J. Siddons, Synthesis and structure of two new layered ternary nitrides, SrZrN_2 and SrHfN_2 , Inorg. Chem. 35 (1996) 7608–7613.
- [68] D.H. Gregory, M.G. Barker, P.P. Edwards, D.J. Siddons, Synthesis and structure of the new ternary nitride SrTiN_2 , Inorg. Chem. 37 (1998) 3775–3778.
- [69] F. Hintze, F. Hummel, P.J. Schmidt, D. Wiechert, W. Schnick, $\text{Ba}_3\text{Ga}_3\text{N}_5$ – a novel host lattice for Eu^{2+} -doped luminescent materials with unexpected nitridogallate substructure, Chem. Mater. 24 (2012) 402–407.
- [70] M.G. Burt, V. Heine, The theory of the workfunction of caesium suboxides and caesium films, J. Phys. C 11 (1978) 961–968.
- [71] C. Röhr, From oxides to nitrides: recent developments in the structural chemistry of alkali/alkaline earth metal sub-compounds, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 35 (1996) 1199–1201.
- [72] P.E. Rauch, A. Simon, The new subnitride NaBa_3N ; an extension of alkali metal suboxide chemistry, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 31 (1992) 1519–1521.
- [73] G.F. Snyder, A. Simon, The infinite chain nitride $\text{Na}_5\text{Ba}_3\text{N}$. A one-dimensional void metal, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 1996–1999.
- [74] G.F. Snyder, A. Simon, Discrete M_6N octahedra in the subnitrides $\text{Na}_{16}\text{Ba}_6\text{N}$ and $\text{Ag}_{16}\text{Ca}_6\text{N}$: a reconsideration of the Ag_8Ca_3 structure type, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 33 (6) (1994) 689–691.
- [75] J.M. Oliva, Subnitride chemistry: a first-principles study of the NaBa_3N , $\text{Na}_5\text{Ba}_3\text{N}$, and $\text{Na}_{16}\text{Ba}_6\text{N}$ phases, J. Solid State Chem. 178 (2005), 1023–1029.
- [76] X. Zhang, W. Huang, H. Ma, H. Yu, W. Jiang, First-principles prediction of the

