

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

Université Ferhat Abbas Sétif1

THESE

Présentée à la Faculté des Sciences
Département de Physique

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Physique du Solide

Par

M^r BELDJOUDI Karim

THEME

*Etude ab initio des propriétés élastiques, électroniques,
optiques et thermodynamiques des composés BeP_2N_4 et
 Si_3N_4 pouvant avoir la structure spinelle*

Soutenue Publiquement le 29 / 02 / 2020

Devant la commission d'examen :

BOUAMAMA Khellil	Professeur	Université Setif1	Président
ALI SAHRAOUI Ferhat	Professeur	Université Setif1	Rapporteur
BOUARISSA Nadir	Professeur	Université M'sila	Examineur
DJABALLAH Yassine	Professeur	Université Batna1	Examineur

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

A mes parents

A mon épouse

A mes enfants : Tadjeddine et Tasnime

A mes frères et mes sœurs

A toute ma famille

A tous mes amis

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Remerciements

Louange à Dieu tout puissant et clément qui m'a donné des parents qui ont consacré leur vie pour mon bonheur, qui étaient mon support durant mes études dans les meilleures conditions. Je prie Dieu de les protéger, de les garder et de leur donner une longue vie.

Le travail de ce manuscrit a été mené au sein du Laboratoire d'optoélectronique et composants de l'université Ferhat Abbas Sétif1. Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde et sincère gratitude à Monsieur F. Ali. Sahraoui Professeur à l'université Sétif1 d'avoir proposé, dirigé et suivi ce travail, lequel m'a éclairé dans la voie de la recherche avec compétence et abnégation et dont les conseils m'ont été d'un grand profit.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Bouamama Khellil, Professeur à l'université Sétif1, qui ma fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je remercie également les Professeurs : Djaballah Yassine et Bouarissa Nadir d'avoir accepter d'examiner mon travail et d'être membres du jury.

Mon remerciement s'adresse aussi au professeur Bouhemadou Abdelmadjid de son aide précieuse.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent aussi aux Docteurs S. Zerroug, A. Bedjaoui, N. Guechi, N.Ouarab, M. Reffas, F.Arab et K. Haddadi de leur soutien moral.

Sommaire

Chapitre I

Introduction générale

<i>Introduction générale</i>	2
------------------------------------	---

Chapitre II

Théorie de la fonctionnelle de la densité

<i>II.1</i> Problème à N corps	8
<i>II.1.1</i> Approximation de Born Oppenheimer	9
<i>II.1.2</i> Approximation de Hartree et Hartree-Fock	11
<i>II.1.2.a</i> Approximation de Hartree	11
<i>II.1.2.b</i> Approximation de Hartree-Fock	12
<i>II.2</i> Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	14
<i>II.2.1</i> Densité électronique et modèle de Thomas-Fermi	14
<i>II.2.2</i> Base de la DFT (Théorème de Hohenberg-Kohn)	16
<i>II.3</i> Equations de Kohn et Sham	18
<i>II.3.1</i> Approximations d'énergie d'échange et de corrélation	20
<i>II.3.2</i> Approximation de la densité locale (LDA)	21
<i>II.3.3</i> Approximation de Gradient Généralisé (GGA)	23
<i>II.3.4</i> Résolution des équations de Kohn et Sham	23
Références	26

Chapitre III

Méthode des pseudopotentiels

<i>III.1</i> Introduction	29
<i>III.2</i> Théorème de Bloch	29
<i>III.3</i> Échantillonnage en points k	31
<i>III.4</i> Méthode des pseudopotentiels	32
<i>III.4.1</i> Approximation du cœur gelé	32

III.4.2 Pseudopotentiel	32
III.4.3 La construction de Philips.Kleinman.....	33
III.4.4 Construction des pseudopotentiels	35
III.4.5 Pseudopotentiel à norme conservée.....	36
III.4.6 Pseudopotentiel de Trouiller Martin (Exemple de potentiel à norme conservée)	36
III.4.7 Pseudopotentiel ultra.soft (US.PP	38
III.4.8 Génération des pseudopotentiels	39
Références	41

Chapitre IV

Résultats et discussions

Chapitre IV.1 Propriétés structurales

IV.1.1 Propriétés structurales.....	44
IV.1.2 Méthode et détails de calcul.....	44
IV.1.3 Stabilités et paramètres structuraux à pression nulle.....	44
A) Composé BeP_2N_4	46
B) Composé Si_3N_4	49
IV.1.4 Transition de phases et paramètres structuraux à haute pression.....	52
A) Composé BeP_2N_4	52
B) Composé Si_3N_4	57
Conclusion.....	63
Références	64

Chapitre IV.2 Propriétés élastiques

IV.2.1 Introduction	68
IV.2.2 Constantes et anisotropie élastiques à pression nulle	68
IV.2 .2.1 Cas de composé monocristal	68
A) Composé BeP_2N_4	68
B) Composé Si_3N_4	71
IV.2 .2.2 Cas de composé polycristal	74
A) Composé BeP_2N_4	75
B) Composé Si_3N_4	78
IV.2.3 Constantes élastiques et critères de stabilité à pression non nulle.....	81

A) Composé BeP ₂ N ₄	81
B) Composé Si ₃ N ₄	83
IV.2.4 Modules élastiques, vitesses des ondes élastiques et propriétés liées	86
A) Composé BeP ₂ N ₄	87
B) Composé Si ₃ N ₄	90
Conclusion.....	93
Références	94

Chapitre IV.3 Propriétés électroniques

IV.3.1 Introduction	98
IV.3.2 Structures de bandes et gaps d'énergie à pression nulle.....	98
A) Composé BeP ₂ N ₄	98
B) Composé Si ₃ N ₄	99
IV.3.3 Densités d'états et de charge à pression nulle	100
A) Composé BeP ₂ N ₄	100
B) Composé Si ₃ N ₄	102
IV.3.4 Structures de bandes et gaps d'énergie à pression non nulle	104
A) Composé BeP ₂ N ₄	104
B) Composé Si ₃ N ₄	105
IV.3.5 Densités d'états et de charge à pression non nulle	106
A) Composé BeP ₂ N ₄	106
B) Composé Si ₃ N ₄	108
IV.3.6 Effet de la pression sur la structure des bandes d'énergie (gaps énergétiques)	110
A) Composé BeP ₂ N ₄	110
B) Composé Si ₃ N ₄	112
IV.3.7 Masses effectives	114
Conclusion.....	116
Références	117

Chapitre IV.4 Propriétés optiques

IV.4.1 Introduction	120
IV.4.2 Fonction diélectrique	120
A) Composé BeP ₂ N ₄	121
B) Composé Si ₃ N ₄	122

<i>IV.4.3</i> Indice de réfraction et coefficient d'extinction	125
A) Composé BeP_2N_4	125
B) Composé Si_3N_4	126
<i>IV.4.4</i> Fonction de perte d'énergie et réflectivité.....	128
A) Composé BeP_2N_4	128
B) Composé Si_3N_4	129
Conclusion	131
Références	132

Chapitre IV.5 Propriétés thermodynamiques

<i>IV.5 .1</i> Introduction	135
<i>IV.5 .2</i> Composé BeP_2N_4	135
A. Volume	135
B. Module de compression	136
C. Température de Debye.....	137
D. Capacité calorifique.....	138
D.1. Capacité calorifique à volume constant	139
D.2. Capacité calorifique à pression constante	139
E. Coefficient d'expansion thermique	140
<i>IV .5 .3</i> Composé Si_3N_4	142
A. Volume	142
B. Module de compression	143
C. Température de Debye	144
D. Capacité calorifique	145
D.1. Capacité calorifique à volume constant.....	145
D.2. Capacité calorifique à pression constante	146
E. Coefficient d'expansion thermique.....	147
Conclusion.....	149
Références	150

<i>Conclusion générale</i>	151
---	-----

Liste des figures

Figure II.1 Représentation schématique du cycle autocohérent dans le cadre de la DFT Résolution des équations de Kohn-Sham...	24
Figure II.2 Représentation schématique des différentes méthodes à base de la DFT	25
Figure III.1 Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel	33
Figure III.2 Organigramme de la construction du pseudopotentiel	40
Figure IV.1.1 Structure cristalline du composé BeP_2N_4 en phase phénakite	46
Figure IV.1.2 Energie totale E en fonction du volume V du composé BeP_2N_4 en structure de type – phénakite	47
Figure IV.1.3 Structure cristalline du composé Si_3N_4 en phase hexagonale (β - Si_3N_4)	49
Figure IV.1.4 Energie totale E en fonction du volume V du composé Si_3N_4 en structure hexagonale	50
Figure IV.1.5 Structure cristalline du composé BeP_2N_4 dans la phase spinelle	52
Figure IV.1.6 Enthalpie H (Energie totale E) en fonction de la pression P (volume V) du composé BeP_2N_4	54
Figure IV.1.7 Variation du volume V en fonction de la pression P du composé BeP_2N_4	56
Figure IV.1.8 Paramètres de réseau normalisés a/a_0 , c/c_0 , et volume V/V_0 en fonction de la pression P des deux phases, phénakite et spinelle du composé BeP_2N_4	57
Figure IV.1.9 Structure cristalline du composé Si_3N_4 dans la phase spinelle	58
Figure IV.1.10 Enthalpie H (Energie totale E) en fonction de la pression P (volume V) du composé Si_3N_4	60
Figure IV.1.11 Variation du volume V en fonction de la pression P du composé Si_3N_4	61
Figure IV.1.12 Paramètres de réseau normalisés a/a_0 , c/c_0 , et volume V/V_0 en fonction de pression P des deux phases hexagonale et spinelle du composé Si_3N_4	62
Figure IV.2.1 Surfaces 3D et leurs sections dans différents plans du module de Young E du composé BeP_2N_4 : a) structure phénakite, b) structure spinelle	76
Figure IV.2.2 Surfaces 3D et leurs sections dans différents plans de la compressibilité linéaire β du composé BeP_2N_4 : a) structure phénakite, b) structure Spinelle	77
Figure IV.2.3 Surfaces 3D et leurs sections dans différents plans du module de Young E du composé Si_3N_4 : a) structure hexagonale, b) structure Spinelle	79
Figure IV.2.4 Surfaces 3D et leurs sections dans différents plans de la compressibilité linéaire β du composé Si_3N_4 : a) structure hexagonale, b) structure spinelle	80
Figure IV.2.5 Variations des constantes élastiques (C_{ij}) en fonction de la pression P du composé BeP_2N_4	82

Figure IV.2.6 Critères de stabilité mécanique en fonction de la pression P du composé BeP_2N_4	82
Figure IV.2.7 Variations des constantes élastiques (C_{ij}) en fonction de la pression P du composé Si_3N_4	84
Figure IV.2.8 Critères de stabilité mécanique en fonction de la pression P du composé Si_3N_4	84
Figure IV.2.9 Vitesses des ondes élastiques v_P , v_S et v_m en fonction de la pression P du composé BeP_2N_4	90
Figure IV.2.10 Vitesses des ondes élastiques v_P , v_S et v_m en fonction de la pression P du composé Si_3N_4	91
Figure IV.3.1 Structure de bandes d'énergie obtenues (à $P = 0$ GPa) du composé BeP_2N_4 dans sa phase phénakite.....	99
Figure IV.3.2 Structure de bandes d'énergie obtenues (à $P = 0$ GPa) du composé Si_3N_4 dans sa phase hexagonale (β)	100
Figure IV.3.3 Densités d'états totales TDOS, partielles PDOS et structure de bandes du composé BeP_2N_4 des orbitales atomiques des atomes Be, P et N dans la phase phénakite à $P = 0$ GPa.....	101
Figure IV.3.4 Densité de charge électronique du composé BeP_2N_4 dans sa phase phénakite à $P = 0$ GPa.	102
Figure IV.3.5 Densités d'états totales TDOS, partielles PDOS et structure de bandes du composé Si_3N_4 des orbitales atomiques des atomes Si et N dans la phase hexagonale (β) à $P = 0$ GPa.....	103
Figure IV.3.6 Densité de charge électronique du composé BeP_2N_4 dans sa phase hexagonale (β) à $P = 0$ GPa.	104
Figure IV.3.7 Structures de bandes d'énergie obtenues (à $P = 20$ GPa) du composé BeP_2N_4 dans sa phase spinelle.....	105
Figure IV.3.8 Structure de bandes d'énergie obtenue (à $P = 9$ GPa) du composé Si_3N_4 dans sa phase spinelle.	106
Figure IV.3.9 Densités d'états totales TDOS, partielles PDOS et structure de bandes du composé BeP_2N_4 des orbitales atomiques des atomes Be, P et N dans la phase spinelle à $P = 20$ GPa.	107
Figure IV.3.10 Densité de charge électronique du composé BeP_2N_4 dans sa phase spinelle à $P = 20$ GPa.....	108
Figure IV.3.11 Densité d'états totales TDOS, partielles PDOS et structure de bandes du composé Si_3N_4 des orbitales atomiques des atomes Si et N dans la phase spinelle à $P = 9$ GPa.	109
Figure IV.3.12 Densité de charge électronique du composé Si_3N_4 dans sa phase spinelle à $P = 9$ GPa.	110
Figure IV.3.13 Variation des gaps d'énergie en fonction de la pression P du composé BeP_2N_4 dans ses deux phases : a) phénakite , b) spinelle	111
Figure IV.3.14 Variation des gaps d'énergie en fonction de la pression P du composé	

Si ₃ N ₄ dans ses deux phases : a) hexagonale , b) spinelle.	113
Figure IV.4.1 Partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ du composé BeP ₂ N ₄ : a) structure phénakite, b) structure spinelle.	121
Figure IV.4.2 Partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ du composé Si ₃ N ₄ : a), b) structure hexagonale, c) structure spinelle.	123
Figure IV.4.3 Indice de réfraction $n(\omega)$ et coefficient d'extinction $k(\omega)$ du composé BeP ₂ N ₄ : a) phase phénakite, b) phase spinelle.	126
Figure IV.4.4 Indice de réfractons $n(\omega)$ et coefficient d'extinction $k(\omega)$ du composé Si ₃ N ₄ : a), b) structure hexagonale, c) structure spinelle.	127
Figure IV.4.5 Fonction de perte d'énergie électronique $L(\omega)$ et réflectivité $R(\omega)$ du composé BeP ₂ N ₄ :a), c) phase phénakite , b), d) phase spinelle.	129
Figure IV.4.6 Fonction de perte d'énergie d'électrons $L(\omega)$ et réflectivité $R(\omega)$ du composé Si ₃ N ₄ : a), c) phase hexagonale, b), d) phase spinelle.	131
Figure IV.5.1 Variation du volume V en fonction de la température à différentes valeurs de pressions P du composé BeP ₂ N ₄ : a) Structure phénakite, b) Structure spinelle.	136
Figure IV.5.2 Module de compression B en fonction de la température à différentes valeurs de pressions P du composé BeP ₂ N ₄ : a) Structure phénakite, b) Structure spinelle.	137
Figure IV.5.3 Température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes valeurs de pressions P du composé BeP ₂ N ₄ : a) Structure phénakite, b) Structure spinelle.	138
Figure IV.5.4 Capacité calorifique C_V en fonction de la température à différentes valeurs de pressions P du composé BeP ₂ N ₄ : a) Structure phénakite, b) Structure spinelle.	139
Figure IV.5.5 Capacité calorifique C_P en fonction de la température à différentes valeurs de pressions P du composé BeP ₂ N ₄ : a) Structure phénakite, b) Structure spinelle.	140
Figure IV.5.6 Coefficient d'expansion thermique α en fonction de la température à différentes valeurs de pressions P du composé BeP ₂ N ₄ : a) Structure phénakite, b) Structure spinelle.	141
Figure IV.5.7 Variation du volume V en fonction de la température à différentes valeurs de pressions P du composé Si ₃ N ₄ : a) structure hexagonale (β) , b) structure spinelle...	143
Figure IV.5.8 Module de compression B en fonction de la température à différentes valeurs de pressions P du composé Si ₃ N ₄ : a) structure hexagonale (β) , b) structure spinelle.	144
Figure IV.5.9 Température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes valeurs de pressions P du composé Si ₃ N ₄ : a) structure hexagonale (β) , b) structure spinelle.	145
Figure IV.5.10 Capacité calorifique C_V en fonction de la température à différentes valeurs de pressions P du composé Si ₃ N ₄ : a) structure hexagonale (β) , b) structure spinelle.	146
Figure IV.5.11 Capacité calorifique C_P en fonction de la température à différentes valeurs de pressions P du composé Si ₃ N ₄ : a) structure hexagonale (β) , b) structure spinelle.	147

Figure IV.5.12 Coefficient d'expansion thermique α en fonction de la température à différentes valeurs de pressions P du composé Si_3N_4 : a) structure hexagonale (β) , b) structure spinelle. 148

Liste des tableaux

Tableau IV.1.1 Positions atomiques et paramètres structuraux fondamentaux du BeP ₂ N ₄ à $P = 0$ GPa en phase phénakite	48
Tableau IV.1.2 Paramètres fondamentaux à $P = 0$ GPa de β -Si ₃ N ₄	51
Tableau IV.1.3 Coordonnées des atomes et paramètres fondamentaux à $P = 0$ GPa de la phase spinelle du BeP ₂ N ₄	53
Tableau IV.1.4 Paramètres fondamentaux à $P = 0$ GPa de la phase spinelle du Si ₃ N ₄	59
Tableau IV.2.1 Constantes élastiques calculées pour le monocristal BeP ₂ N ₄ (C_{ij} en GPa), module de compression (B en GPa), compliances (S_{ij} en GPa ⁻¹) à $P = 0$ GPa dans la structure phenakite et spinelle.	70
Tableau IV.2.2 Constantes élastiques calculées pour le monocristal Si ₃ N ₄ (C_{ij} en GPa), module de compression (B en GPa), compliances (S_{ij} en GPa ⁻¹) à $P = 0$ GPa dans la structure hexagonale et spinelle.....	73
Tableau IV.2.3 Premières dérivées ($\partial C_{ij}/\partial P$) des constantes élastiques du composé BeP ₂ N ₄ à $P = 0$ GPa dans ses structures phenakite et spinelle.	85
Tableau IV.2.4 Premières dérivées ($\partial C_{ij}/\partial P$) des constantes élastiques du composé Si ₃ N ₄ à $P = 0$ GPa dans ses structures hexagonale et spinelle.	85
Tableau IV.2.5 Calcul en fonction de la pression de la densité de masse ρ , module de compression B , B/G , coefficient de Poisson σ , module de Young E , température de Debye θ_D et le minimum de la conductivité thermique κ_{min} , (modèles de Cahill et de Clarke) du composé BeP ₂ N ₄ dans ses deux structures phenakite et spinelle	89
Tableau IV.2.6 Calcul en fonction de la pression de la densité de masse ρ , module de compression B , B/G , coefficient de Poisson σ , module de Young E , température de Debye θ_D et le minimum de la conductivité thermique κ_{min} , (modèles de Cahill et de Clarke) du composé Si ₃ N ₄ dans ses deux structures hexagonale et spinelle.	92
Tableau IV.3.1 Gaps d'énergie direct et indirect (E_g en eV) et ($\partial E_g/\partial P$ in 10 ⁻³ eV/GPa) calculés pour le composé BeP ₂ N ₄ dans la phase phénakite et la phase spinelle	112
Tableau IV.3.2 Gaps d'énergie direct et indirect (E_g en eV) et ($\partial E_g/\partial P$ in 10 ⁻³ eV/GPa) calculés pour le composé Si ₃ N ₄ dans la phase hexagonale (β) et phase spinelle. Tableau IV.3.3 Masses effectives des électrons m_e^* au minimum de la bande de conduction et masses effectives des trous m_h^* au maximum de la bande de valence du composé BeP ₂ N ₄	114

Tableau IV.3.3 Masses effectives des électrons m_e^* au minimum de la bande de conduction et masses effectives des trous m_h^* au maximum de la bande de valence du composé BeP_2N_4	115
Tableau IV.3.4 Masses effectives des électrons m_e^* au minimum de la bande de conduction et masses effectives des trous m_h^* au maximum de la bande de valence du composé Si_3N_4	115
Tableau IV.4.1 Constantes diélectriques statiques $\varepsilon(0)$ et $n(0)$	128
Tableau IV.5.1 Volume calculé par molécule $V_{f,u}$, capacités calorifiques C_P et C_V , module de compression B et sa dérivée première B' , coefficient d'expansion thermique α et température de Debye θ_D pour le composé BeP_2N_4 dans les deux structures phénakite et spinelle à $P = 0$ GPa et $T = 0$ K, 300K.....	142
Tableau IV.5.2 Volume calculé par molécule $V_{f,u}$, capacités calorifiques C_P et C_V , module de compression B et sa dérivée première B' , coefficient d'expansion thermique α et température de Debye θ_D pour le composé Si_3N_4 dans les deux structures hexagonale et spinelle à $P = 0$ GPa et $T = 0$ K, 300K.....	148

Chapitre I

Introduction générale

Introduction générale

Les nitrures binaires IV_3N_4 ($IV = C, Ge, Si$ et Sn) sont des matériaux importants pour leurs propriétés physiques exceptionnelles telles que la dureté [1, 2], la température de décomposition élevée [3], la bonne résistance à la corrosion et à l'usure ce qui leur a permis d'être utilisés pour de nombreuses applications technologiques. Les nitrures du groupe IV sont aussi des matériaux importants pour la céramique et applications électroniques [4]. Du point de vue cristallographique ces composés présentent sous différentes conditions extérieures de pression et de température plusieurs phases structurales. Des structures dites de type α et β de symétries trigonales et hexagonales respectivement ont été citées [4 - 6], également autres structures cristallines nommées willemite-II (WII) de symétrie cubique [7]. La phase WII n'est pas synthétisée car c'est une phase instable. Ces matériaux adoptent aussi d'autres phases à haute pression. Exemple pour le cas du composé Si_3N_4 présente une phase dite spinelle de symétrie cubique obtenue par la technique de la cellule de diamant chauffée au laser sous une pression au dessus de 15 GPa à une température supérieure à 2000 K, qui contient des structures octaédriques et des tétraédriques pour le silicium [8], suivie par une autre phase structurale dite post-spinelle pour des pressions supérieures à 160 GPa [9]. A partir de la découverte de cette phase spinelle de symétrie cubique très importante des travaux ont été menés en étudiant différentes propriétés physiques [10- 12]. L'importance de cette phase spinelle notamment de ces nitrures vient du fait qu'elle présente d'intéressantes propriétés physiques telles que l'inertie chimique, la dureté élevée, force mécanique [13] et d'importantes propriétés électroniques, telles que la variation de l'énergie électronique de la bande interdite adaptée au profit des applications optoélectroniques [1]. On s'attend également à ce que ces classes spinelles de nitrures exhibent d'autres intérêts au niveau des propriétés thermiques élastiques et thermodynamiques.

Récemment un nouveau matériau à base de nitrure de formule chimique BeP_2N_4 possédant cette phase spinelle a été découvert et synthétisé par Pucher et al [14] à haute température (1500 ° C) et haute pression (5GPa) à partir d'un mélange de Be_3N_2 et P_3N_5 selon l'équation $Be_3N_2 + 2P_3N_5 \rightarrow 3BeP_2N_4$. Il a été déterminé [14] que le cristal BeP_2N_4 adopte une structure de type phénakite (structure trigonale) avec une maille primitive rhomboédrique. Le BeP_2N_4 est isotypique (même structure) au Be_2SiO_4 et isoélectronique au Si_3N_4 [14] (32 électrons de valence par molécule pour le BeP_2N_4 et Si_3N_4) d'où la notation β - BeP_2N_4 . La structure phénakite est constituée de deux blocs tétraédriques différents BeN_4 et PN_4 avec deux sites P cristallographiquement non-équivalents et quatre sites N non-équivalents. Des études théoriques [13-16] ont mentionné que BeP_2N_4 peut présenter une transition de phase à haute pression de β - BeP_2N_4 de structure de type phénakite à γ - BeP_2N_4 de structure de type spinel analogue à celle du composé Si_3N_4 . Cette découverte indique

que le BeP_2N_4 dans sa phase spinelle peut être un matériau prometteur avec des propriétés physiques intéressantes comme celles du matériau Si_3N_4 notamment sa dureté intrinsèque acceptable. La structure de type spinel du BeP_2N_4 (structure cubique) où les atomes de Be et P occupent respectivement les sites tétraédriques et octaédriques. Cela conduirait à un nombre de coordination plus élevé pour les atomes P d'une coordination quadruple (PN_4 tétraédrique) dans la coordination de type phénakite à six fois (PN_6 octaédrique) dans la structure de type spinel. Une coordination en six atomes pour les atomes P n'a été prédite que pour le $\delta\text{-P}_3\text{N}_5$ hypothétique (Kroll & Schnick, 2002) [17]. Dans la littérature, seules quelques études théoriques [15-16] et expérimentales [14] sont réalisées sur le système BeP_2N_4 . Après leur synthèse du composé BeP_2N_4 , Pucher et al [14] ont également mené une étude théorique sur la stabilité structurale du composé BeP_2N_4 en employant la théorie fonctionnelle de la densité et prédit une possible transition de phase vers la phase spinelle à haute pression. En utilisant différentes méthodes théoriques dans le cadre de la théorie des premiers principes, certaines propriétés physiques de $\gamma\text{-BeP}_2\text{N}_4$ (structure spinelle) ont été examinées. Meiguang Zhang et al [13] ont étudié les propriétés mécaniques et le mécanisme de déformation atomique tandis que W. Y. Ching et al [18] ont examiné les propriétés électroniques et spectroscopiques. De leurs côtés, Ding Ying-Chu et XIAO Bing [15, 16] ont traité la structure électronique et certaines propriétés structurales et mécaniques du composé BeP_2N_4 dans ses deux structures phénakite et spinelle. Récemment, Teresa Dennenwaldt et al [19] ont déterminé expérimentalement le comportement de la liaison et la coordination des espèces chimiques individuelles présentes dans le composé BeP_2N_4 en employant la spectroscopie de perte d'énergie électronique monochromatique.

Malgré ces travaux théoriques et expérimentaux consacrés au BeP_2N_4 dans ses deux polymorphes phénakite et spinelle, à notre connaissance certaines de ses propriétés physiques n'ont pas encore été étudiées. A savoir, les propriétés élastiques telles que anisotropie et vitesses des ondes élastiques, conductivité thermique, température de Debye et toutes les grandeurs thermodynamiques dans les conditions ambiantes ou sous haute pression et température. D'où vient notre intérêt à choisir les deux composés BeP_2N_4 et Si_3N_4 pour porter des informations et détails sur les propriétés non étudiés en utilisant la DFT (*Density Functional Theory*) comme un moyen de calcul pour mené cette investigation. Cette théorie développée par Hohenberg-Kohn [20] et Kohn-Sham [21] est avérée indispensable pour l'étude des propriétés physiques des systèmes très complexes remplaçant des tests expérimentaux difficiles et coûteux en temps et en argent pour leurs réalisations. Ces méthodes ab-initio servant aussi à prédire et suggérer de nouveaux matériaux. En parallèle, l'évolution de l'outil informatique et la performance de nouveaux algorithmes ainsi que

le développement des stations de calculs, a largement contribué au progrès des techniques de modélisation numérique des matériaux à l'échelle atomique.

Ce travail de recherche réalisé s'inscrit dans le cadre d'une étude ab-initio des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques des deux composés BeP_2N_4 et Si_3N_4 . Dans ce travail on a utilisé le formalisme des pseudopotentiels et ondes planes (PPW) [22] basé sur la DFT implémentée dans le code CASTEP[23] sous l'approximation de la densité locale (LDA)[24]

Les différentes propriétés sont étudiées pour les matériaux BeP_2N_4 et Si_3N_4 sous l'effet de la pression entre 0 et 40 GPa et à $T = 0$ K.. Les propriétés thermodynamiques ont été explorées dans la gamme de température allant de 0 K à 2000 K en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye employant le programme GIBBS [25].

Le manuscrit se compose de quatre chapitres répartis comme ainsi :

Le premier chapitre présente une introduction générale sur les propriétés physiques des nitrures possédant la structure spinelle.

Le deuxième chapitre expose brièvement un aperçu sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisée qui est considérée comme une méthode de calcul efficace des différentes propriétés de structures électroniques comme les propriétés structurales, élastiques, électronique et optique des matériaux.

Le troisième chapitre donne quelques rappels sur la théorie des pseudopotentiels pour le traitement de l'interaction électron de coeur-électron de valence et l'approximation de la densité locale (LDA) utilisée pour le traitement de l'interaction électron-électron.

Le quatrième chapitre dévoile l'analyse et discussions des résultats obtenus sur l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés étudiés à savoir les composés BeP_2N_4 et Si_3N_4 .

Enfin une conclusion générale qui résume les principaux résultats de notre travail.

Références

- [1] Gopal K. Pradhan, Anil Kumar, S. K. Deb, Umesh V. Waghmare,² and Chandrabhas Narayana , *Elastic and structural instability of cubic Sn_3N_4 and C_3N_4 under pressure*, Phys. Rev. B **82**, 144112 (2010).
- [2] Yi Zhang, Hong Sun, and Changfeng Chen, *Ideal tensile and shear strength of $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ from first-principles calculations*, Phys. Rev. B **76**, 144101 (2007).
- [3] Stan. Vepřek, *The search for novel, superhard materials*, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 2401 (1999).
- [4] G. Serghiou, G. Miehe, O. Tschauner, A. Zerr, and R. Boehler, *Synthesis of a cubic Ge_3N_4 phase at high pressures and temperatures*, The Journal of Chemical Physics **111**, 4659 (1999).
- [5] S. N. Ruddlesden and P. Poppers. N, *On the crystal structures of nitrides of silicon and germanium* Acta Cryst. (1958). **11**,465.
- [6] R. S. Bradley, D. C. Munro and M. Whitfield , *The reactivity and polymorphism of selected nitrides at high temperatures and high pressures*, J. inorg, nucl. Chem.. 1966. Vol. **28**, pp. 1803 to 1812.
- [7] P. Kroll, *Pathways to metastable nitride structures*, J. Solid State Chem. **176** (2003) 530.
- [8] A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Krobe, R. Riedel, H. Fue_, P. Kroll and R. Boehler, *Synthesis of cubic silicon nitride*, Nature **400** (1999) 340.
- [9] P. Kroll and J. von Appen, *Post-Spinel Phases of Silicon Nitride*, Phys. Stat. Sol. B **226** (2001) N°1. R6.
- [10] Ravi Pramod Vedula, Nathan L. Anderson, and Alejandro Strachan, *Effect of topological disorder on structural, mechanical, and electronic properties of amorphous, silicon nitride: An atomistic study*, Phys. Rev. B **85**, 205209 (2012).
- [11] Benhai YU and Dong CHEN, *Predictions of pressure-induced structural transition, mechanical and thermodynamic properties of α - and β - Si_3N_4 ceramics: ab initio and quasi-harmonic Debye modeling*, Chin. Phys. B Vol. **21**, No. 6 (2012) 060508.
- [12] Benhai YU and Dong CHEN, *Phase Transition Characters and Thermodynamics Modeling of the Newly-Discovered wII- and Post-Spinel Si_3N_4 Polymorphs: A First-Principles Investigation*, Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.) Vol.**26** No.2 pp. 131—136 April 2013.
- [13] M. Zhang et al. *Mechanical properties and atomistic deformation mechanism of spinel-type BeP_2N_4* , Computational Materials Science **83**, 457 (2014).
- [14] F. J. Pucher, S. R. Römer, F.W. Karau, and W. Schnick, *Phenakite-Type BeP_2N_4 —A Possible Precursor for a New Hard Spinel-Type Material*, Chem. Eur. J. J. **16**, 7208 (2010).

- [15] A. Zerr, M. Kempf, M. Schwarz, E. Krobe, M. Göken and R. Riedel, *Elastic Moduli and Hardness of Cubic Silicon Nitride*, J. Am. Ceram. Soc. **85** (2002) 86.
- [16] Ding Ying-Chun, Liu Hai-Jun, JIANG Meng-Heng, CHEN Min, CHEN Yong-Ming, *First-principles investigations on structural transformation and electronic properties of BeP₂N₄ under high pressure*, Chinese journal of high pressure physics **26**, 6. 674 (2012).
- [17] P. Kroll, W. Schnick, *A Density Functional Study of Phosphorus Nitride P₃N₅ : Refined Geometries, Properties, and Relative Stability of α -P₃N₅ and β -P₃N₅ and a Further Possible High-Pressure Phase δ -P₃N₅ with Kyanite-Type Structure*, Chem. Eur. J. **8**, 3530 (2002).
- [18] W. Y. Ching, Sitram Aryal, Paul Rulis, and Wolfgang Schnick, *Electronic structure and physical properties of the spinel-type phase of BeP₂N₄ from all-electron density functional calculations* Phys. Rev. B **83**, 155109 (2011).
- [19] Teresa Dennenwaldt, Jim Ciston, Ulrich Dahmen, Wai-Yim Ching, Florian J. Pucher, Wolfgang Schnick, and Christina Scheu, *High-Resolution Spectroscopy of Bonding in a Novel BeP₂N₄ Compound*, Microsc. Microanal. **1** (2014). DOI:10.1017/S1431927614000713.
- [20] P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. B, **136**, (1964) 864.
- [21] W. Kohn and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, Phys. Rev. A **140** 1133(1965).
- [22] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, *Iterative minimization techniques for ab initio total energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
- [23] M.D. Segall, P.J.D Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark and M. C. Payne, *First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code*, J. Phys. Cond. Matter. **14** (2002) 2717.
- [24] Antonis N. Andriotis, *LDA exchange-energy functional*, Phys. Rev. B **58**, 15300 (1998).
- [25] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, Comput, *GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model* Phys. Commun. **158**, 57 (2004).

Chapitre II

Théorie de la fonctionnelle de la densité

II.1 Problème à N corps

Un solide est un ensemble de nombreuses particules en interaction: lourdes, positives (noyaux) et particules plus légères, chargées négativement (électrons). Dans un cristal solide les noyaux des atomes sont disposés aux nœuds du réseau cristallin qui a une périodicité spatiale. Les propriétés de ces systèmes sont régies par les électrons qui sont immergés dans un potentiel périodique créé par les ions. C'est un problème à plusieurs corps. Une théorie pour un système comme celui-ci est intrinsèquement mécanique quantique, et est basée sur la résolution d'une équation de Schrödinger indépendante du temps de plusieurs corps.[1]

La mécanique quantique nous donne la possibilité de calculer ces propriétés physiques à l'aide d'une fonction d'onde Ψ dit état quantique d'un système et son énergie E. L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = E\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \quad (\text{II-1})$$

L'hamiltonien opérateur exact du système moléculaire \hat{H} résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).[2]

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN} \quad (\text{II-2})$$

1) L'opérateur de l'énergie cinétique totale des électrons :

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^{N_e} \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \quad (\text{II-3})$$

2) L'opérateur de l'énergie cinétique des noyaux :

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^{N_N} \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} \quad (\text{II-4})$$

3) L'opérateur de l'énergie d'interaction électron-électron (répulsion) :

$$V_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-5})$$

4) L'opérateur de l'énergie d'interaction noyaux-noyaux (répulsion) :

$$V_{NN} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II-6})$$

5) L'opérateur de l'énergie d'interaction électron-noyaux (attraction) :

$$V_{eN} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-7})$$

- $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j)$ la fonction d'onde du système dépendant des coordonnées de toutes les particules qui le composent.
- \vec{r}_i, m_e la position et la masse de l'électron ou $\vec{r}_i = 1, \dots, N_e$.
- \vec{R}_i, M_i la position et la masse de noyau ou $\vec{R}_i = 1, \dots, N_N$.
- N_e, N_N le nombre d'électrons et de noyaux respectivement.
- E l'énergie totale du système.

L'équation (II-1) donne les valeurs propres de l'énergie et leurs états propres correspondants, il y a $3(Z+1)N$ variables, N étant le nombre d'atomes du cristal. Pour un solide le nombre de variables est d'environ 10^{24} variables / cm^3 , il est impossible d'obtenir une solution, c'est un problème à N corps qui ne peut être résolu qu'à l'aide d'approximations.

II.1.1 Approximation de Born–Oppenheimer

La première approximation que nous pouvons appliquer a été élaborée conjointement par Born et Oppenheimer en 1927 [3]. Elle consiste à prendre en compte l'importante différence de masse qui existe entre les noyaux et les électrons.

La première observation est que la période associée au mouvement des nucléons est souvent moins rapide que celle des électrons. En fait la faible masse des électrons par rapport à celle des protons (dans le cas le plus défavorable) est environ 1 pour 1800 (H^1) et 1 pour 20000 pour le noyau du carbon [4], c à d que leur vitesse est plus grande. Dans cet esprit, il a été proposé dans les premiers temps de la mécanique quantique que les électrons peuvent être décrits en suivant instantanément le mouvement des nucléons, restant toujours dans le même état stationnaire de l'Hamiltonien électronique. Autrement dit : seuls les électrons pris en compte dans ce problème à N corps, les nucléons seront en dehors du nuage électronique. Par conséquent, on considère que les noyaux sont fixes, c à d l'énergie cinétique est négligée ($T_N = 0$) et l'énergie d'interaction noyaux-noyaux devient constante ($V_{NN} = cste$) [2], L'hamiltonien s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} \quad (\text{II-8})$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit:

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II-9})$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^{N_e} \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \right) \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II-10})$$

Ψ_e l'état propre et E_e l'énergie propre du système de N_e électrons.

où $E_e = E_e(\vec{R}_0)$ est l'énergie électronique. Ψ_e et E_e ne dépendent que de façon paramétrique des positions des noyaux.

Bien que le problème soit grandement simplifié car l'énergie d'interaction électron-noyaux devient externe dans cette approximation, il est intéressant de noter ici que les termes cinétique et électron-électron nous mènent au traitement d'un système à plusieurs électrons (sans nucléons). Les informations spécifiques du système (les noyaux et leurs positions) sont données par V_{eN} . Malgré que le problème est beaucoup plus simplifié, et les implications considérables de cette approximation, qui permettent de séparer les le mouvement des électrons de celle des noyaux, et donc le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit seulement à celle à celle du comportement des électrons, mais tout en restant incapable de résoudre l'équation (II-9) [2]. Ceci est dû à la présence du terme d'interactions électron - électron V_{ee} , qui est le plus difficile à déterminer. Par conséquent, l'utilisation d'autres approximations complémentaires est nécessaire

II.1.2 Approximation de Hartree et de Hartree-Fock

II.1.2 .a Approximation de Hartree

La première approche du problème à plusieurs électrons peut être considérée comme la première proposition de Hartree (1928)[5-7], dans les premiers temps de la mécanique quantique. L'idée de base est que la fonction d'onde à plusieurs électrons peut être écrite comme un simple produit des orbitales d'un électron. Bien que ce ne soit pas vraiment réel en général pour les systèmes électroniques, c'est simplement pour illustrer l'aspect de l'approche à un électron.

Dans son travail original Hartree a justifié par ce qu'il appelle « self-consistent field » (HSCF) comme approche qualitative. Il a proposé que le champ électrostatique agissant sur un électron dans un atome soit dû au potentiel central du nucléon avec le champ créé par les autres électrons. Plus tard après, Slater(1929) met cette méthode dans un contexte mathématique, général pour tout système d'électrons en interaction, en reconnaissant que les équations de HSCF peuvent être obtenues à partir du principe variationnel en postulant la fonction d'onde totale de la forme produit

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \prod_i^{N_e} \Phi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II-11})$$

Pour appliquer le principe variationnel, nous avons besoin de calculer l'énergie totale pour cette fonction d'onde et accomplir les variations en respectant les orbitales d'un électron Φ_i . Nous commençons par l'Hamiltonien d'un système à plusieurs électrons :

$$\hat{H}(R, r) = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} V_{ij} \quad (\text{II-12})$$

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(R, r) \quad (\text{II-13})$$

Voici l'ensemble des équations de Schrödinger à une particule dans le potentiel d'état effectif qui prend en compte l'interaction avec le champ électrostatique des autres électrons comme il a été proposé au départ par Hartree utilisant la méthode variationnelle qui consiste à rechercher la meilleure fonction d'onde qui minimise l'énergie du système à partir d'une fonction d'onde d'essai [8]:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}^i(R, r) \right) \Phi_i(r_i) = \varepsilon_i \Phi_i(r_i) \quad (\text{II-14})$$

D'après le théorème de Koopman, ε_i est l'énergie qu'il faut fournir au système pour extraire l'électron dans l'état $\Phi_i(r)$ du solide[9].

$$V_{eff}^i(R, r) = V_{ext}(R, r) + \int \sum_{j \neq i}^N \frac{|\Phi_j(r')|^2}{|r - r'|} dr' \quad (\text{II-15})$$

(V_{ext} : L'énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux).

Le second terme de cette équation est le potentiel électrostatique classique ressenti par la particule i qui est due à la distribution des charges de tous les électrons. C'est le potentiel de Hartree

$$\rho_j(r') = |\Phi_j(r')|^2 \quad \text{Densité électronique}$$

Malheureusement, l'approximation de Hartree ne satisfait pas tous les critères importants de fonctions d'onde. Les électrons étant des fermions, la fonction d'onde doit changer de signe si deux électrons changent de place les uns avec les autres. Ceci est connu sous le nom de principe antisymétrique. L'échange de deux électrons ne change pas le signe du produit Hartree, qui est un sérieux inconvénient.

En dépit de ces lacunes, l'approximation de Hartree peut être très utile, par exemple quand elle est appliquée à des atomes à plusieurs électrons. Elle est également utile pour acquérir une compréhension brute des raisons pour lesquelles l'image quasi-libre des métaux a une certaine validité. Enfin, il est plus facile de comprendre la méthode Hartree – Fock ainsi que la méthode fonctionnelle de la densité en construisant lentement les idées nécessaires. L'approximation de Hartree est une première étape [8].

II.1.2.b Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree traite les électrons comme particules distinguées. C. à. d. appliquer le principe de Pauli qui stipule que deux fermions (électrons) ne peuvent pas occuper le même état quantique car les fonctions d'onde sensées être antisymétrique sur l'échange des particules, c à d si deux électrons sont échangée, la fonction d'onde doit changer de signe.

$$\Psi_e(\dots\dots x_i \dots\dots x_j \dots\dots) = -\Psi_e(\dots\dots x_j \dots\dots x_i \dots\dots) \quad (\text{Fonction antisymétrique})$$

Pour deux électrons dans le même état quantique, la fonction d'onde antisymétrique est nulle

L'approximation de Hartree n'a pas pris en compte ce cas, ceci a pour conséquence, une description électronique incomplète. En 1930, Fock [10] a montré que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli . La fonction d'onde à N électrons donc doit être antisymétrique

Pour appliquer le principe de Pauli on introduit le déterminant de Slater [11]:

$$\Psi_e(x_1, x_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(x_1) & \Phi_2(x_1) & \dots & \Phi_{N_e}(x_1) \\ \Phi_1(x_2) & \Phi_2(x_2) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(x_n) & \dots & \dots & \Phi_{N_e}(x_{N_e}) \end{vmatrix}$$

C'est l'approximation de Hartree Fock 1930 .

Où

- N_e : le nombre d'électrons.
- x_i : représente les deux variables r_i et s_{z_i} (s_{z_i} est la projection de spin de l'électron (i) selon l'axe z).
- $\Phi_i(x_i)$: la fonction d'onde mono électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons, nommée la spin-orbitale. Dans cette notation la i^{eme} colonne du déterminant représente le i^{eme} électron décrit par différentes spin-orbitales et la j^{eme} ligne représente la même spin-orbitale décrivant les différents électrons

Dans l'approximations, Hartree-Fock il y a apparition d'un terme dans l'expression de l'énergie total du système (terme d'échange) a l'expression suivante :

$$\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \int \Psi_e(x_i, \dots) \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \Psi_e(x_i, \dots) dx_{N_e} \quad (\text{II-16})$$

Ou aussi :

$$\frac{1}{8\pi\epsilon_0 N} \sum_{N_e} \sum_{i,j} (-1)^{i+j} \int \Phi_i^*(x_i) \Phi_j^*(x_j) \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \Phi_j(x_i) \Phi_i(x_j) \quad (\text{II-17})$$

Ce terme qui est attractif, atténue le caractère répulsif des interactions coulombiennes entre les électrons.

Les équations de Hartree-Fock à une seule particule, obtenues à l'aide d'un calcul variationnel, sont les suivantes:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + \hat{V}_X(\vec{r}) + \hat{V}_{eff}(\vec{r}) \right) \Phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-18})$$

Cette équation a un terme supplémentaire comparé à l'équation de Hartree, qui est le potentiel d'échange non local $V_X(r)$ qui décrit les effets de l'échange entre électrons.

Il corrige le défaut de l'approximation de Hartree, mais il complique considérablement les calculs. Son expression est donnée par:

$$\hat{V}_x(\vec{r})\Phi_i(\vec{r}) = \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 N} \sum_j \left\langle \Phi_j(\vec{r}) \left| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right| \Phi_j(\vec{r}') \right\rangle \Phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II-19})$$

Puisque le potentiel d'échange est non local et qui dépend des orbitales de spin, les équations de Hartree Fock doivent être résolues de manière cohérente.

La méthode de Hartree Fock, reste toujours difficile malgré la bonne description de du système électronique grâce au déterminant de Slater qui prends en compte le principe de Pauli, cette approximation donne toujours une borne supérieure à la valeur de l'énergie réelle, car elle ne tient pas compte de l'énergie de corrélations électroniques définie par la différence entre l'énergie exacte et l'énergie de Hartree Fock. D'autres approches développées à prendre en charge la corrélation électronique comme les méthodes post-Hartree Fock multi-configurationnelles (l'interaction de configuration « CI »), méthodes MCSCF (multi-configuration Self-Consistent Field)[12] et d'autres basées sur la théorie de perturbation (Moller Plesset)[13]. Ces méthodes sont très couteuses et demandent beaucoup de ressources informatiques car le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre des électrons. Les chercheurs utilisent une méthode récente plus puissante tenant compte de la corrélation électronique sur des systèmes complexes qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), cette dernière a beaucoup facilité les calculs ab initio.

II.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.2.1 Densité électronique et modèle de Thomas-Fermi

La densité électronique est la variable de base en DFT. qui détermine la probabilité de trouver un des N électrons dans l'élément de volume d^3r . Pour un système à N particules, l'opérateur de densité est défini en fonction de N orbitales à une seule particule occupées, exprimé en observable mesurable uniquement en fonction de coordonnées spatiales

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\Phi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-20})$$

qui peut par exemple être mesurée par diffraction des rayons X. La densité électronique contient tous les éléments nécessaires donnant informations sur le système. En détail, cela signifie qu'il doit contenir des informations sur le nombre d'électrons N ainsi que le potentiel externe [4]. Le nombre total d'électrons peut être obtenu par intégration de la densité électronique sur les variables spatiales:

$$\int \rho(\vec{r}) d^3r = N \quad (\text{II-21})$$

Avec $\rho(r) \geq 0$ et $\rho(r \rightarrow \infty) = 0$

la théorie de la fonctionnelle de densité tire ses origines du modèle de Thomas-Fermi (1927, 1928) [14, 15], laquelle considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité $\rho(r)$ de ces électrons Peu après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de l'électron densité. La faiblesse de cette approche réside toutefois dans l'expression de l'énergie cinétique, et ne lui ont pas permis d'atteindre une précision satisfaisante. Le modèle Thomas et Fermi est de traiter l'énergie cinétique basée sur un système de gaz homogène d'électrons libres (l'onde les fonctions utilisées sont des fonctions planes). L'expression de cette énergie sera:

$$T[\rho] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d^3r \quad (\text{II-22})$$

Le modèle de Thomas et Fermi est une approximation locale de la densité, qui n'a pas pris en compte la corrélation des électrons, puisqu'il considère un gaz inhomogène comme un gaz localement homogène, pour cela des améliorations ont été apportées à ce modèle en ajoutant d'autres des effets tels que l'effet d'échange introduit par Dirac [16] et l'effet de corrélation proposé par Wigner [17]

En 1964, Hohenberg et Kohn [17] ont montré que la densité électronique détermine le potentiel externe du système électronique et minimise son énergie totale. Puisque le potentiel externe détermine la fonction d'onde, connaître la densité est équivalent à connaître la fonction d'onde, c'est une fonctionnelle qui contient toutes les propriétés du système et c'est le principe de la DFT. En plus, la densité peut être trouvée utilisant l'approche variationnelle. La DFT trouve ses origines depuis 1927 dans le modèle de Thomas et Fermi [14, 15] où l'idée se base sur la densité électronique provenant de l'énergie d'un gaz électronique homogène[18]. En 1965 Kohn et Sham [19] ont confirmé par le principe variationnel, que la densité de N électrons sans interaction est égale à la densité exacte du système, menant aux équations de Kohn–Sham que nous verrons dans le paragraphe II-3. En d'autre termes la DFT consiste en la transformation du problème à plusieurs corps, en problème à un seul corps dans un champ effectif tenant compte de toutes les interactions, fournissant ainsi une base théorique pour le calcul de structure de bande ; l'idée fondamentale est que, les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système fermé(pas de réactions chimiques) formé de noyaux positionnés dans des sites fixes et d'électrons les entourant, sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. Malgré la formulation exacte du système électronique, la DFT ne

prétend pas donner la réalité, elle ne fournit qu'une preuve que des résultats fiables seront obtenus si l'on sait établir les relations nécessaires entre la densité et l'énergie.

II.2.2 Base de la DFT (Théorèmes de Hohenberg-Kohn)

Deux théorèmes démontrés par Hohenberg et Kohn sont la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Théorème 1 :

« Considérons un système de N électrons qui interagissent sous un potentiel externe $\hat{V}_{ext}(r)$ (habituellement le potentiel de Coulomb du noyau). Si le système a un état non dégénéré, il est évident qu'il y a une seule densité de charge $\rho(r)$ de l'état fondamental qui correspond à un potentiel $\hat{V}_{ext}(r)$ donné ».

En 1964 Hohenberg et Kohn [17] ont démontré le contraire, loin des résultats moins évidents: il y a un seul potentiel externe $V(r)$ qui cède une densité de charge $\rho(r)$ de l'état fondamental donné.

La démonstration est très simple et utilise le théorème par absurde.

Démonstration :

Considérons un Hamiltonien à plusieurs électrons $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}$ avec une fonction d'onde Ψ de l'état fondamental où \hat{T} , \hat{V}_{ee} et \hat{V}_{ext} sont les opérateurs d'énergie cinétique, d'énergie d'interaction électron-électron, et le potentiel externe respectivement. La densité de charge est définie comme

$$\rho(r) = \int |\Psi(r, r_2, r_3, \dots, r_N)|^2 dr_2 dr_3 \dots dr_N$$

Considérons maintenant un hamiltonien différent $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ext}$ où \hat{V}_{ext} et \hat{V}'_{ext} ne diffèrent pas simplement par une constante: $\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} \neq const$ avec une fonction d'onde Ψ' de l'état fondamental. Considérons que les densités de charge sont les mêmes: $\rho(\hat{V}_{ext}) = \rho(\hat{V}'_{ext})$.

L'inégalité suivante tient:

$$\begin{aligned} E' &= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} + \hat{V}'_{ext} - \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \\ &= E + \int \rho(r) [\hat{V}'_{ext}(r) - \hat{V}_{ext}(r)] dr \end{aligned} \quad (II-23)$$

L'inégalité est stricte parce que Ψ et Ψ' sont différents, étant deux états propres des Hamiltoniens différents, respectivement \hat{H} et \hat{H}' .

$$\begin{aligned}
E &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' + \hat{V}_{ext} - \hat{V}_{ext}' | \Psi' \rangle \\
&= E' + \int \rho'(r) \left[\hat{V}_{ext}(r) - \hat{V}_{ext}'(r) \right] dr
\end{aligned} \tag{II-24}$$

On obtient un résultat absurde.

$$E + E' < E + E' \tag{II-25}$$

Cela démontre qu'aucune de deux possibilités différentes ne peut avoir la même densité de charge. Une conséquence simple du premier théorème de Hohenberg et Kohn, est que l'énergie de l'état fondamental E est également déterminée uniquement par la densité de la charge de l'état fondamental.

En terme mathématique E est une fonctionnelle $E[\rho(r)]$ de $\rho(r)$. Nous pouvons écrire :

$$E[\rho(r)] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = F[\rho(r)] + \int \rho(r) [\hat{V}_{ext}(r) dr] \tag{II-26}$$

où $F[\rho(r)]$ est une fonctionnelle universelle « fonctionnelle de Hohenberg et Kohn » de la densité de charge $\rho(r)$ (et pas de $\hat{V}_{ext}(r)$), contenant les effets d'échange et de corrélation.

Theorème 2 :

La fonctionnelle d'énergie totale $E[\rho]$ du système possède un minimum à l'état fondamental , la densité correspondante $\rho_0(r)$. est la densité exacte du système dans cet état : $E_0 = E[\rho_0] = \min E[\rho]$ avec la condition $\int \rho(r) dr = N$

Démonstration :

Considérons une densité $\rho'(r)$ tel que $\rho'(r) \rightarrow V'_{ext} \rightarrow H' \rightarrow \Psi'$ (Théorème 1). Si on utilise Ψ' comme fonction d'essai avec l'hamiltonien H et on applique le principe variationnel classique pour Ψ' , on trouve :

$$\begin{aligned}
\langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle &= T[\rho'(r)] + V_{ee}[\rho'(r)] + \int V_{ext}(r) \rho'(r) dr \\
&= E[\rho'(r)] \geq E_0[\rho_0(r)] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle
\end{aligned} \tag{II-27}$$

E_0 est bien l'énergie fondamentale du système

Mais le problème réside en la forme exacte de la fonctionnelle $F[\rho(r)]$ car si on connaît sa forme, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné

En 1965 Kohn et Sham [19] ont construit un formalisme qui contourne la difficulté de ce problème utilisant une approximation de l'énergie cinétique exacte.

II.3 Equations de Kohn et Sham

L'idée de Kohn et Sham[19] consiste à remplacer le système de particules en interaction par un système fictif simple des électrons sans interaction plongés dans un potentiel effectif, choisis tel que la densité soit identique à celle du système physique.

Alors ses orbitales sont donnés par :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(r) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (\text{II-28})$$

Le « s » en indice dénote des équations mono-électroniques.

La densité de Kohn – Sham s'écrit en fonction des N fonctions d'ondes (orthogonales) des électrons

$$\text{libres : } \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(r)|^2$$

L'énergie cinétique vaut alors exactement :

$$T_0[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \Phi_i | \nabla^2 | \Phi_i \rangle \quad (\text{II-29})$$

La fonctionnelle de Hohenberg-Kohn $F[\rho]$

$$F[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{II-30})$$

En utilisant l'expression (II-25), l'expression de la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$ pour ce système sans interaction sera écrite comme :

$$F[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II-31})$$

Où :

$T_0[\rho]$: fonctionnelle de l'énergie cinétique d'un système fictif d'électrons non interagissant.

$\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr'$: fonctionnelle de Hartree ($V_H[\rho]$).

$E_{xc}[\rho]$: Fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation.

Donc l'énergie totale du système peut être réécrite sous la forme :

$$E_{KS}[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] + \int \rho(r)v_{ext}(r)dr \quad (\text{II-32})$$

Où l'on peut écrire :

$$E_{KS}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II-33})$$

En appliquant le principe variationnel:

$$\frac{\delta E_{KS}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho(r)} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} + v_{ext}(r) \quad (\text{II-34})$$

Si on compare l'équation (II-34) ci-dessus à l'équation similaire pour un système d'électrons non-interagissant, se déplaçant dans un potentiel effectif $v_{eff}(r)$ donnée par:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} = v_{eff}(r) + \frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II-35})$$

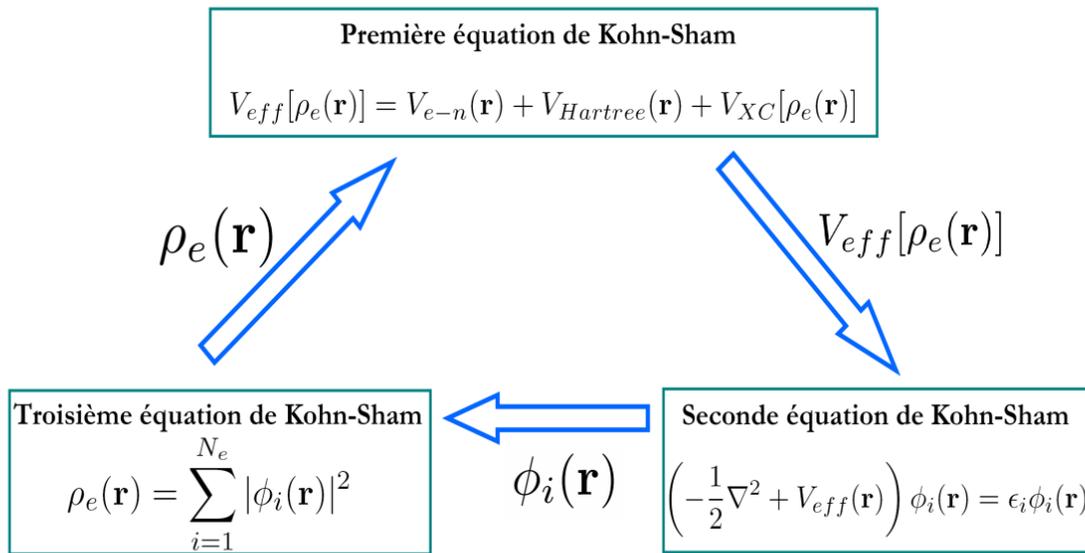
La condition pour que les deux équations soient identiques :

$$v_{eff}(r) = v_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II-36})$$

$$\text{Avec } V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \text{ et } V_H(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr$$

$V_{xc}(r)$ est le potentiel d'échange et de corrélation, $V_H(r)$ est le potentiel de Hartree et $V_{ext}(r)$ le potentiel ionique du aux noyaux.

Résumons les équations de Kohn Sham interdépendants :



Le potentiel de KS dépendant de la densité, les trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental. A partir de la densité on tire par la suite toutes les propriétés dérivées de l'énergie totale du système.

Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de Fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn Sham ne sont que des intermédiaires de calcul. Pour l'instant la DFT est une méthode exacte, mais il est nécessaire d'introduire une expression de l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} qui est inconnue, pour cela différentes approximations de cette énergie ont été proposées pour une description plus précise du système.

II.3.1 Approximations d'énergie d'échange et de corrélation

Kohn, Hohenberg et Sham nous ont montré que l'état fondamental peut être trouvé en minimisant la fonctionnelle de l'énergie, et que cela peut être en trouvant une solution cohérente à un ensemble d'équations à une seule particule. Mais comme indiqué ci-dessus, la forme véritable de la fonction de corrélation d'échange $E_{xc}[\rho]$ n'est tout simplement pas connue, et difficile à identifier. Seul le système fonctionnel d'un gaz électronique uniforme était bien connu (la densité électronique est constante). La fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} devrait être de dérivation non empirique, universelle, simple, et précise [20].

II.3.2 Approximation de la densité locale (LDA)

La base de toutes les approximations fonctionnelles échanges-corrélation est l'approximation de la densité locale (LDA) « Local Density Approximation », qui a été proposée par Kohn et Sham dès 1965, la démarche de cette approximation basée sur l'uniforme gaz d'électrons (homogène) du modèle de Tomas-Fermi. L'idée est de supposer que la densité électronique varie lentement à l'intérieur du système à négliger l'impact des variations locales de la densité électronique sur l'énergie d'échange et de corrélation. Il est dit que l'énergie de corrélation d'échange due à une densité particulière $\rho(r)$ pourrait être trouvée par la division du matériau en volumes infiniment petits à densité constante. Chacun de ces volumes contribue à l'énergie totale de corrélation d'échange par une quantité égale à l'énergie d'échange et de corrélation d'un volume identique rempli d'un gaz d'électrons homogène, qui a la même densité globale que le matériau d'origine a dans ce volume [4]. La fonction de corrélation d'échange a la forme suivante:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)]\rho(r)d^3r \quad (\text{II-37})$$

$\rho(r)$: densité de charge autour du point r

$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}$: Energie d'échange-corrélation d'un gaz d'électron homogène de densité $\rho(r)$ par électron.

Dans cette énergie contribuent deux termes ; terme d'échange $\varepsilon_x^{\text{hom}}$ et terme de corrélation $\varepsilon_c^{\text{hom}}$ tel que : $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}} = \varepsilon_x^{\text{hom}} + \varepsilon_c^{\text{hom}}$ (II-38)

Le terme d'échange dans est donnée par la formule de Dirac [16] :

$$\varepsilon_x^{\text{hom}} = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-39})$$

Le terme de corrélation est déterminé par des techniques Monte-Carlo par Ceperlay et al,[21] qui ont tabulé ce terme en fonction du rayon de Wigner Seitz [22]:

$$r_s = \left[\frac{3}{4\pi}\rho(r)\right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-40})$$

Il n'y a pas une expression exacte pour le terme de corrélation.

il existe de nombreux travaux de paramétrisation de $\varepsilon_c^{\text{hom}}$ comme ceux de Vosko, Wilk et Nusair,[23, 24] perdew et Zungar.[25]

L'approximation de la densité locale (LDA) donne de bons résultats pour les systèmes où la densité varie lentement. Elle est moins bonne pour les systèmes de densité plus inhomogène, pour cela de nombreux développements ont été apportés pour améliorer les résultats obtenus.

L'approximation de la densité locale (LDA) surestime l'énergie de liaison des systèmes stables et sous-estime la bande interdite des systèmes cristallins

Par sa construction même, le LDA devrait constituer une bonne approximation pour les systèmes avec la densité qui varie lentement. Bien que cette condition soit rarement remplie pour de vrai systèmes électroniques, la LDA s'est avérée remarquablement précise pour une grande variété de systèmes, fiable pour la structure, les modules d'élasticité, la stabilité de phase de nombreux matériaux, cette approximation est souvent considérée comme satisfaisant dans les systèmes à matière condensée.

Cependant, cette approximation a atteint ses limites pour les systèmes où la densité électronique varie grandement et où les liaisons à longue distance (liaisons hydrogène et Vander Waals) interactions) sont présentés. Les principales défaillances de l'approximation de la LDA sont les suivantes: (1) moins précise en physique atomique et moléculaire, pour lesquels des données expérimentales très précises sont disponibles; (2) elle surestime mal (~ 20% et plus) les énergies cohésives et les liens forces dans les molécules et les solides, et par conséquent les longueurs de liaison sont souvent sous-estimées; (3) la sous-estimation des gaps électroniques des systèmes cristallins.

L'inclusion de la dépendance de spin en utilisant l'approximation locale de densité de spin (LSDA), cependant, s'est avérée améliorer la description de l'électron non apparié dans les bases métaux [26], améliorant ainsi l'énergie de cohésion du solide [27]. Cette approximation était proposée dans l'œuvre originale de Kohn et Sham [17], et s'est révélé remarquablement précise, utile et difficile à améliorer. Elle est la plus utilisée aux calculs en physique des solides. Sa forme est comme suit:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] \rho(r) d^3r \quad (\text{II-41})$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule de 'un gaz d'électrons homogène, à spin polarisé avec densités de spin-up et de spin-down, respectivement. les paramétrages de $\varepsilon_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow]$ ont été donnés par Von Barth et Hedin (1972) [28], Gunnarsson et Lundqvist (1976) [29], Vosko et al. (1980) [23], et Perdew et Zunger (1981) [25], entre autres.

II.3.3 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Pour améliorer l'approximation de la densité locale, une autre approximation qui rend l'énergie E_{xc} dépendante du gradient de la densité $\rho(r)$ c'est bien l'approximation de gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation), appelée aussi méthode non locales qui est très puissante permettant souvent de mieux décrire la liaison et donc de donner de meilleurs résultats sur les énergies totales et de meilleures géométries sur les liaisons faibles. Cette méthode est plus efficace que l'approximation LDA pour les systèmes de densités inhomogènes. L'énergie d'échange et de corrélation s'écrit en GGA comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr^3 \quad (\text{II-42})$$

Il existe plusieurs formes pour l'énergie et le potentiel d'échange et de corrélation, les plus utilisées sont celle de Perdew-Burke-Ernzerhof en 1996 [30].

L'approximation de gradient généralisé GGA souvent sous-estime les énergies de cohésion et tend à surestimer légèrement les longueurs de liaison.

II.3.4 Résolution des équations de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham se fait en écrivant les orbitales de Kohn et Sham dans une base des fonctions $\varphi_\alpha(r)$ sous forme suivante :

$$\phi_i(r) = \sum_{\alpha=1}^M C_\alpha^i \varphi_\alpha(r) \quad (\text{II-43})$$

Où $\varphi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base, et les C_α^i coefficients d'expansion de la fonction d'onde i .

Utilisant des méthodes itératives [4], on doit simplifier problème par la diagonalisation de la matrice suivante :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{II-44})$$

où H ; la matrice de l'hamiltonien, S ; matrice de recouvrement de rang égal à M , C_i les vecteurs concernant les C_i^α .pour chaque orbitale $\phi_i(r)$

Maintenant pour résoudre l'équation (II-28) de Kohn et Sham, on doit procéder avec le cycle autocohérent d'une façon itérative, la **Figure II.1** représente le schéma de ce cycle, son objectif est de minimiser l'énergie totale utilisant la diagonalisation de la matrice hamiltonienne par itérations successives.par l'injection d'une densité départ ρ^{in} correspondant à la densité du système obtenue par la sommation de ses densités , d'où on obtient une nouvelle densité ρ^{out} . Chaque itération est suivie

par un test de convergence. Si la convergence voulue n'est pas aboutie, on mixe les deux densités ρ^{in} et ρ^{out} de la manière suivante :

$$\rho^{in}_{i+1} = (1 - \alpha) \rho^{in}_i + \alpha \rho^{out}_i \quad (\text{II-45})$$

où α représente le paramètre de mélange (mixage) et i le nombre d'itération. Le calcul se converge quand ($\rho^{out} = \rho^{in}$) c à d le calcul terminé, donc la densité et l'énergie du système sont connus. Plus on augmente le nombre d'ondes planes et plus le calcul est précis jusqu' à la convergence limitée par l'énergie de coupure E_{cut} choisie qu'on déterminera dans le paragraphe suivant.

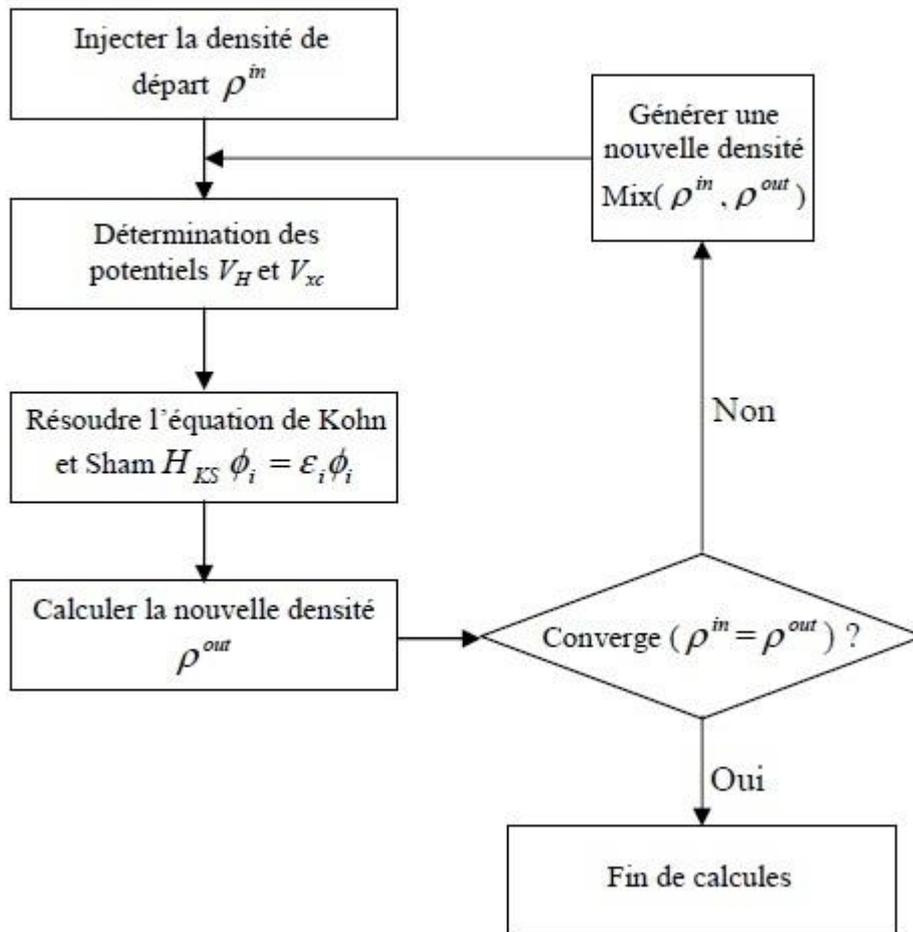


Figure II.1 Représentation schématique du cycle autocohérent dans le cadre de la DFT

Résolution des équations de Kohn-Sham[31]

Un bref résumé des nombreuses possibilités de résoudre l'équation de Schrödinger est donné dans la **Figure II.2**. Dans cette thèse, les calculs ont porté sur l'approche du pseudopotentiel à onde plane (PP-PW)

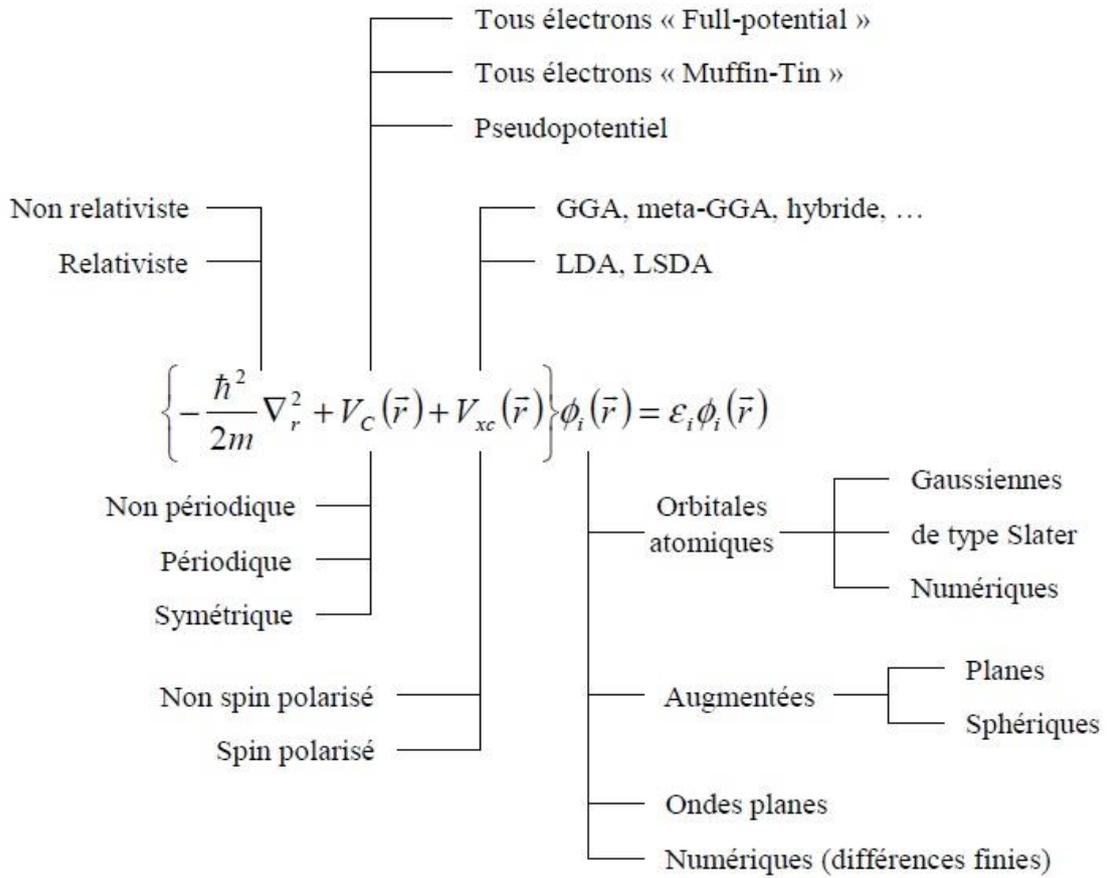


Figure II.2 Représentation schématique des différentes méthodes à base de la DFT [31]

Références

- [1] E. Schrödinger, *Quantisierung als Eigenwertproblem* (Dritte Mitteilung), Ann. Phys. (Leipzig) **385**, 437-490, (1926); E. Schrödinger, *Quantisierung als Eigenwertproblem* (Vierte Mitteilung), Ann. Phys. (Leipzig) **386**, 109-139 (1926).
- [2] S. Cottenier *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction* August 6, 2004 ISBN 90-807215-1-4.
- [3] Born, M.; Oppenheimer, *ZUP Quamtentheorie der MoZekeZn, R.* Publication: Annalen der Physik, vol. **389**, Issue 20, pp.457-484.
- [4] Wolfram Koch, Max C. Holthausen *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* Second Edition ISBNs: 3-527-30372-3 (Softcover); 3-527-60004-3 (Electronic).
- [5] D.R. Hartree, *The Wave Mechanics of an Atom with a Non Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods*, Proc.Cambridge Philos. Soc., **24**: 89, (1928).
- [6] D.R. Hartree, *The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion*, Proc.Cambridge Philos. Soc., **24**: 111, (1928).
- [7] J. A. Gaunt, *A Theory of Hartree's Atomic Fields*, Proc.Cambridge Philos. Soc., **24**: 328, 1928
- [8] J.D. Patterson, B.C. Bailey, *Solid-State Physics*, Springer, Berlin, (2007).
- [9] T. Koopmans, *Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms*, Physica **1**, 104-113 (1934).
- [10] V.A. Fock, *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*, Z. Phys. **15**, 126 (1930).
- [11] J.C Slater, *The theory of complex spectra*, Phys Rev. **34**, 1293 (1929).
- [12] Christopher J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry Theories and Models*, Second Edition (2004) John Wiley & Sons, Ltd.
- [13] C.Moller et M.S Plesset, *Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems*, Phy. Rev..**46**. 618 (1934).
- [14] L. H. Thomas, *The calculation of atomic fields*, Math Proc.Cambridge Philos. Soc., **23**, 542-548 (1927).
- [15] E. Fermi, *Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente*, Z. Phys. **48**, 73-79 (1928).
- [16] P.A.M. Dirac, *Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom*, Proc. Cambridge Philos. Soc. **26**, 376 (1930).
- [17] Hohenberg P, Kohn W, *Inhomogeneous electron gas*, Phys Rev **136**, B864 (1964).

- [18] Enrico Fermi, *Statistical method to determine some properties of atoms* «Rendiconti Lincei », National Academy of Lincei 6, 602-607 (1927).
- [19] Kohn W, Sham L.J., *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys Rev **140**:A1133–8. (1965).
- [20] C. Fiolhais F. Nogueira M. Marques, *A Primer in Density Functional Theory*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, (2003).
- [21] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford university press • new york clarendon press • oxford (1989).
- [22] E. Wigner, *On the Interaction of Electrons in Metals*, Phys. Rev. **46**, 1002 (1934).
- [23] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*. *Can. J. Phys.* **58**, 1200-1211 (1980).
- [24] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*, (Springer, Berlin, 1990).
- [25] J. P. Perdew and A. Zunger, *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*, Phys. Rev. **B 23**, 5048 (1981).
- [26] B. Y. Tong, *Kohn-Sham Self-Consistent Calculation of the Structure of Metallic Sodium*, Phys. Rev. **B 6**, 1189-1194 (1972).
- [27] O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist, and J. W. Wilkins, *Contribution to the cohesive energy of simple metals: Spin-dependent -effect*, Phys. Rev. **B 10**, 1319 (1974).
- [28] U. von Barth and L. Hedin, *A Local Exchange-Correlation Potential for the Spin Polarized Case: I*, J. Phys. C **5**, 1629-1642 (1972).
- [29] O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist, *Exchange and Correlation in Atoms, Molecules and Solids by the Spin-Density Formalism*, Phys. Rev. **B 13**, 4274 (1976).
- [30] J. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Phys. Rev. Lett, **77**, 3865 (1996).
- [31] C. Frayret, *Application de la théorie de la fonctionnelle de la densité à la modélisation de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes*, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux (France), (2004).

Chapitre III
Méthode des pseudopotentiels

III.1 Introduction

Nous avons vu dans le deuxième chapitre le passage d'un problème à plusieurs corps vers un problème à un seul corps en utilisant la DFT. Maintenant notre but consiste à développer un plan numérique pour le calcul des équations de Kohn Sham à une particule pour les solides.

Dans ce chapitre on verra que les ondes planes conviennent très bien pour former une base, cette approche des ondes planes devient pratique en remplaçant le potentiel de Coulomb électron-noyaux par des pseudopotentiels .

La méthode des pseudopotentiels fût introduite pas Fermi en 1934 pour étudier les états atomiques des couches minces, puis Hellman proposa une approche pseudo potentiel pour le calcul des niveaux d'énergies des métaux alcalins. Et c'est en 1950 que cette théorie s'étend dans un rapport très rapide pour le calcul des énergies et les autres propriétés des semi-conducteurs, son utilisation fut généralisée et ceci grâce à Phillips et Kleinman en 1959 qui se sont basés sur la méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W). [1]

En effet, le concept de base d'un pseudo potentiel (PP) repose sur le remplacement du potentiel fort de coulomb du noyau et des effets des électrons étroitement liés au noyau (les électrons du coeur) par un potentiel ionique efficace agissant sur les électrons de valence [2] Autrement dit l'intérêt de cette méthode est de ne prendre en compte que les électrons de valence. Les électrons du coeur sont supposés « gelés » et seuls les électrons de valence se déplacent dans un potentiel électronique.

l'approche (PP) est basé au moyen de la transformée de Fourier d'un couplage d'onde plane (PW) et de pseudopotentiel [3].

Des pseudopotentiels sont donc nécessaires pour limiter le nombre d'ondes planes. L'attraction de Coulomb entre les électrons et les noyaux est remplacés par des pseudopotentiels pour deux objectifs principaux. Premièrement, seuls les électrons de valence sont ainsi inclus dans la plupart des calculs, pour réduire le grand nombre d'ondes planes à décrire. Le deuxième rôle des pseudopotentiels est de remplacer les orbitales de valence par des fonctions lisses dans la région centrale [4].

III.2 Théorème de Bloch

La base de ce théorème est l'invariance de par translation d'un vecteur \vec{R} du réseau direct, cette symétrie impose la périodicité au potentiel effectif de Kohn et Sham tel que :

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{III-1})$$

Où $\vec{R} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3$ est un vecteur de translation du réseau direct, l_1, l_2 et l_3 sont des entiers et les trois vecteurs unitaires du réseau \vec{a}_1, \vec{a}_2 et \vec{a}_3 des trois directions de l'espace.

F.Bloch [5, 6] a démontré que les fonctions d'onde, solutions de l'équation de Schrödinger à un électron à potentiel périodique de la même période que celle du réseau, constituent des ondes planes modulées par une certaine fonction à périodicité de réseau :

$$\Psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad (\text{III-2})$$

avec:

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{III-3})$$

Où \vec{k} est le vecteur d'onde de la première zone de Brillouin du réseau réciproque, i est l'indice de bande, \vec{R} est le vecteur du réseau direct.

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{iG} \exp(i\vec{G}\vec{r}) \quad (\text{III-4})$$

Où \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque défini par $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m$ (m est un entier).

En remplaçant $u_i(\vec{r})$ par son expression, la fonction d'onde peut être mise sous la forme d'une somme d'ondes planes.

$$\Psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (\text{III-5})$$

Théoriquement le nombre d'ondes planes est infini (le nombre de vecteurs \vec{G} est infini), mais en pratique la base doit être limitée par une énergie dite énergie de coupure « $E_{cut-off}$ ». Autrement dit prendre l'énergie cinétique des ondes planes qui est inférieure à l'énergie de coupure $E_{cut-off}$

$$\frac{\hbar^2 |\vec{k} + \vec{G}|^2}{2m_e} \leq E_{cut-off} \quad (\text{III-6})$$

Avec

$$E_{cut-off} = \frac{\hbar^2 |\vec{k} + \vec{G}_{\max}|^2}{2m_e} \quad (\text{III-7})$$

G_{\max} rayon sphère de centrée à l'origine de l'espace réciproque sous la condition

$|\vec{k} + \vec{G}| \leq G_{\max}$. Le nombre d'ondes planes utilisés est :

$$N_{PW} \approx N_k \times \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut-off}^{3/2} \quad (\text{III-8})$$

La première zone de Brillouin est échantillonnée par N_k ; le nombre de vecteurs \vec{k} , Ω est le volume de la cellule de simulation. Plus on augmente le nombre d'ondes planes, et plus l'énergie de coupure sera élevée donc une meilleure précision de calcul. Mais en parallèle le calcul très long et fort couteux

, Le problème majeur dans la représentation de la fonction dans une base d'ondes planes consiste à la convergence dans la région du cœur fortement écrantée par les électrons. Il est donc plus rationnel d'utiliser *la méthode des pseudopotentiels* qui contourne ce problème en remplaçant le potentiel dans la région du cœur par un pseudopotentiel qui va être développé dans les prochains paragraphes.

III.3 Échantillonnage en points k

Le théorème de Bloch, réduit le problème de calcul d'un nombre infini de fonctions d'onde à un nombre fini de fonction d'onde électronique possédant un nombre infini de points k dans la première zone de Brillouin de la cellule périodique. Les Conditions aux limites de Born-von Karman déterminent les états électroniques autorisés pour un ensemble de k-points dans un solide. Le nombre de vecteurs d'onde autorisés k dans la première zone de Brillouin est égal au nombre de sites dans le cristal [5].

En outre, les fonctions d'onde peuvent être représentées dans une région de l'espace k par une fonction d'onde à un seul point k, et les bandes entre deux points k sont supposées continues. Donc pour un nombre fini de points k, avec les états électroniques nécessaires on calcule le potentiel puis on détermine l'énergie totale du solide [7]

Les k-points équivalents par symétrie appelés points spéciaux réduisent considérablement le nombre de points k à utiliser.

Pour construire de tels maillages à points k, différentes méthodes ont été mises au point pour obtenir des approximations très précises du potentiel électronique et la contribution à l'énergie totale d'une bande électronique remplie en calculant les états électroniques à des ensembles spéciaux de points-k dans la première zone de Brillouin, comme les méthodes de Chadi et Cohen [8]; Joannopoulos et Cohen [9]; Evarestov et Smirnov [10], ou celui de Monkhorst et Pack [11]. Pour nos calculs, nous avons utilisé la méthode Monkhorst et Pack.

III.4 Méthode des pseudopotentiels

III.4.1 Approximation du cœur gelé

Les électrons de cœur localisés autour des noyaux, sont fortement liés et ne jouent pas un rôle important dans la liaison chimique des atomes, formant ainsi avec le noyau un noyau (presque) inerte [12]., car ils sont très peu sensibles au changement de l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques dans le solide. On peut donc considérer que la configuration des électrons du noyau dans le solide est équivalente à celle des atomes isolés, c'est-à-dire qu'il ne change pas lorsque les atomes sont placés dans un environnement chimique différent.; Le système que l'on traite devient {[noyau nu + électrons de cœur] + électrons de valence} = {"ions" + électrons de valence}, c'est l'approche connue sous le nom « *approximation du cœur gelé* [13] ». Les électrons de valence qui influent sur les propriétés physiques et chimiques par leur nature des liaisons chimiques.

Dans cette approximation, le problème du traitement du noyau électrons est maintenant résolu au niveau atomique et l'étude de la configuration électronique est limitée à l'étude du comportement des électrons de valence au sein du potentiel ionique. Ce potentiel du noyau ionique doit être remplacé par un pseudopotentiel qui conduira à des fonctions d'onde de valence sans nœud (lisses)

III.4.2 Pseudopotentiel

L'idée de base de la méthode des pseudopotentiels est l'approximation du cœur gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration des électrons voisins, ne traiter explicitement que les électrons de valence, dans cette méthode on remplace le potentiel réel ressenti écranté par les électrons de cœur (situés au voisinage du noyau) par un pseudopotentiel ressenti par les électrons de valence. Cette méthode réduit beaucoup les calculs ; par l'élimination des états de cœur, l'idée introduite par Fermi en 1934 [14].

Les fonctions d'ondes $\Psi(r)$ des électrons de valences sont remplacés par des pseudo-fonctions $\Psi^{PS}(r)$ tel que $\Psi = \Psi^{PS}$ imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c ; (le rayon de la sphère qui délimite la région du cœur).

$\Psi^{PS}(r)$ est choisie à l'intérieur de la sphère de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'ondes, ces pseudo-fonctions d'onde sont plus *lisses* ou *douces* que celles des fonctions d'onde réelles, et ce fait le nombre d'ondes planes est inférieur à celui des fonctions d'onde réelles.

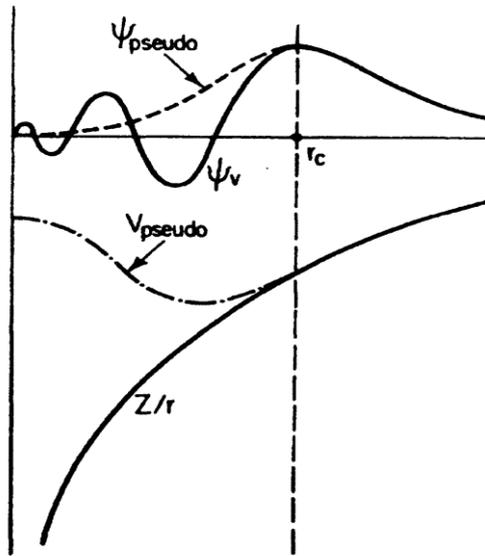


Figure III.1 Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel [7].

L'avantage des pseudo-fonctions est la représentation de l'espace de Fourier par un nombre réduit d'onde plane ce qui implique la réduction des calculs numériques, le potentiel subit le même traitement. Le pseudopotentiel est pris de façon que les fonctions d'ondes et les pseudo-fonctions aient les mêmes énergies propres. L'interaction (électrons de valence – ions) contient l'interaction coulombienne (électrons de valence – noyaux écrantés par les électrons de cœurs). La répulsion (cœur-valence) due au principe de Pauli et l'effet d'échange – corrélation.

Les pseudo-fonctions et pseudopotentiels deviennent lisses en augmentant le rayon r_c .

III.4.3 Construction de Philips-Kleinman

Le formalisme de pseudopotentiel est basé sur la méthode (OPW) [1]

Philips et Kleinman [15] ont montré qu'il est possible d'obtenir un pseudopotentiel et le construire comme suit :

Soit \hat{H} l'hamiltonien et Ψ_v, Ψ_c les fonctions d'onde de valence et de cœur respectivement.

[15- 17]

$$H|\Psi_c\rangle = E_c|\Psi_c\rangle \quad (\text{III-9})$$

$$H|\Psi_v\rangle = E_v|\Psi_v\rangle \quad (\text{III-10})$$

Φ_v Les pseudo-fonctions d'ondes des états de valence données comme suit :

$$|\Phi_v\rangle = |\Psi_v\rangle + \sum_c |\Psi_c\rangle \alpha_{cv} \quad (\text{III-11})$$

Avec

$$\alpha_{cv} = \langle \Psi_c | \Phi_v \rangle \quad (\text{III-12})$$

En lui appliquant \hat{H} sur (III-9) on trouve :

$$H|\Phi_v\rangle = E_v|\Psi_v\rangle + \sum_c E_c|\Psi_c\rangle\alpha_{cv} \quad (\text{III-13})$$

De l'équation (III-9) on obtient :

$$E_v|\Psi_v\rangle = E_v|\Phi_v\rangle - \sum_c E_c|\Psi_c\rangle\alpha_{cv} \quad (\text{III-14})$$

D'où :

$$H|\Phi_v\rangle = E_v|\Phi_v\rangle + \sum_c (E_c - E_v)|\Psi_c\rangle\alpha_{cv} \quad (\text{III-15})$$

E_v, E_c sont les énergies propres de valence et de cœur respectivement.

En remplaçant α_{cv} donnée par (III-10) dans (III-13)

$$\left\{ H + \sum_c (E_v - E_c) |\Psi_c\rangle\langle\Psi_c| \right\} |\Phi_v\rangle = E_v |\Phi_v\rangle \quad (\text{III-16})$$

$$V^{PK} = V + \sum_c (E_v - E_c) |\Psi_c\rangle\langle\Psi_c| \quad (\text{III-17})$$

17)

$$V_R = \sum_c (E_v - E_c) |\Psi_c\rangle\langle\Psi_c| \quad (\text{III-18})$$

$$V^{PK} = V + V_R \quad (\text{III-19})$$

Le pseudopotentiel (de Philips et Klienman) V^{PK} est défini comme étant la somme du potentiel cristallin V et du potentiel répulsif V_R .

La forme la plus générale du pseudopotentiel est la suivante [7] :

$$V_{ps}^\ell(r) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l |lm\rangle V_{ps}^l(r) \langle lm| = \sum_{l=0}^{\infty} V_{ps}^l(r) \hat{P}_l \quad (\text{III-20})$$

Où $|lm\rangle$ sont les harmoniques sphériques, et le projecteur $\hat{P}_l = \sum_{m=-l}^l |lm\rangle\langle lm|$

V_{ps}^ℓ est la composante du pseudopotentiel pour le moment angulaire ℓ .

C'est un pseudopotentiel *non local* car il y a diversité de composantes angulaires.

La non localité provient de l'échange avec le cœur

Il y a quelques moments différents présents dans la région du cœur, ce qui implique que pour une valeur de $l \succ l_{\max}$, l'action du pseudopotentiel sera la même donc la sommation dans (III-18) peut être réécrite sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} V_{ps}(\mathbf{r}) &= \sum_{l=0}^{\infty} V_{ps}^{loc}(\mathbf{r}) \hat{P}_l + \sum_{l=0}^{l_{\max}} [V_{ps}^l(\mathbf{r}) - V_{ps}^{loc}(\mathbf{r})] \hat{P}_l \\ &= V_{ps}^{loc}(\mathbf{r}) + \sum_{l=0}^{l_{\max}} \Delta V_{ps}^l(\mathbf{r}) \hat{P}_l \end{aligned} \quad (\text{III-21})$$

$$V_{ps}^{loc}(\mathbf{r}) \text{ partie locale, } \sum_{l=0}^{l_{\max}} \Delta V_{ps}^l(\mathbf{r}) \hat{P}_l \text{ partie non locale}$$

$$\Delta V_{ps}^l(\mathbf{r}) = V_{ps}^l(\mathbf{r}) - V_{ps}^{loc}(\mathbf{r}) \quad (\text{III-22})$$

. Kleinman et Bylander [16] ont remplacé la formule (III-21) par une forme équivalente :

$$V_{ps}^{KB} = V_{ps}^{loc}(\vec{\mathbf{r}}) + \sum \frac{|\Delta V_{ps}^l \Phi_{ps}^L \rangle \langle \Phi_{ps}^L \Delta V_{ps}^l|}{\langle \Phi_{ps}^L | \Delta V_{ps}^l | \Phi_{ps}^L \rangle} \quad (\text{III-23})$$

pour alléger les calculs sur le plan informatique, mais cette forme de Kleinman-Bylander (KB) des pseudopotentiels mène à des résultats non-physiques. Cette forme a été améliorée systématiquement en ajoutant plus de bases de fonction de la projection des harmoniques sphériques (Blochl-1990) [7].

III.4.4 Construction des pseudopotentiels

Le problème principal avec la forme semi-locale vue ci-dessus est que les calculs à manier deviennent vite trop lourd du point de vue informatique

Il ya deux catégories qui englobes les méthodes de construction des pseudopotentiels en fonction de la base utilisée pour développer les pseudo-fonctions :

- (i) les méthodes de conservation de la norme (pseudopotentiel à norme conservée)
- (ii) les méthodes de non-conservation de la norme (pseudopotentiel ultra-soft).

Le pseudopotentiel doit être *additif, transférable et avec le minimum de calcul* .[18]

III.4.5 Pseudopotentiel à norme conservée

La conservation de la norme 'norm-conserving pseudopotentials' introduite par Hamann, Shulter et Chaing (1979) [19], ce qui revient à dire que les densités électroniques déterminées par les normes (amplitudes au carré de chaque fonction d'onde) des états $\Phi_{ae}(r)$ et des pseudo-états de valence $\Phi_{ps}(r)$ sont identiques.

On dit qu'un potentiel est à norme conservée si :

- a) Il y a égalité des valeurs propres pseudo est réelles pour une configuration
- b) Fonction d'onde réelle et pseudo sont égales pour $r > r_c$;

$$\Phi_{ps}(r) = \Phi_{ae}(r) \dots\dots\dots r \geq r_c \tag{III-24}$$

- c) Les pseudo-fonctions ne possèdent pas de nœuds ;
- d) Les intégrales de densité de charge réelles et pseudo s'accordent pour chaque état de valence :

$$\int_0^{r_c} |r\Phi_{ps}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} |r\Phi_{ae}(r)|^2 dr \tag{III-25}$$

III.4.6 Pseudopotentiel de Trouiller Martin (exemple de potentiel à norme conservée)

Les pseudo-fonctions à l'intérieur du rayon de coupure avec une fonction analytique qui se comporte comme r^l pour les petits r ne possèdent pas de nœuds. [20]

$$R_\ell^{ps}(r) = r^{\ell+1} e^{p(r)} \quad r < r_c \tag{III-26}$$

$$R_\ell^{ps}(r) = R_\ell^{AE}(r) \quad r \geq r_c \tag{III-27}$$

Où :

$$P(r) = C_0 + C_2 r^2 + C_4 r^4 + C_6 r^6 + C_8 r^8 + C_{10} r^{10} + C_{12} r^{12} \tag{III-28}$$

Les coefficients C_i du polynôme $P(r)$ sont déterminés à partir des conditions suivantes :

1. La condition de la conservation de la norme

$$2C_0 + \ln \left\{ \int_0^{r_c} r^{2(l+1)} \exp[2p(r) - 2C_0] dr \right\} = \ln \left\{ \int_0^{r_c} r^2 |R_l^{AE}(r)|^2 dr \right\} \tag{III-29}$$

2. La continuité de la fonction d'onde et ses quatre premiers dérivés au point r_c

$$p(r_c) = \ln \left[\frac{P(r_c)}{r_c^{l+1}} \right] \quad (\text{III-30})$$

$$p'(r_c) = \frac{P'(r_c)}{P(r_c)} - \frac{l+1}{r_c} \quad (\text{III-31})$$

$$p''(r_c) = 2V_{AE}(r_c) - 2\varepsilon_l - \frac{2(l+1)}{r_c} p'(r_c) - [p'(r_c)]^2 \quad (\text{III-32})$$

$$p'''(r_c) = 2V'_{AE}(r_c) + \frac{2(l+1)}{r_c^2} p'(r_c) - \frac{2(l+1)}{r_c} p''(r_c) - 2p'(r_c)p''(r_c) \quad (\text{III-33})$$

$$p''''(r_c) = 2V''_{AE}(r_c) - \frac{4(l+1)}{r_c^3} p'(r_c) + \frac{4(l+1)}{r_c^2} p''(r_c) - \frac{2(l+1)}{r_c} p'''(r_c) - 2[p''(r_c)]^2 - 2p'(r_c)p'''(r_c) \quad (\text{III-34})$$

3. La courbure nulle du pseudopotentiel écranté à l'origine $V''_{sc,l}(0) = 0$

$$c_2^2 + c_4(2l+5) = 0 \quad (\text{Condition pour obtenir un pseudopotentiel bien lisse})$$

Une fois les pseudo-fonctions sont obtenues, le pseudopotentiel écranté est donc retrouvé par l'inversion de l'équation de Schrödinger radiale :

$$V_{sc,\ell}^{ps}(r) = \varepsilon_{n,\ell} - \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_\ell^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [R_\ell^{ps}(r)] \quad (\text{III-35})$$

Enfin, le pseudopotentiel correspondant au moment orbital ℓ est obtenu en soustrayant le pseudopotentiel de Hartree $V_H[\rho^{ps}(r)]$ et d'échange-corrélation $V_{xc}[\rho^{ps}(r)]$ du

pseudopotentiel écranté $V_{sc,\ell}^{ps}(r)$ tel que :

$$V_\ell^{ps}(r) = V_{sc,\ell}^{ps}(r) - V_H[\rho^{ps}(r)] - V_{xc}[\rho^{ps}(r)] \quad (\text{III-36})$$

Où $\rho^{ps}(r)$ désigne une pseudo-densité électronique construite à partir des pseudo-fonctions d'ondes.

III.4.7 Pseudopotentiel ultra-soft (US-PP)

C'est en 1990 où Vanderbilt introduit le pseudopotentiel ultra-soft [21]

Dans cette approche, les pseudo-fonctions d'onde sont lisses dans la région du cœur, la conservation de la norme est ignorée. D'où on appelle pseudopotentiel ultra-soft « ultra-doux » les pseudo-fonctions d'onde sont égales aux fonctions d'ondes au delà du rayon de coupure mais il y a quelques complications qui apparaissent : (i) les pseudo-fonctions égales aux fonctions d'ondes de tous les électrons qui ne sont pas toutes normalisées à l'intérieur de r_c , (ii) une mauvaise pseudodensité de charge qui n'est pas obtenue par la somme des modules carrés des fonctions d'ondes, (iii) relaxation de la norme conservée qui diminue la transférabilité des pseudopotentiels.

Cependant les pseudopotentiels de Vanderbilt sont meilleurs pour les calculs à grandes échelles.

Dans l'approche de Vanderbilt, l'énergie totale est donnée par la formule suivante :

$$\sum \langle \phi_j | T + V_{nloc}^{ps} | \phi_i \rangle + \int d^3r V^L(r) \rho(r) + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} + E_{xc}[\rho] + E_H \quad (\text{III-37})$$

la forme non-locale du pseudopotentiel est exprimé sous cette forme:

$$V_{nloc}^{ps} = \sum_{nm,l} D_{nm}^0 | \beta_n^l \rangle \langle \beta_m^l | \quad (\text{III-38})$$

où D_{nm}^0 est un coefficient qui caractérise cette partie non locale du pseudopotentiel, et les fonctions $\beta_n^l(\vec{r}) = \beta_n^l(\vec{r} - \vec{R}_l)$ se composent d'une fonction angulaire multipliée par une fonction qui s'annule hors de la région de cœur. Les indices n et m courent sur le nombre total de ces fonctions. La densité électronique qui tient compte le terme d'augmentation est écrite sous la forme :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\phi_{ps}^i(\vec{r})|^2 + \sum_{nm,l} Q_{nm}^l(\vec{r}) \langle \phi_{ps}^i | \beta_n^l \rangle \langle \beta_m^l | \phi_{ps}^i \rangle \quad (\text{III-39})$$

où les fonctions $Q_{nm}^l(\vec{r})$ sont appelées *fonctions d'augmentation* et sont strictement localisées dans la région du cœur déterminées durant la génération du pseudopotentiel.

On applique le principe variationnel aux trois dernières équations, l'équation séculaire :

$$H \left| \phi_{ps}^i \right\rangle = \varepsilon_i S \left| \phi_{ps}^i \right\rangle \quad (\text{III-40})$$

Sachant que :

$$H = T + V_{xc}(r) + V_H + V^L(r) + \sum_{nm,I} D_{nm}^0 \left| \beta_n^I \right\rangle \left\langle \beta_m^I \right| \quad (\text{III-41})$$

S opérateur de recouvrement, c' est une matrice qui dépend des positions des atomes dans laquelle, la condition d'orthonormalisation des fonctions d'onde est remplacée par une condition

généralisée, sa formule est comme suit $S = 1 + \sum_{nm,I} q_{nm} \left| \beta_n^I \right\rangle \left\langle \beta_m^I \right|$: où $q = \int d^3r Q_{nm}^I(r)$,

I indique la matrice identité et

$$D_{nm} = D_{nm}^0 + \int V_{eff}^{ps}(\vec{r}) Q_{nm}(\vec{r}) dr \quad (\text{III-42})$$

Le deuxième terme est celui d'écrantage

III.4.8 Génération des pseudopotentiels

La meilleure méthode pour générer le pseudopotentiel ionique pour un atome est présentée dans la figure suivante qui procède comme suit (**Figure III.2**) [7]. Tous les calculs d'électrons sont effectués pour un atome isolé dans son état fondamental et quelques états excités, utilisant la forme donnée de la fonctionnelle de la densité d'échange - corrélation. Cela fournit les valeurs propres des électrons et leurs fonctions d'ondes. Choisir des paramètres tel que le calcul du pseudoatome utilisant la même forme d'échange - corrélation comme dans un atome complet les deux donne des pseudo-fonctions d'onde égales aux fonctions d'onde de valence à l'extérieur de quelques rayons de coupure r_c et pseudovaleurs propres égaux aux valeurs propres de valence. Le pseudopotentiel obtenu est utilisé dans n'importe quel environnement atomique.

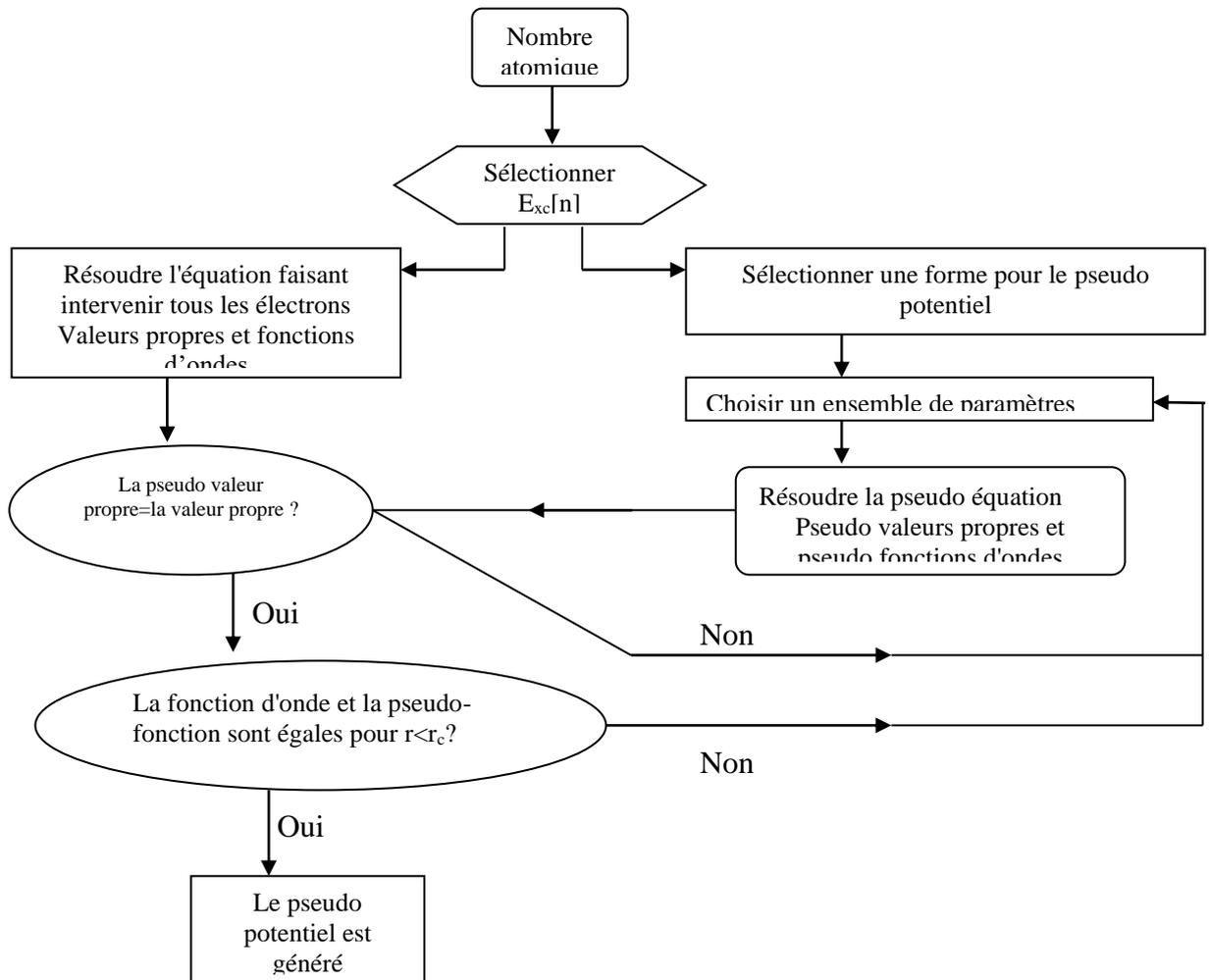


Figure III.2 Organigramme de la construction du pseudopotentiel.

Références

- [1] C. Herring, *A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals*, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [2] M. C. Warren, G. J. Ackland, B. B. Karki, S. J. Clark, *Phase transitions in silicate perovskites from first principles*, Mineral. Mag., **62** (1998) 585-598.
- [3] 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) 2717-2743.
- [4] A. Filippetti, D. Vanderbilt, W. Zhong, Y. Cai and G. B. Bachelet, *Chemical hardness, linear response, and pseudopotential transferability*. Phys. Rev. **B 52**, 11793 (1995).
- [5] Neil w. Ashcroft N. David Mermin, « *Solid State Physics* ». Cornell University (1976).
- [6] Kittel C. *Introduction to solid state physics* (7ed., Wiley, 1996)(T)(C)(ISBN 0471111813).
- [7] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, *Iterative minimization techniques for ab initio total energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*, Rev. Mod . Phys. **64**, 1045 (1992).
- [8] Chadi, D. J., and M. L. Cohen, *Special Points in the Brillouin Zone*, Phys. Rev. B **88**, 5747 (1973).
- [9] J. D. Joannopoulos and M. L. Cohen, *Electronic charge densities for ZnS in the wurtzite and zinblende structures*, J. Phys. C **6**, 1572-1585 (1973).
- [10] Evarestov, R. A., and V. P. Smirnov, *Special points of the brillouin zone and their use in the solid state theory*, Phys. Status Solidi **119**, 9-40 (1983).
- [11] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*, Phys. Rev. **B 13**, 5188 (1976).
- [12] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques, *A Primer in Density Functional Theory*, Springer, Berlin, 2003.
- [13] U.V. Barth, C.D. Gelatt. *Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations*, Phys. Rev. **B 21**, 2222 (1980).
- [14] E. Fermi, *Sopra lo Spostamento per Pressione delle Righe Elevate delle Serie Spettrali* ,Il Nuovo Cimento **11**, 157 (1934).

- [15] J.C Phillips and L.Kleinman, *New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules*, *Phy.Rev.***116**,287 (1959).
- [16] L. Kleinman and D.M. Bylander, *Efficacious Form for Model Pseudopotentials* , *Phys. Rev. Lett.*, **48**, 1425 (1982).
- [17] L. Kleinman and James C. Phillips, *Crystal Potential and Energy Bands of Semiconductors. III. Self-Consistent Calculations for Silicon*, *Phys. Rev.* **118**,1153 (1960).
- [18] Bedjaoui .A H , *Ab initio Study of Some Physical Properties of the Cu_2MgSiS_4 and Cu_2MgGeS_4 diamond-like semiconductors and Sr_2GeN_2 Polymorphs*, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif1.
- [19] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, *Norm-Conserving Pseudopotentials*, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [20] Troullier and José. Luis. Martins, *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*, *Phys. Rev.* **B 43**. 1993 (1991).
- [21]D. Vanderbilt, *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*, *Phys. Rev.* **B 41**, 7892 (1990).

Chapitre IV
Résultats et discussions

Chapitre IV.1
Propriétés structurales

IV.1.1 Propriétés structurales

IV.1.2 Méthode et détails de calcul

Dans ce travail, nous avons effectué un calculs ab-initio à l'aide de la DFT, afin d'étudier les propriétés physiques à savoir les propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés pouvant avoir la structure spinelle en l'occurrence les matériaux BeP_2N_4 et Si_3N_4 . On a utilisé la méthode des ondes planes et pseudopotentiels (PPW) implémentée dans le module **CASTEP**. (**C**ambridge **S**equential **T**otal **E**nergy **P**ackage) qui est un programme qui emploie la fonctionnelle de la densité (DFT) pour simuler les propriétés physiques des solides.

Le potentiel cristallin est calculé en utilisant le pseudopotentiel ultrasoft de (Vanderbilt). Pour le potentiel d'échange et de corrélation (V_{xc}) nous avons employé l'approximation de la densité locale (LDA-CA-PZ). Pour une meilleure convergence, l'énergie de coupure (cutoff energie) E_{cut} a été fixée à 280 eV avec l'échantillage des points k dans la zone de Brillouin (BZ) qui a été déterminée par l'utilisation de la méthode de Monkhorst-Pack (MP). Les k points dans la 1^{ère} zone de Brillouin pour le BeP_2N_4 ont été fixé à $4 \times 4 \times 4$ (corresponds à 12 irréductibles points- k) pour la phase phénakite (trigonale) et $6 \times 6 \times 6$ (corresponds à 10 irréductible points- k) pour la phase cubique (spinelle) tandis que pour le composé Si_3N_4 les k -points étaient de $2 \times 6 \times 6$ (corresponds à 6 irréductibles points- k) pour la phase (hexagonale) et de $3 \times 3 \times 3$ (corresponds à 4 irréductibles points- k) pour la phase cubique. Les états de valences considérés pour les différents atomes sont ainsi :

Pour le BeP_2N_4 : Be ($2s^2$), P($3s^23p^3$) et N($2s^22p^3$)

Pour le Si_3N_4 : Si ($3s^23p^2$) et N ($2s^22p^3$).

L'optimisation géométrique pour les deux composés est faite par la technique ou l'algorithme de **Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno** (BFGS) (Voir Help CASTEP). Les tolérances d'optimisation géométrique ont été fixées à 5×10^{-6} eV/atome pour l'énergie totale, 0.01 eV/Å° le maximum de force, 0.02GPa pour le stress maximum et à 5×10^{-4} Å° pour le déplacement des atomes. Le nombre des itérations maximum a été limité à 100. Pour le calcul des constantes élastiques les critères de convergence ont été pris tel qu'entre deux itérations consécutives, l'énergie est 10^{-6} eV/atome, le déplacement atomique est de l'ordre 10^{-4} Å° et la force est limitée à 0.002 eV/Å°.

IV.1.3 stabilities et paramètres structuraux à pression nulle

Il est indispensable de passer par l'étude des propriétés structurales puisqu'est une étape importante pour analyser, comprendre et prédire des informations sur les propriétés des matériaux du

point de vue microscopique, aux conditions normales et sous pression. Un solide change de phase cristalline sous pression hydrostatique, et ce changement s'appelle transition de phase structurale. Ce phénomène entraîne un changement dans la structure cristalline du solide (position des atomes, symétrie, etc...). Dans son état d'équilibre thermodynamique un système physique possède toujours un minimum d'énergie G (énergie libre de Gibbs tel que $G = E + PV - TS$ ou l'enthalpie H (tel que $H = E + PV$) à $T = 0$ et donc il prendra toujours une phase stable. Dans ce chapitre on s'intéresse à l'étude des propriétés structurales des systèmes BeP_2N_4 et Si_3N_4 dans leurs phases aux conditions d'équilibre ($P = 0$ GPa, et $T = 0$ K) puis on passe à l'étude sous pression hydrostatique des différentes phases structurales.

Pour obtenir les paramètres d'équilibre (V_0 , B_0 et B') des deux composés on a utilisé le fit de données employant l'équation d'états (EOS) de Murnaghan [1] Eq (IV.1.1), Birch Murnaghan [2] Eq (IV.1.2) et Vinet[3] Eq (IV.1.3) :

$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (\text{IV.1.1})$$

$$E(V) = E(V_0) + \frac{9B_0 V_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right]^3 B' + \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} \right] \right\} \quad (\text{IV.1.2})$$

$$E(V) = E(V_0) + \frac{4B_0 V_0}{(B'-1)^2} \left\{ 1 - \left[\frac{3}{2} \left\{ 1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right\} (B'-1) \right] \exp \left[\frac{3}{2} \left\{ 1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right\} (B'-1) \right] \right\} \quad (\text{IV.1.3})$$

où :

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{et} \quad B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{IV.1.4})$$

V_0 , $E(V_0)$ et B_0 sont respectivement le volume de la maille, l'énergie totale du système et le module de compression (rigidité) à l'état d'équilibre ($P = 0$ GPa). V , $E(V)$, a , c , et B' sont respectivement, volume de la maille, énergie totale, paramètres de maille et dérivée du module de compression par

rapport à la pression. Les constantes du réseau pour les deux systèmes BeP_2N_4 et Si_3N_4 sont cités dans les **Tableaux IV.1.1** et **IV.1.2** respectivement en comparaison avec les résultats expérimentaux et les travaux théoriques disponibles.

A) Composé BeP_2N_4

Le raffinement structural basé sur la diffraction des rayons X [4] a indiqué qu'à basse pression, le composé BeP_2N_4 se cristallise dans la structure trigonale (type- phénakite) (**Figure IV.1.1**), groupe d'espace $R\bar{3}$, n° 148 isotypique au phénakite Be_2SiO_4 , avec dix-huit molécules ($Z=18$) dans sa maille conventionnelle hexagonale ou six molécules ($Z=6$) dans sa maille primitive rhomboédrique.

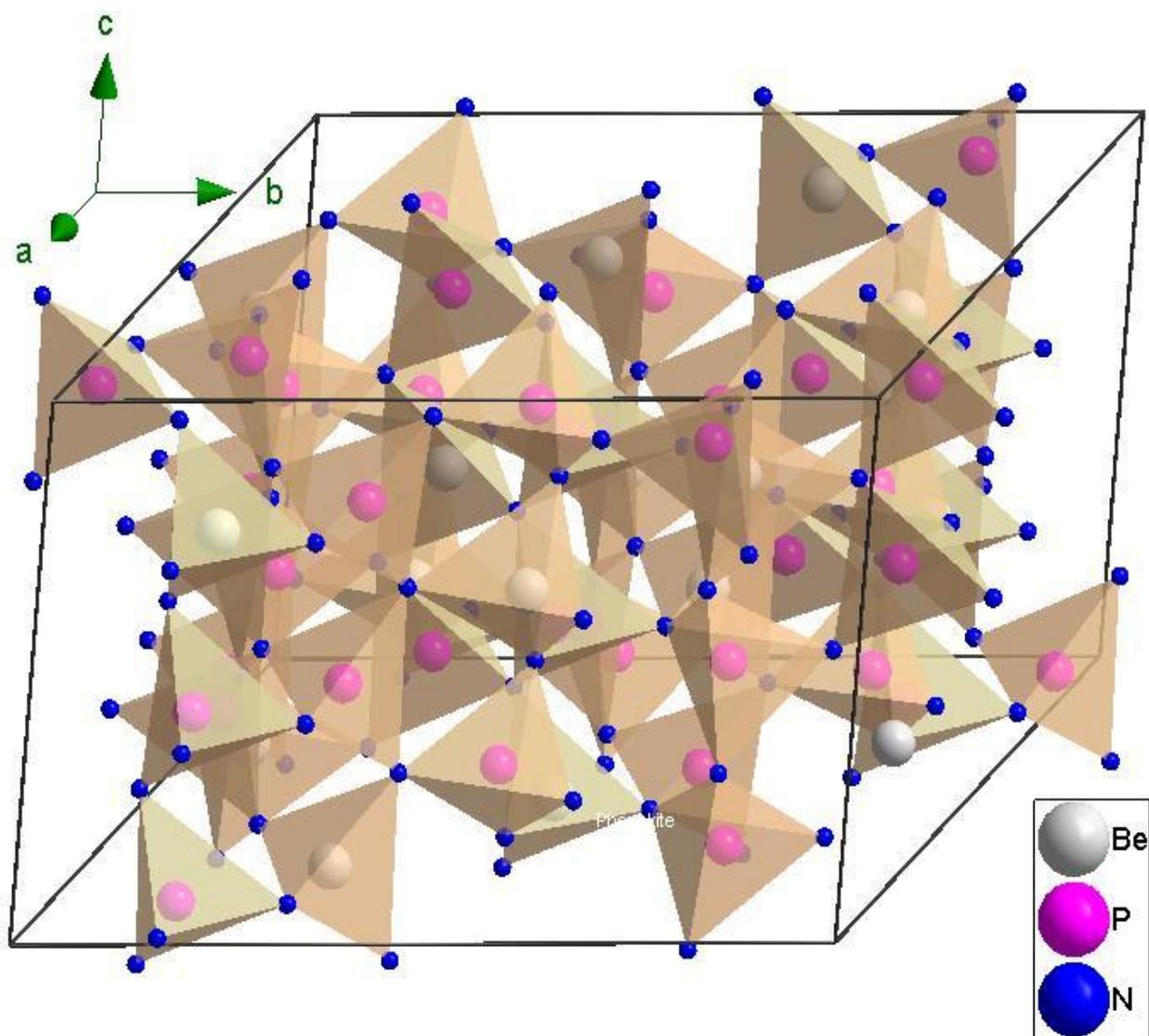


Figure IV.1.1 Structure cristalline du composé BeP_2N_4 en phase phénakite.

On constate d'après le **Tableau IV.1.1** que les valeurs des paramètres de réseau a , et c calculées sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux de Pucher [4] avec des erreurs relatives de l'ordre de 0.34% et 0.92% pour a et c respectivement.

Ces valeurs obtenues se comparent bien aussi avec celles déduites théoriquement par Y.C. Ding et al[5] qui ont utilisé le code CASTEP avec les deux approximations GGA et LDA avec une erreur relative maximale de l'ordre 0.3%.

Les valeurs du module de compression B_0 et sa dérivée première B' tirées du fit de la courbe d'énergie totale en fonction de volume $E(V)$ représentée par la **Figure IV.1.2** sont très raisonnables par rapport aux valeurs expérimentales [4] et théoriques [5].

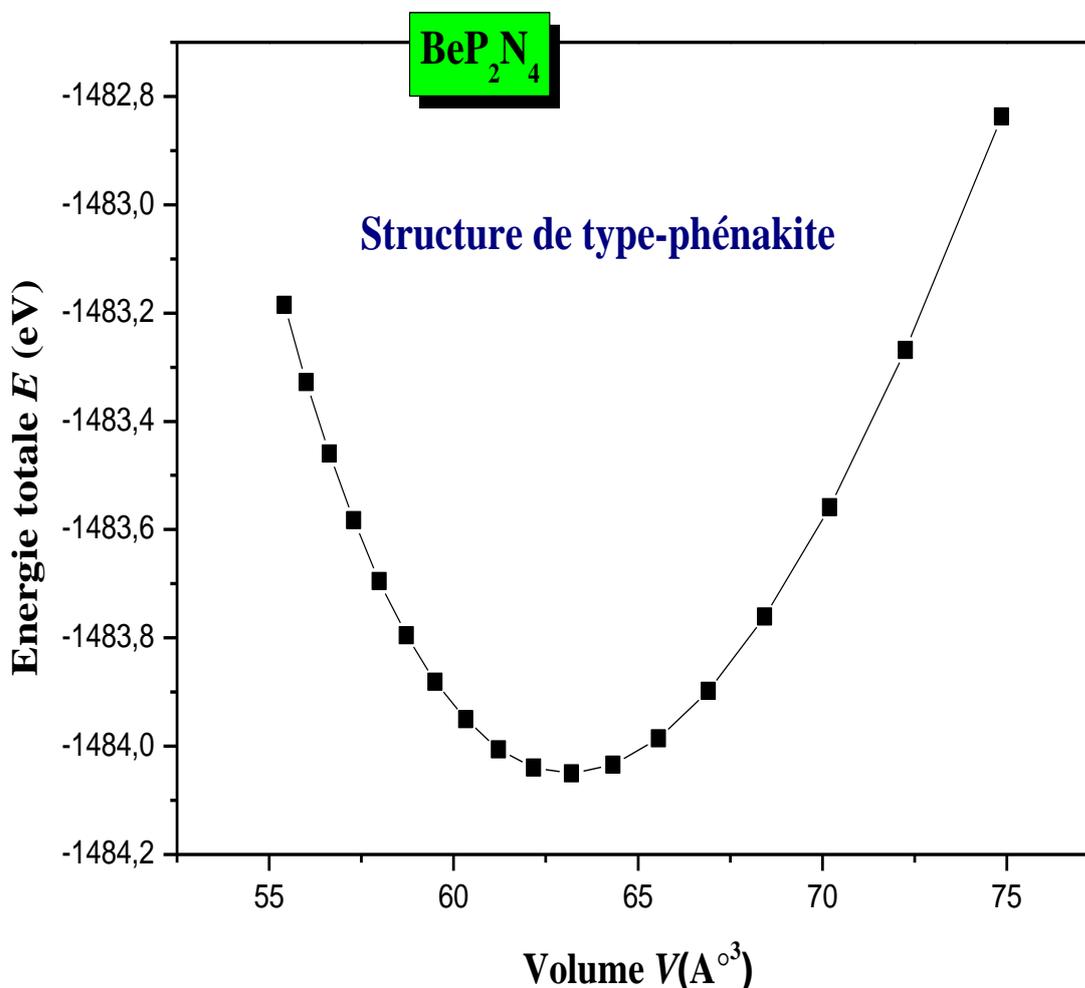


Figure IV.1.2 Energie totale E en fonction du volume V du composé BeP_2N_4 en structure de type - phénakite.

Tableau IV.1.1 Positions atomiques et paramètres structuraux fondamentaux du BeP_2N_4 à pression nulle en phase phénakite.

	Nos calculs			Experimental ^[4]			Autres calculs
	x	y	z	x	y	z	
BeP₂N₄							
Phénakite							
Coordonnées atomiques							
Be (1)	0.19330	0.21184	0.24994	0.2080(20)	0.2223(20)	0.249(4)	
P (1)	0.21320	0.01873	0.41722	0.2127(5)	0.0208(4)	0.4165(7)	
P (2)	0.20958	0.01343	0.08273	0.2011(5)	0.0061(5)	0.0770(7)	
N (1)	0.20401	0.07889	0.24846	0.1936(10)	0.0730(8)	0.2486(15)	
N (2)	0.33918	0.33800	0.24915	0.3318(11)	0.3297(11)	0.2611(16)	
N (3)	0.12131	0.21174	0.07237	0.1293(10)	0.2158(10)	0.0805(15)	
N (4)	0.11715	0.21303	0.42793	0.1297(13)	0.2275(10)	0.4192(15)	
Paramètres structuraux							
<i>a</i> (Å)	12.6017			12.6945			12.6437 ^{[5]GGA} 12.6086 ^{[5]LDA}
<i>c</i> (Å)	8.27211			8.3486(2)			8.3001 ^{[5]GGA} 8.2711 ^{[5]LDA}
<i>E_{coh}</i>(eV)	-8.3987						
ΔH_f(eV)	-1.498						
<i>Fit E(V)</i>	M. EOS fit	B.M. EOS fit	Vinet EOS fit				
<i>B₀</i> (GPa)	235.36	236.94	237.57				220 ^[4] 217 ^{[5]GGA} 184 ^{[5]LDA}
<i>B'</i>	4.06	4.01	3.98				2.361 ^{[5]GGA} 3.163 ^{[5]LDA}
<i>E₀</i>(eV)	-1484.049	-1484.050	-1484.051				
<i>V₀</i> (Å³)	63.113	63.117	63.119				

B) Composé Si_3N_4

Le composé Si_3N_4 présente à $P = 0$ GPa une structure cristalline stable dont le réseau de Bravais est hexagonal de type $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ [6] avec un groupe d'espace $P63/m$: n°176 (**Figure IV.1.3**).

La maille conventionnelle contient deux molécules par maille ($Z = 2$), les atomes de silicium occupent les sites de wyckoff 6 h (0.1742(7), 0.7678(7), 0.25) par contre les atomes de Nitrogène occupent les sites de wyckoff 2 c (0.3333, 0.6667, 0.25) et 6 h (0.329(2), 0.039(2), 0.25) [7]

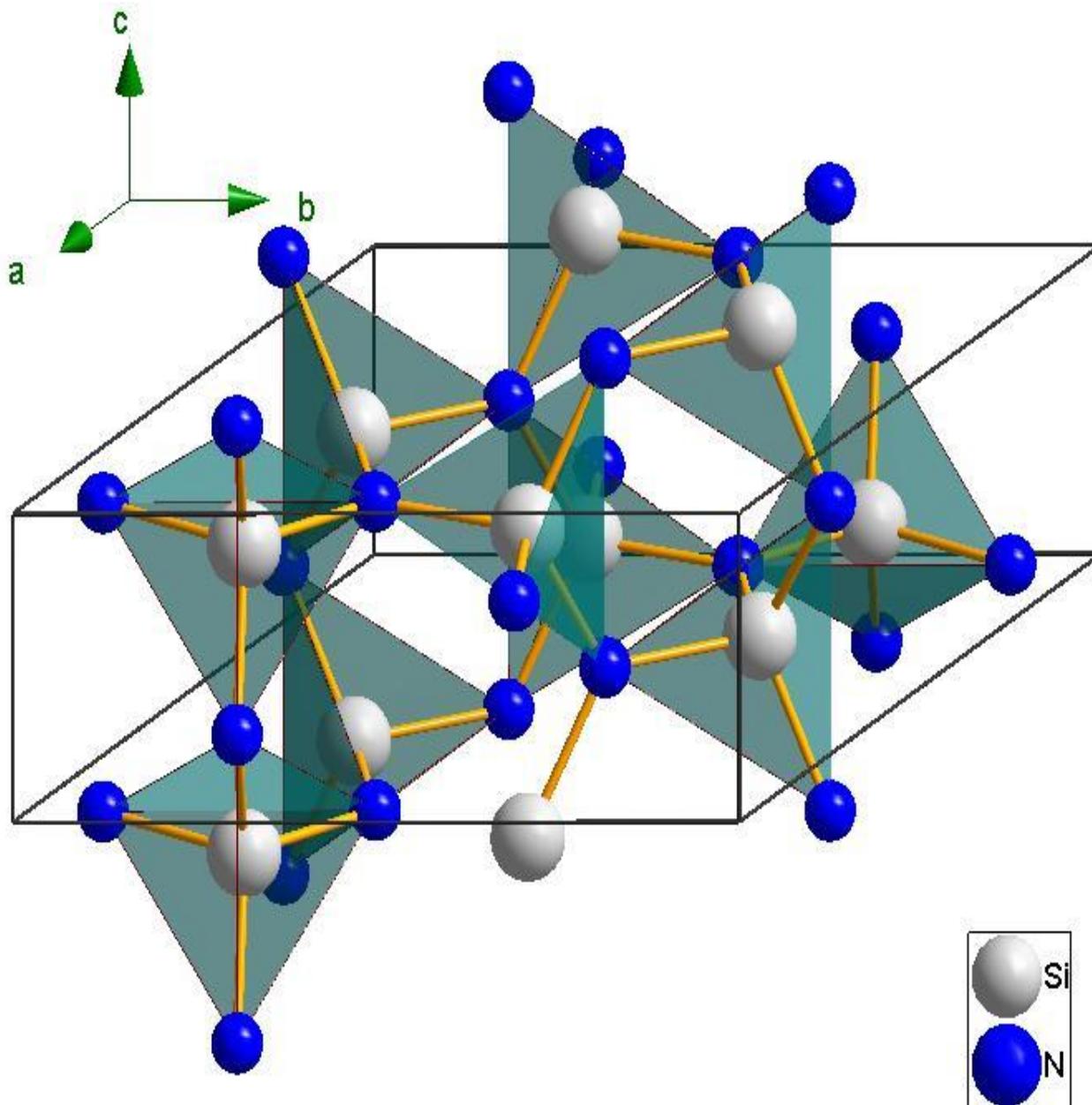


Figure IV.1.3 Structure cristalline du composé Si_3N_4 en phase hexagonale ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$).

A partir du **Tableau IV.1.2** on peut constater que les paramètres de réseau a , c sont très proche aux résultats expérimentaux [8, 9, 10] avec des erreurs relatives de 1% et 1.3% pour a et c respectivement.

D'autres travaux théoriques sont en bon accord avec nos résultats [11-17] avec des erreurs qui ne dépassent pas 2.1% utilisant différentes méthodes.

Les valeurs du module de compression B_0 et sa dérivée B' sont tirées à partir de l'équation de Murnaghan par le fit de la courbe d'énergie totale en fonction du volume donnée par la **Figure IV.1.4**.

On remarque clairement que la valeur expérimentale [18] est nettement inférieure à notre résultats, et par rapport à d'autres résultats théoriques [11,14]

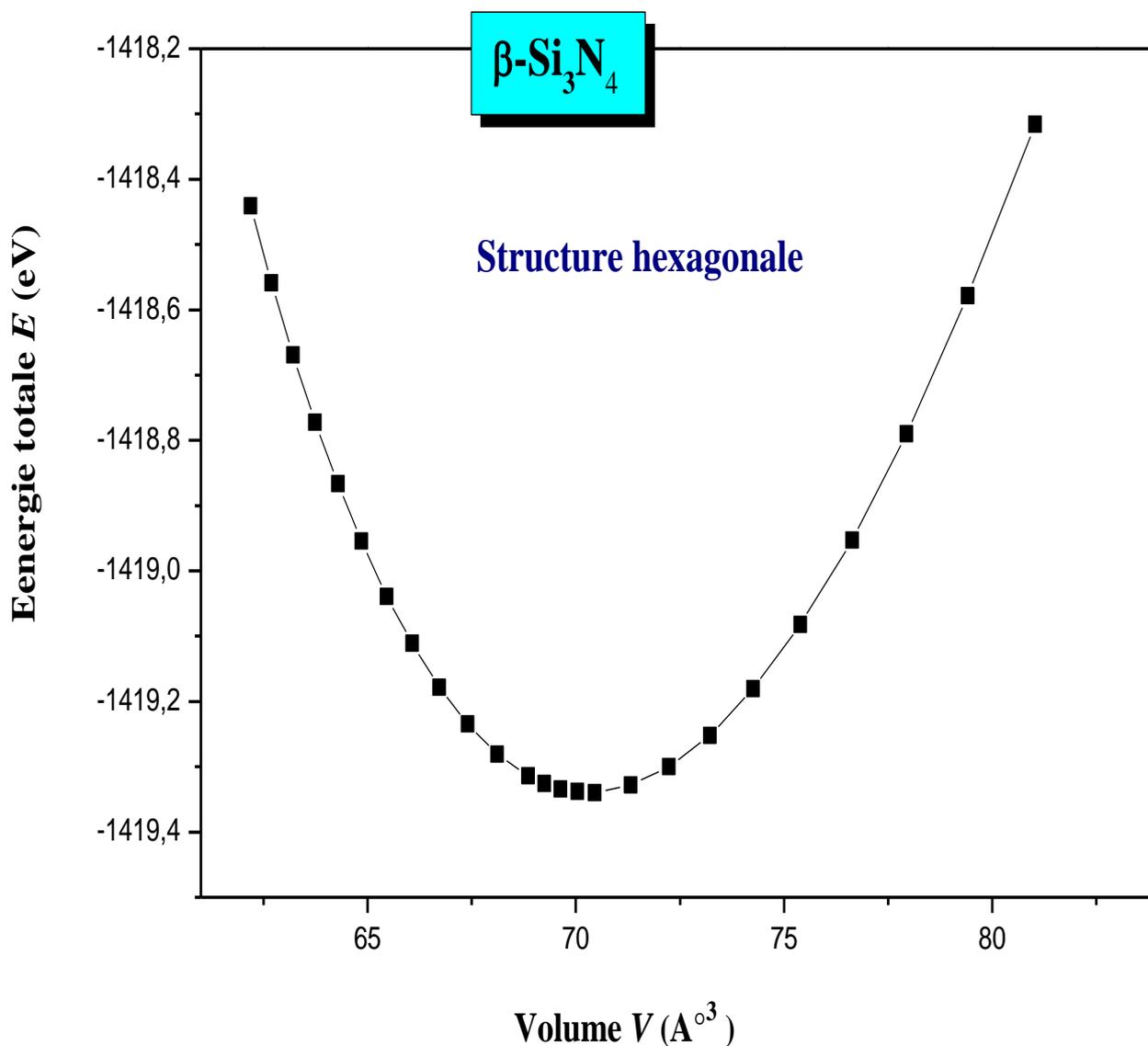


Figure IV.1.4 Energie totale E en fonction du volume V du composé Si_3N_4 en structure hexagonale.

Tableau IV.1.2 Paramètres fondamentaux à pression nulle de β -Si₃N₄.

	Nos calculs			Experimental	Autres calculs
β-Si₃N₄					
Paramètres structuraux					
a (Å)	7.525			7.606 ^o 7.6069(4) ^u 7.6018(4) ^{a3}	7.61 ^f 7.606 ^j 7.632 ^l 7.533 ⁿ 7.595 ^{a0} 7.632 ^{b1} GGA 7.515 ^{b1} LDA 7.586 ^{c5}
c (Å)	2.873			2.911 ^o 2.9073(1) ^u 2.9066(2) ^{a3}	2.909 ^j 2.915 ^l 2.934 ⁿ 2.902 ^{a0} 2.915 ^{b1} GGA 2.870 ^{b1} LDA 2.902 ^{c5}
E_{coh} (eV)	-9.122				74.3 ^f (/cell)
ΔH_f (eV)	-1.86497				
$Fit E(V)$	<i>M. EOS fit</i>	<i>B.M. EOS fit</i>	<i>Vinet EOS fit</i>		
B_0 (GPa)	250,79	251,83	252,13	232.7 ^{b3}	270 ⁿ 265 ^f
B'	3,98	3,75	3,69	4.0 ^{b3}	3.99 ⁿ
E_0 (eV)	-1419,337	-1419,338	-1419,339		
V_0 (Å ³)	70,302	70,332	70,341		

^fRef[11] ^jRef[12] ^{a0}Ref[15] ^{a3}Ref[10] ^lRef[13] ^{b1}Ref[16] ⁿRef[14] ^oRef[8] ^uRef[9] ^{b3}Ref[18]
^{c5}Ref[17]

IV.1.4 Transition de phases et paramètres structuraux à haute pression

Les deux composés BeP_2N_4 et Si_3N_4 transitent de leurs phases initiale stables vers la phase spinelle (structure cubique) à haute pression prévue dans pas mal de travaux expérimentaux [19, 21, 27, 29, 30, 31, 32] et théoriques [4, 5, 13, 25-23, 26, 28, 33, 35]. Souvent la détermination de transition de phase structurale se fait soit en calculant la variation de l'énergie totale en fonction du volume ou de la variation de l'enthalpie en fonction de la pression.

A) Composé BeP_2N_4

Le composé BeP_2N_4 adopte à haute pression la structure spinelle de groupe spatial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$; n°227 selon le travail de F.Pucher [4], dont la maille conventionnelle contenant huit molécules ($Z = 8$), les atomes occupent les positions de Wyckoff (voir **Tableau IV.1.3**) équivalentes à celle de la spinelle du Si_3N_4 [32] comme suit, Be : $8a(1/8, 1/8, 1/8)$, P : $16d(1/2, 1/2, 1/2)$, N : $32e(x, x, x)$ avec $x = 0.25 + \delta$, $\delta = 0.0125$ voir **Tableau IV.1.3**.

La **Figure IV.1.5** présente la structure spinelle du composé BeP_2N_4 .

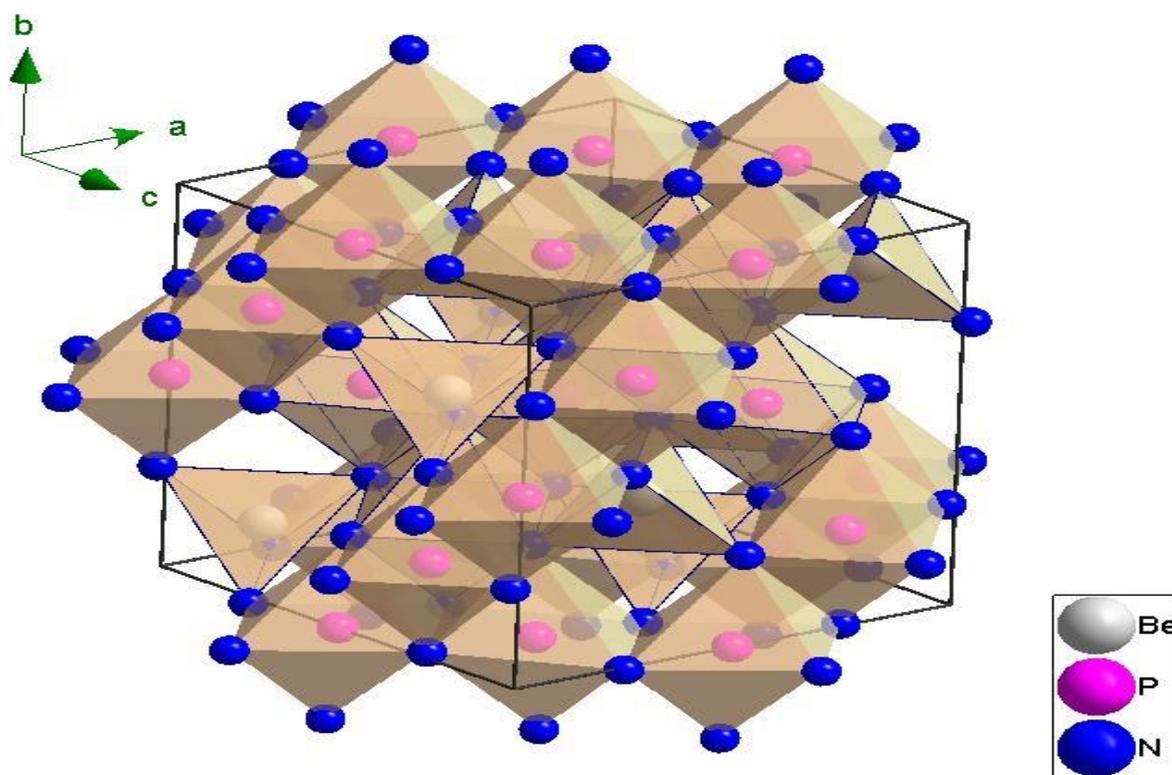


Figure IV.1.5 Structure cristalline du composé BeP_2N_4 dans la phase spinelle.

Les paramètres d'équilibre ainsi que les coordonnées des atomes du composé BeP_2N_4 dans la phase spinelle sont mentionnés dans le **Tableau IV.1.3**.

Tableau IV.1.3 Coordonnées des atomes et paramètres fondamentaux à pression nulle de la phase spinelle du BeP₂N₄.

	Nos calculs			Experimental			Autres calculs
	x	y	z	x	y	z	
BeP₂N₄ Spinelle							
Coordonnées atomiques [30]							
(Positions de Wyckoff)							
Be (8a)	0.125	0.125	0.125	-	-	-	
P (16d)	0.5	0.5	0.5	-	-	-	
N (32e)	0.260425	0.260425	0.260425	-	-	-	
Paramètres structuraux							
<i>a</i> (Å)		7.43046					7.4655 ^[4] LDA 7.564655 ^[4] GGA 7.4710 ^[5] GGA 7.4466 ^[5] LDA 7.553 ^[35]
<i>E_{coh}</i>(eV)	-8.23						
ΔH_f(eV)	-1.337						
<i>Fit E(V)</i>	M. EOS fit	B.M. EOS fit	Vinet EOS fit				
<i>B₀</i> (GPa)	297.33	298.58	299.03				291 ^[4] LDA 263 ^[4] GGA 268 ^[5] GGA 280 ^[5] LDA 265 ^[35]
<i>B'</i>	4.17	3.99	3.93				4.036 ^[5] GGA 3.997 ^[5] LDA 3.99 ^[35]
<i>E₀</i>(eV)	-1482.924	-1482.925	-1482.925				
<i>V₀</i>(Å³)	51.2147	51.22726	51.23195				

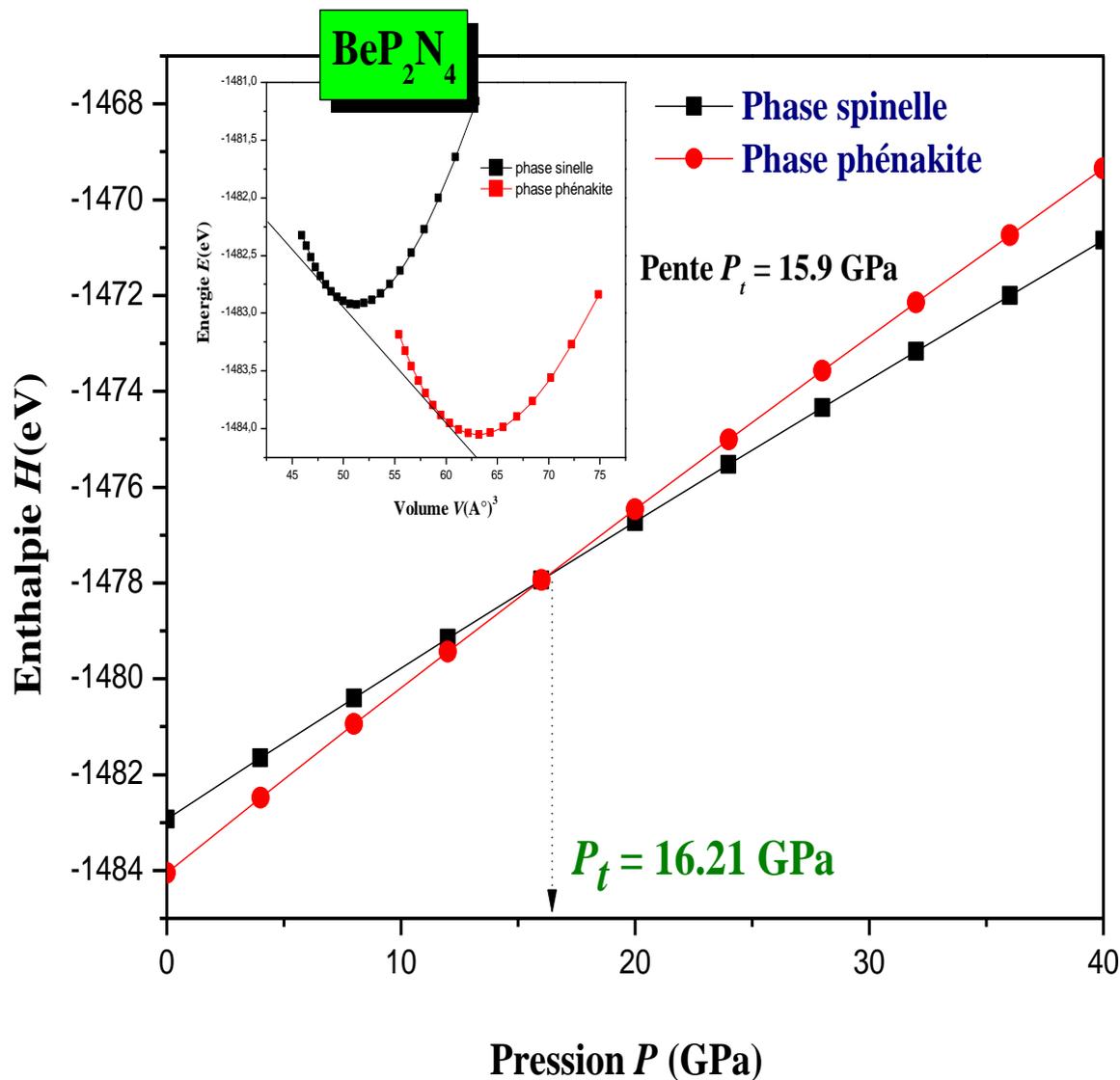


Figure IV.1.6 Enthalpie H (Energie totale E) en fonction de la pression P (volume V), du composé BeP_2N_4 .

Selon la **Figure IV.1.6** illustrant la variation de l'enthalpie (H) en fonction de la pression (ou l'énergie totale E en fonction du volume V), montre bien que la phase phénakite est la plus stable à basse pression puisqu'elle a la plus faible enthalpie (minimum de l'énergie le plus petit). La transition phase du BeP_2N_4 de la phase phénakite vers la phase spinelle se passe vers une pression de transition P_t estimée à 16.21 GPa, (**Figure IV.1.6**). Cette valeur de pression de transition fluctue entre les résultats théorétiques de 14 GPa [5] et 24 GPa [4].

Pour mieux comprendre la stabilité thermodynamique et chimique du système BeP_2N_4 des deux phases, l'énergie de cohésion E_{coh} et de enthalpie de formation ΔH_f sont calculées utilisant les équations suivantes [36]:

$$E_{\text{coh}} = \frac{1}{N_{\text{Be}} + N_{\text{P}} + N_{\text{N}}} \left[E_{\text{Tot}}^{\text{BeP}_2\text{N}_4} - (N_{\text{Be}} E_{\text{Tot}}^{\text{Be}(\text{atom})} + N_{\text{P}} E_{\text{Tot}}^{\text{P}(\text{atom})} + N_{\text{N}} E_{\text{Tot}}^{\text{N}(\text{atom})}) \right] \quad (\text{IV.1.5})$$

et

$$\Delta H_f = \frac{1}{N_{\text{Be}} + N_{\text{P}} + N_{\text{N}}} \left[E_{\text{Tot}}^{\text{BeP}_2\text{N}_4} - (N_{\text{Be}} E_{\text{Tot}}^{\text{Be}(\text{solid})} + N_{\text{P}} E_{\text{Tot}}^{\text{P}(\text{solid})} + N_{\text{N}} E_{\text{Tot}}^{\text{N}(\text{gas})}) \right] \quad (\text{IV.1.6})$$

Où N_{Be} , N_{P} et N_{N} sont les nombres des atomes Be, P et N dans la maille primitive du composé BeP_2N_4 , $E_{\text{Tot}}^{\text{BeP}_2\text{N}_4}$ est l'énergie totale de la maille primitive du BeP_2N_4 ; $E_{\text{Tot}}^{\text{Be}(\text{atom})}$, $E_{\text{Tot}}^{\text{P}(\text{atom})}$ et $E_{\text{Tot}}^{\text{N}(\text{atom})}$ reviennent aux énergies totales des atomes isolés Be, P and N. $E_{\text{Tot}}^{\text{Be}(\text{solid})}$ et $E_{\text{Tot}}^{\text{P}(\text{solid})}$ sont les énergies totales par atome de l'état solide des pures élément Be et P dans leurs phases stables respectivement. $E_{\text{Tot}}^{\text{N}(\text{gas})}$ est l'énergie totale par atome de l'état gazeux de l'élément pure N.

L'énergie de cohésion E_{coh} et de enthalpie de formation ΔH_f de la phase phénakite et la phase spinelle du composé BeP_2N_4 sont négatives ce qui indique la stabilité thermodynamique des deux phases du BeP_2N_4 aux conditions ambiantes, mais la phase phénakite est la plus stable du fait qu'elle a la plus basse énergie de cohésion et enthalpie de formation. Voir résultats aux **Tableaux IV.1.1**, **IV.1.3**

Lors de la transition de la phase phénakite vers spinelle et au point de transition de phase P_t le composé BeP_2N_4 a subi un changements de volume relatif $\frac{\Delta V}{V_0}$ (V_0 ; volume à l'équilibre de la structure phénakite, $\Delta V = V_{148}(P_t) - V_{227}(P_t)$) ce changement de volume estimé de l'ordre 17 %, la **Figure IV.1.7** montre bien ce changement.

La **Figure IV.1.8** représente les variations relatives des paramètres de réseau : a/a_0 , c/c_0 et V/V_0 du composé BeP_2N_4 en fonction de la pression.

Les compressibilités linéaires et volumiques β_a , β_c et β_V respectivement, sont calculées selon la formule

$$X(P)/X_0 = 1 + AP + BP^2 \quad , \quad \beta_X = -A \quad (\text{IV.1.7})$$

et sont données par les expressions suivantes :

<p>structure phénakite</p> $\left\{ \begin{array}{l} a(P)/a_0 = 1 - 13.8 \times 10^{-4} P + 7.1995 \times 10^{-6} P^2 \\ c(P)/c_0 = 1 - 13 \times 10^{-4} P + 7.1271 \times 10^{-6} P^2 \\ V(P)/V_0 = 1 - 40.3 \times 10^{-4} P + 2 \times 10^{-5} P^2 \end{array} \right.$	<p>structure spinelle</p> $\left\{ \begin{array}{l} a(P)/a_0 = 1 - 10.9 \times 10^{-4} P + 4.9855 \times 10^{-6} P^2 \\ V(P)/V_0 = 1 - 32.7 \times 10^{-4} P + 2 \times 10^{-5} P^2 \end{array} \right.$
--	---

A partir de ces équations, les valeurs obtenues de β_a , β_c et β_V sont respectivement $13.8 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$, $13 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ et $40.3 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ de la phase phénakite. Pour la phase spinelle, β_a et β_V sont évaluées à $10.9 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ et $32.7 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ respectivement. En utilisant la relation ($B=1/\beta_V$), les valeurs du module de compression B calculés des deux phases phénakite et spinelle du BeP_2N_4 sont de l'ordre de 246.31 GPa et 305.81 GPa respectivement. Ces valeurs obtenues de B se comparent bien avec ceux tirés du fit.

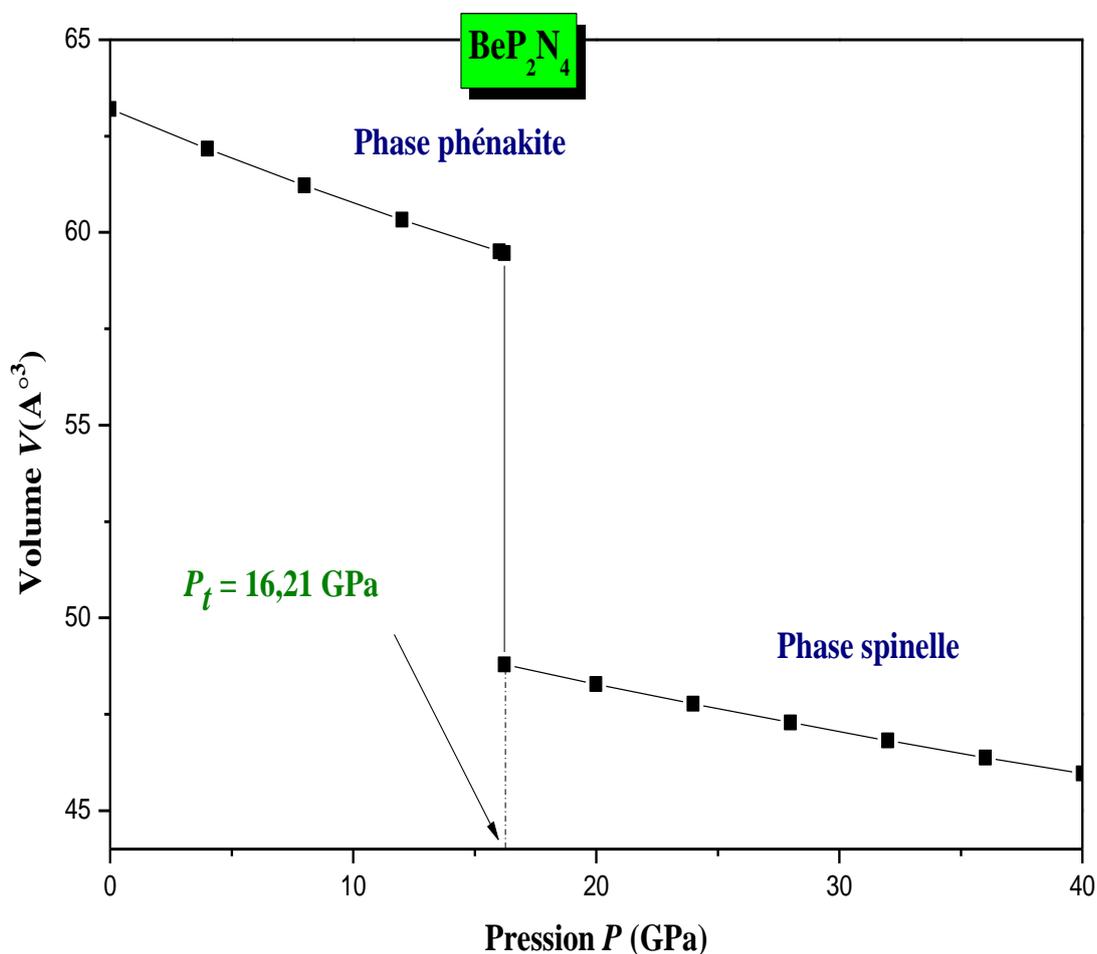


Figure IV.1.7 Variation du volume V en fonction de la pression P du composé BeP_2N_4 .

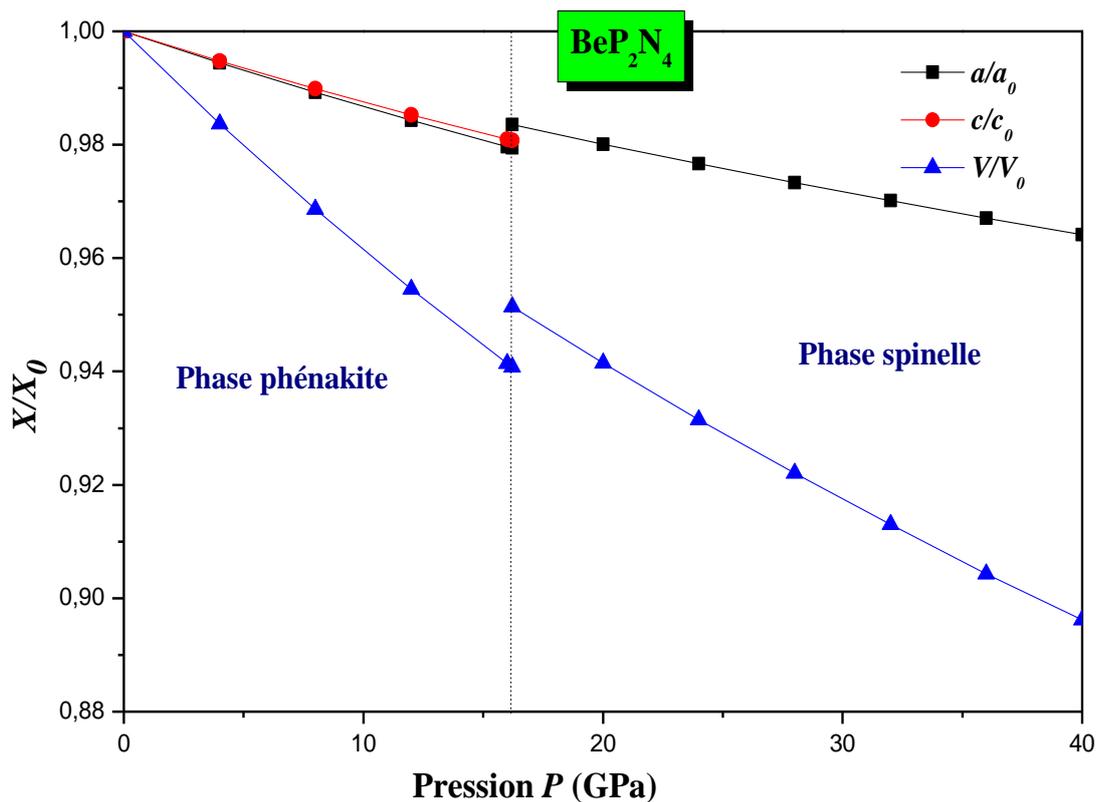


Figure IV.1.8 Paramètres de réseau normalisés a/a_0 , c/c_0 , et volume V/V_0 en fonction de la pression P des deux phases, phénakite et spinelle du composé BeP_2N_4 .

B) Composé Si_3N_4

De même que le composé BeP_2N_4 , à haute pression le composé Si_3N_4 adopte la structure spinelle de groupe de symétrie spatiale $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$; n°227 avec une maille conventionnelle contenant huit molécules ($Z = 8$), chaque molécule contient sept atomes (trois atomes de Si et quatre atomes de N), leurs positions sont données en notation de Wyckoff comme suit : Si : $8a(0, 0, 0)$, Si : $16d(0.625, 0.625, 0.625)$ et N : $32e(0.3838, 0.3838, 0.3838)$ [23]

La **Figure IV.1.9** illustre la structure spinelle du composé Si_3N_4

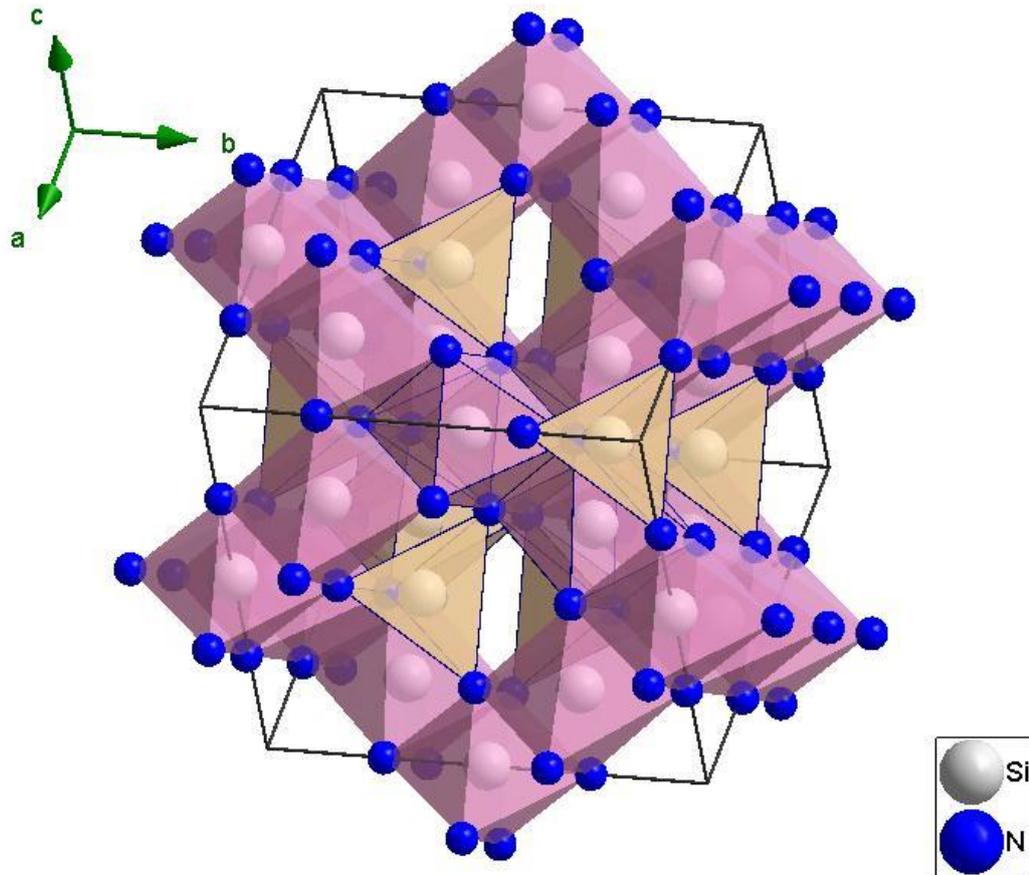


Figure IV.1.9 Structure cristalline du composé Si_3N_4 dans la phase spinelle.

A partir de la **Figure IV.1.10**, on constate bien que les variations de l'enthalpie H en fonction de la pression P ($H(P)$) ou (énergie totale E en fonction du volume V ($E(V)$)), de la phase (β - Si_3N_4) est plus faible à pression ambiante, ce qui indique que cette phase est énergétiquement plus stable que la phase spinelle. Cette déduction est bien conforme aux travaux précédents [20, 23, 31, 32- 34]

Les paramètres d'équilibre de la phase spinelle du Si_3N_4 sont présentés dans le **Tableau IV.1.4**.

Tableau IV.1.4 Paramètres fondamentaux à P=0GPa de la phase spinelle du Si₃N₄.

Nos calculs		Experimental		Autres calculs		
Si₃N₄ Spinelle						
Paramètres structuraux						
a (Å)	7.645		7.7339 ^a 7.742(9) ^c 7.737(6) ^r 7.744 ^s 7.80±0.03 ^v 7.7381(2) ^{a2} 7.75 ^{b2}	7.8367 ^b 7.8372 ^d 7.8067 ^e 7,65 ^g GGA 7,64 ^g LDA 7,69673 ^c LDA 7,792586 ^c GGA 7.773 ^l 7.7729 ^x 7.696 ^z 7.6640 ^{a1} LDA 7.7585 ^{a1} GGA 7.72±0.02 ^{a5}		
E_{coh}(eV)	-9.0356					
ΔH_f(eV)	-1.7786					
Fit E(V)	M. EOS fit	B.M. EOS fit	Vinet EOS fit			
B₀ (GPa)	319,23	320,32	320,6	308(±5) ^c 290 ^r 300±10 ^{b3} 309±3 ^{b4} , 317±11 ^{b4}	280 ^b 308 ^c LDA 284 ^c GGA 280.1 ^d 292.3 ^e 321 ^z LDA 285 ^z GGA 310.9 ^{a1} LDA 272.5 ^{a1} GGA 330 ^{a5} 328 ^{b4} , 361 ^{b4} , 298 ^{b4}	
B'	4,05	3,92	3,87	4±(0.2) ^c 4.9(6) ^r 3.0±0.1 ^{b3} 4.0 ^{b4} , 2.3±2.1 ^{b4}	3.48 ^b 3.9 ^c 3.76 ^d 4.35 ^e 2.8 ^{b4} , 2.9 ^{b4} , 2.6 ^{b4}	
E₀(eV)	-1418,733	-1418,734	-1418,734			
V₀(Å³)	55,782	55,790	55,793			

^aRef[19] ^bRef[20] ^cRef[21] ^dRef[22] ^eRef[23] ^{a5}Ref[24] ^gRef[25] ^{a1}Ref[26] ^{a2}Ref[27] ^lRef[13]

^zRef[28] ^{b2}Ref[29] ^rRef[30] ^sRef[31] ^vRef[32] ^xRef[33] ^{b3}Ref[18] ^{b4}Ref[34]

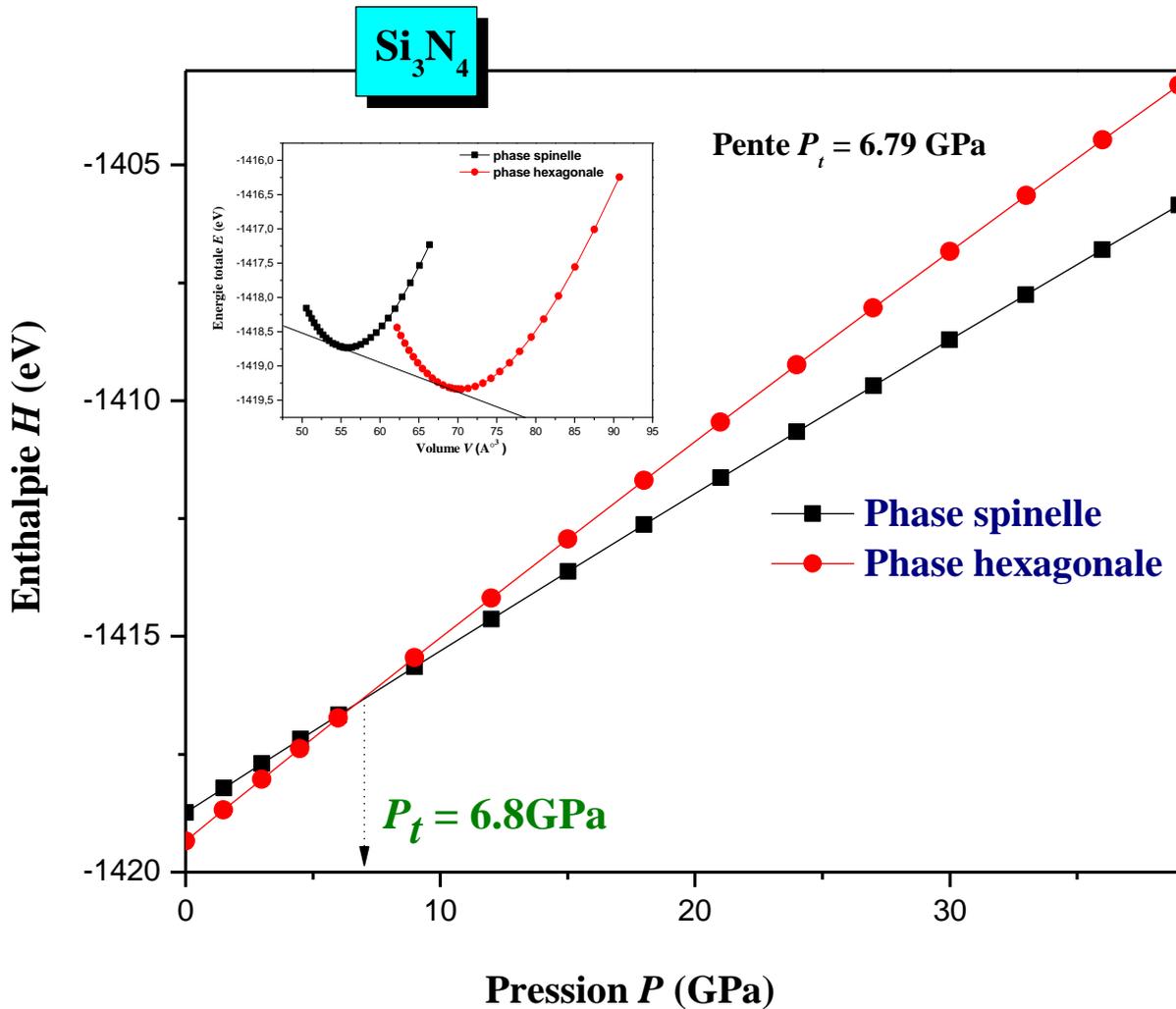


Figure IV.1.10 Enthalpie H (Energie totale E) en fonction de la pression P (volume V) du composé Si_3N_4 .

Le composé Si_3N_4 présente une transition de phase structurale de la phase hexagonale ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) vers la phase spinelle ($\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$) spinelle au voisinage d'une pression de transition P_t estimée de l'ordre de 6.8GPa (voir **Figure IV.1.10**) est en bon accord avec les travaux théoriques de 7.1GPa [23] et inférieure à celles théoriques [20], [33] et expérimentales [31, 32].

De même que le composé BeP_2N_4 , l'énergie de cohésion E_{coh} et de l'enthalpie de formation ΔH_f du composé Si_3N_4 calculées en appliquant leurs formules respectives données par les expressions IV-5 et IV-6 pour la phase hexagonale et la phase spinelle. Ces énergies sont négatives ce qui veut dire que ces deux phases sont thermodynamiquement stables aux conditions ambiantes. Mais les énergies de cohésion et l'enthalpie de formation sont plus basse dans la phase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ce qui implique que cette

phase est la plus stable à pression et température nulles. Les valeurs obtenues de l'énergie de cohésion et enthalpie de formation du Si_3N_4 composé sont cités dans les **Tableaux IV.1.2, IV.1.4** Comme pour le composé BeP_2N_4 , lors de la transition de phase de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ vers la phase spinelle et au point de transition de phase P_t le composé Si_3N_4 a subi un changement de volume $\frac{\Delta V}{V_0}$ estimé de l'ordre 19.75 % .voir **Figure IV.1.11** (pour illustration).

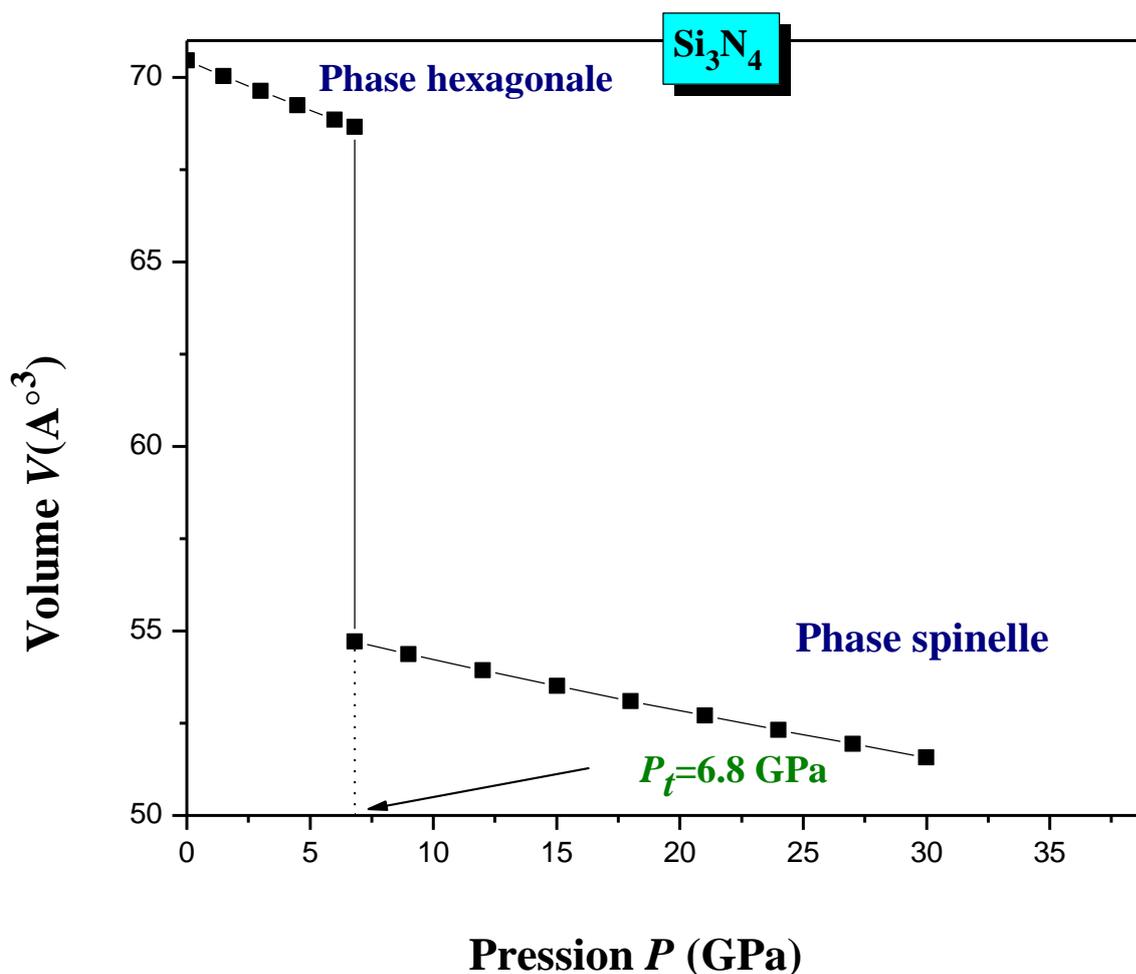


Figure IV.1.11 Variation du volume V en fonction de la pression P du composé Si_3N_4 .

Les variations relatives des paramètres structuraux : a/a_0 , c/c_0 et V/V_0 où (a_0 , c_0 et V_0 sont les paramètres d'équilibre à $P=0\text{GPa}$) en fonction de la pression du composé Si_3N_4 sont représentés par la **Figure IV.1.12**

D'autre part les compressibilités linéaires et volumiques du composé Si_3N_4 β_a , β_c et β_V sont aussi estimées et déduites en utilisant les expressions données par la formule (IV-6),

<p>Structure hexagonale</p> $\left\{ \begin{array}{l} a(P)/a_0 = 1 - 13.5 \times 10^{-4} P + 6.59183 \times 10^{-6} P^2 \\ c(P)/c_0 = 1 - 11.8 \times 10^{-4} P + 6.3766 \times 10^{-6} P^2 \\ V(P)/V_0 = 1 - 38.6 \times 10^{-4} P + 2.2179 \times 10^{-5} P^2 \end{array} \right.$	<p>Structure spinelle</p> $\left\{ \begin{array}{l} a(P)/a_0 = 1 - 10.2 \times 10^{-4} P + 4.68848 \times 10^{-6} P^2 \\ V(P)/V_0 = 1 - 30.3 \times 10^{-4} P + 1.5789 \times 10^{-5} P^2 \end{array} \right.$
---	---

A partir de ces équations, les valeurs obtenues de β_a , β_c et β_V sont respectivement $13.5 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$, $11.8 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ et $38.6 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ de la phase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Pour la phase spinelle, les valeurs de β_a et β_V sont de l'ordre de $10.2 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ et $30.3 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ respectivement. Le module de compression B est défini comme étant l'inverse de la compressibilité volumique β_V ($B = 1/\beta_V$). Alors utilisant cette dernière relation, les valeurs du module de compression B calculés des deux phases $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ et spinelle du composé Si_3N_4 sont 259.07 GPa et 330.03 GPa respectivement. Les valeurs obtenues de B s'accordent bien avec ceux tirés du fit des données de E - V (voir **Tableau IV.1.4**) des différents modèles d'équations d'états (EOS).

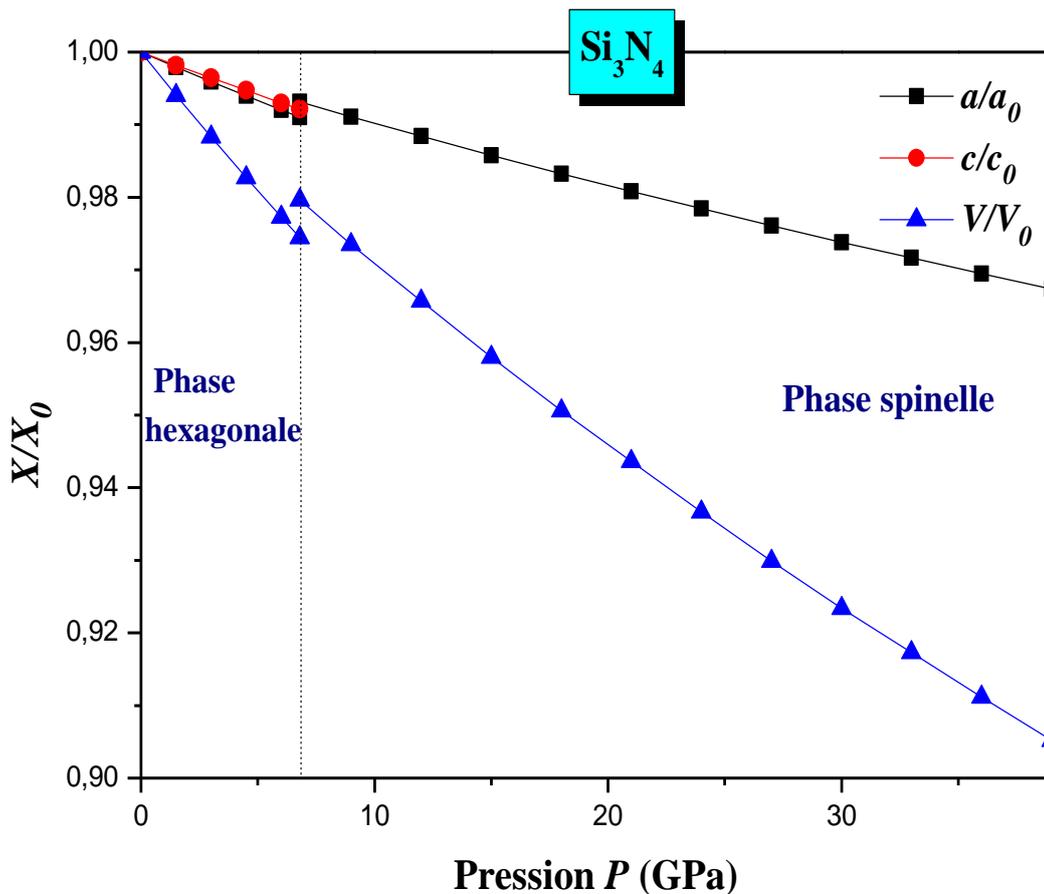


Figure IV.1.12 Paramètres de réseau normalisés a/a_0 , c/c_0 , et volume V/V_0 en fonction de la pression P des deux phases hexagonale et spinelle du composé Si_3N_4 .

Conclusion

Dans ce chapitre, on s'est intéressé à l'étude des propriétés structurales, basée sur des calculs ab-initio à l'aide de la DFT utilisant la méthode des pseudopotentiels à ondes planes des composés BeP_2N_4 et Si_3N_4 sous pression hydrostatique et température nulle. Les résultats obtenus sont résumés comme suit :

- i) Les paramètres de maille obtenus utilisant l'approximation LDA sont en parfait concordance avec les données disponibles expérimentales et théoriques.
- ii) Le composé BeP_2N_4 se cristallise dans la structure trigonale (phénakite- type) groupe d'espace $R\bar{3}$, n° 148
- iii) Le composé Si_3N_4 possède à $P = 0\text{GPa}$ une structure cristalline stable dont le réseau de Bravais est hexagonal de type $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ avec un groupe d'espace $P63/m$: n°176.
- iv) Les deux systèmes BeP_2N_4 et Si_3N_4 transitent à haute pression de leurs phases initiales stables vers leurs phases spinelles de groupe spatial $Fd\bar{3}m$; n°227 .
- v) La transition phase du BeP_2N_4 de la phase phénakite vers la phase spinelle se passe vers une pression de transition P_t estimée à 16.21 GPa.
- vi) Le composé Si_3N_4 présente une transition de phase structurale de la phase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ vers la phase $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ spinelle vers une pression de transition P_t évaluée à 6.8 GPa.
- vii) Les valeurs obtenues du module de compression à partir des compressibilités linéaires et volumiques se comparent bien avec celles tirées du fit (EOS).
- viii) L'énergie de cohésion E_{coh} et d'enthalpie de formation ΔH_f calculées pour les deux composés BeP_2N_4 et Si_3N_4 dans leurs phases sont négatives montrant la stabilité thermodynamique aux conditions ambiantes.

Références

- [1] Murnaghan F D Proc, *THE COMPRESSIBILITY OF MEDIA UNDER EXTREME PRESSURES*, Natl Acad, Sci, USA **30**, p 244 (1944).
- [2] F. Birch, *Finite Strain Isotherm and Velocities for Single-Crystal and Polycrystalline NaCl at High Pressures and 300K*, J. Geophys. Res. **83**, 1257 (1978).
- [3] Vinet P, Ferrante J, Rose JH, Smith JR, *Compressibility of solids*, J Geophys Res. **92**,9319 (1987).
- [4] F. J. Pucher, S. R. Römer, F.W. Karau, and W. Schnick, *Phenakite-Type BeP_2N_4 —A Possible Precursor for a New Hard Spinel-Type Chem Material* Eur. J. J. **16**, 7208 (2010).
- [5] Y.C. Ding, B. Xiao, *Electronic Structure, Mechanical Properties and Intrinsic Hardness of a New Superhard Material BeP_2N_4* , Acta Phys. -Chim. Sin. **27**,7. 1621 (2011).
- [6] Yu Ben-Hai and Chen Dong Chin. *Predictions of pressure-induced structural transition, mechanical and thermodynamic properties of α - and β - Si_3N_4 ceramics: ab initio and quasi-harmonic Debye modeling*, Phys. B Vol. **21**, No. 6 (2012) 060508
- [7] P. Yang, H-K. Fun, I. Ab. Rahma and M. I. Saleh, *Two phase refinements of the structures of α - Si_3N_4 and β - Si_3N_4 made from rice husk by Rietveld analysis*, Ceramics International **21** (1995) 137-142.
- [8] O. Borgen and H. M. Seip, *The crystal structure of β - Si_3N_4* , Acta Chem Scand. 15 (1961) N°8 1789.
- [9] Masatomo Yashima, Yoshiaki Ando, and Yasunori Tabira, *Crystal Structure and Electron Density of r-Silicon Nitride: Experimental and Theoretical Evidence for the Covalent Bonding and Charge Transfer* J. Phys. Chem. B **2007**, *111*, 3609-3613
- [10] M. Billy, J-C. Labbe, A. Selvaraj.G. Roul, *Modifications structurales du nitrure de silicium en fonction de la temperature*, Mat. Res. Bull., **18**,. 921-934, (1983).
- [11] Amy Y. Liu and Marvin L. Cohen, *Structural properties and electronic structure of low-compressibility materials: β - Si_3N_4 and hypothetical β - C_3N_4* , Phys. Rev.**B** **41**, 10 727(1990).
- [12] A. P. Mirgorodsky, M. I. Baraton and P. Quintard, *Lattice dynamics and prediction of pressure-induced incommensurate instability of β - Si_3N_4 lattice within a simple mechanical model* Phys. Rev.**B** **48**, 13 326 (1993).
- [13] Ben-Hai Yu, Dong Chen, *Investigations of meta-stable and post-spinel silicon nitrides*, Physica **B** **407** (2012) 4660–4664.
- [14] Ching W, Xu Y, Gale J, Riihle M, *Ab-Initio Total Energy Calculation of α - and β -Silicon Nitride and the Derivation of Effective Pair Potentials with Application to Lattice Dynamics*, J. Am. Ceram. Soc., **81** [12] 3189–96 (1998).

- [15] N. Hirosaki, S. Ogata, C. Kocer, H Kitagawa and Y Nakamura, *Molecular dynamics calculation of the ideal thermal conductivity of single-crystal α - and β - Si_3N_4* Phys. Rev. **B 65**, 134110.
- [16] Benhai YU, Dong CHEN, Yingbin LI and Yonglei JIA, *Predictions of high-pressure structural, electronic and thermodynamic properties of α - Si_3N_4* Acta Metall. Sin.(Engl. Lett.)Vol.**25** No.2 pp131-140 April 2012.
- [17] Yong-Nian Xu and W. Y. Ching, *Electronic structure and optical properties of α and β phases of silicon nitride, silicon oxynitride, and with comparison to silicon dioxide* Phys. Rev. **B 51**, 17 379 (1995).
- [18] Hongliang He, T. Sekine, T. Kobayashi, and H. Hirosaki, *Shock-induced phase transition of β - Si_3N_4 to c - Si_3N_4* , Phys. Rev. **B 62**, 11412 (2000).
- [19] J. Z. Jiang, K. Stahl, R. W. Berg, D. J. Frost, T. J. Zhou and P. X. Shi, *Structural characterization of cubic silicon nitride*, Europhys. Lett., **51** (1), pp. 62–67 (2000).
- [20] Mo S. D., Ouyang L., Ching W. Y., Tanaka I., Koyama Y. and