- physical properties of $\text{ThM}_2\text{Al}_{20}$ (M= Ti, V, Cr) intermetallics, *Solid State Commun.* 284–286 (2018) 75–83.
- [77] X. Zhang, W. Huang, J. Chen, C. Liu, H. Yu, L. Zhao, W. Jiang, Phase stability, elastic, anisotropic and thermodynamic properties of $\text{GdT}_2\text{Al}_{20}$ (T= Ti, V, Cr) compounds: a first-principles study, *Vacuum* 157 (2018) 312–319.
- [78] Y. Lv, X. Zhang, W. Jiang, Phase stability, elastic, anisotropic properties, lattice dynamical and thermodynamic properties of B_{12}M (M=Th, U, Np, Pu) dodecaborides, *Ceram. Int.* 44 (2018) 128–135.
- [79] S. Quan, C. Liu, W. Jiang, X. Zhang, First-principles investigation of the mechanical, anisotropic and thermodynamic properties of $\text{RE}_2\text{Al}_{20}$ (RE= La, Ce, Gd, T= Ti, V) intermetallics, *Phys. B Condens. Matter* 554 (2019) 64–71.
- [80] X. Zhang, Y. Lv, C. Liu, F. Wang, W. Jiang, Site preference of transition-metal elements additions on mechanical and electronic properties of B2 DyCu-based alloys, *Mater. Des.* 133 (2017) 476–486.
- [81] X. Zhang, J. Chen, F. Wang, X. Chen, H. Ma, D. Li, C. Liu, H. Guo, Insight into the elastic and anisotropic properties of BiMg_2MO_6 (M= P, as and V) ceramics from the first-principles calculations, *Ceram. Int.* 45 (2019) 11136–11140.
- [82] S. Zhu, X. Zhang, J. Chen, C. Liu, D. Li, H. Yu, F. Wang, Insight into the elastic, electronic properties, anisotropy in elasticity of Manganese Borides, *Vacuum* 165 (2019) 118–126.
- [83] X. Zhang, F. Wang, W. Jiang, First-principles investigations of structural, mechanical, electronic and optical properties of U_3Si_2 -type AlSc_2Si_2 under high pressure, *Trans. Nonferrous Metals Soc. China* 27 (2017) 148–156.
- [84] H. Ma, X. Li, H. Yu, W. Jiang, X. Zhang, Phase stability, elastic, anisotropic and thermodynamic properties of $\text{HoT}_2\text{Al}_{20}$ (T=Ti, V, Cr) intermetallic cage compounds, *Mol. Simul.* 45 (2019) 833–840.
- [85] B. Alling, Metal to semiconductor transition and phase stability of $\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_y$ alloys investigated by first principles calculations, *Phys. Rev. B* 89 (2014) 085112–085120.
- [86] B. Wang, S. Kerdsonpanya, M.E. McGahay, E. Milosevic, P. Patsalas, D. Gall, Growth and properties of epitaxial $\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x\text{N}(001)$ layers, *J. Vac. Sci. Technol. A* 36 (6) (2018) 061501–061510.
- [87] S.R. Bauers, D.M. Hamann, A. Patterson, J.D. Perkins, K.R. Talley, A. Zakutayev, Composition, structure, and semiconducting properties of $\text{Mg}_x\text{Zr}_{2-x}\text{N}_2$ thin films, *Jpn. J. Appl. Phys.* 58 (2019). SC1015-1/SC1015-7.
- [88] R. Niewa, G.V. Vajenine, F.J. DiSalvo, H. Luo, W.B. Yelon, Unusual bonding in ternary nitrides: preparation, structure and properties of Ce_2MnN_3 , *Z. Naturforschung* 53 b (1998) 63–74.
- [89] A.S. Bailey, R.W. Hughes, P. Hubberstey, C. Ritter, R.I. Smith, D.H. Gregory, New ternary and quaternary barium nitride halides; synthesis and crystal chemistry, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 9545–9553.
- [90] J. Kissel, R.Z. Hoppe, Zum aufbau von $\text{Na}_4[\text{TiO}_4]$, *Anorg. Allg. Chem.* 582 (1990) 103–110.
- [91] M.G. Barker, P.G. Gadd, The preparation and crystal-structure of sodium orthosilicate, Na_4SiO_4 , *J. Chem. Res.* s 9 (1981), 274–274.
- [92] R. Marchand, Y. Piffard, M. Tournoux, Structure cristalline de l'orthostannate de potassium K_4SnO_4 , *Acta Crystallogr. B* 31 (1975) 511–514.
- [93] 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.
- [94] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892–7894.
- [95] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 10 (2008) 136406–136409.
- [96] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566–569.
- [97] J.P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048–5079.
- [98] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188–5192.
- [99] T.H. Fischer, J. Almlof, General methods for geometry and wave function optimization, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 9768–9774.
- [100] V. Milman, M.C. Warren, Elasticity of hexagonal BeO , *J. Phys. Condens. Matter* 13 (2001) 241–251.
- [101] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57–72.
- [102] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 30 (1944), 8244–8247.
- [103] F. Birch, Elasticity and constitution of the Earth's interior, *J. Geophys. Res.* 57 (1952) 227–286.
- [104] F. Birch, Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300°K, *J. Geophys. Res.* 83 (1978) 1257–1268.
- [105] P. Vinet, J.H. Rose, J. Ferrante, J.R. Smith, Universal features of the equation of state of solids, *J. Phys. Condens. Matter* 1 (1989) 1941–1963.
- [106] F. Birch, Finite elastic strain of cubic crystals, *Phys. Rev.* 71 (1947) 809–824.
- [107] 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.
- [108] J. He, E. Wu, H. Wang, R. Liu, Y. Tian, Ionicities of boron-boron bonds in B12 icosahedra, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 015504–015507.
- [109] A. Bedjaoui, A. Bouhemadou, S. Aloumi, R. Khenata, S. Bin-Omran, Y. Al-Douri, F. Saad Saoud, S. Bensalem, Structural, elastic, electronic and optical properties of the novel quaternary diamond-like semiconductors $\text{Cu}_2\text{MgSiS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{MgGeS}_4$, *Solid State Sci.* 70 (2017) 21–35.
- [110] J.F. Nye, *Properties of Crystals*, Oxford University Press, New York, 1985.
- [111] A.R. Oganov, J.P. Brodholt, G.D. Price, Ab initio theory of thermoelasticity and phase transitions in minerals, in: C.M. Gramaccioli (Ed.), *Energy Modelling in Minerals*, EMU Notes in Mineralogy, vol 4, 2002, pp. 83–170 (Chapter 5).
- [112] G. Grimvall, *Thermophysical Properties of Materials*, North-Holland, Amsterdam, 1999.
- [113] A. Reuss, Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals, *Z. Angew. Math. Mech.* 9 (1929) 49.
- [114] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig, 1928.
- [115] R. Hill, The elastic behaviour of a crystalline aggregate, *Proc. Phys. Soc.* 65 (1952) 349–354.
- [116] S.F. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *Philos. Mag.* 45 (1954) 823–843.
- [117] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, Universal elastic anisotropy index, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 055504–055507.
- [118] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1963) 909–917.

Résumé

Notre travail consiste à étudier l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques optiques et thermodynamiques des composés ternaires à base d'azote : Ca_4XN_4 avec $\text{X} \equiv \text{Ti, Si et Ge}$. L'étude est basée sur le calcul premier principe (ab-initio) avec l'utilisation de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) sous la méthode du pseudopotentiel, en utilisant le code CASTEP. Les propriétés thermodynamiques ont été explorées avec le programme GIBBS qu'est basé sur le modèle quasi-harmonique de Debye. Les paramètres des mailles calculés sont en bon accord avec les mesures expérimentaux. L'étude, de la structure électronique a été effectuée à travers le calcul des spectres de structure de bandes électroniques et les diagrammes de densité d'états électroniques totale et partielle (TDOS et PDOS). Nos calculs de la structure de bandes électroniques suggèrent que ces composés sont des isolants. 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. 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 et sous l'effet de la pression, pour nos composés, a été étudiée. Afin d'explorer le comportement thermodynamique des composés Ca_4XN_4 sous pression et température, nous avons calculé la variation avec la température pour différentes pressions du volume de réseau, le module de compressibilité, le coefficient d'expansion thermique, la capacité calorifique à pression constante C_p et à volume constant C_v , et ainsi que la température de Debye.

Abstract

Our work deal with the study of hydrostatic pressure effect on the structural, elastic, electronic optical and thermodynamic properties of ternary compounds: Ca_4XN_4 with $\text{X} \equiv \text{Ti, Si and Ge}$. The study is based on the first-principle (ab-initio) calculation by using the density functional theory (DFT) within the pseudopotential method, by using the CASTEP package. The thermodynamic properties have been investigated by using the GIBBS program which is based on the quasi-harmonic model of Debye. The calculated lattice constants are in good agreement with the experimental measurements. The study of the electronic structure and the chemical bonding properties of the considered compounds, have been performed through the calculation of the band structure, total and partial electronic density of states diagrams (TDOS and PDOS). The electronic band structure calculations suggest that these compounds are insulators. 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 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 and under pressure, for our compounds, have been studied. In order to investigate the thermodynamic properties of Ca_4XN_4 under pressure and temperature effect, we have calculated the variation of the lattice parameters, bulk modulus and thermal expansion coefficient, heat capacity at constant volume C_v , heat capacity at constant pressure C_p and Debye temperature .
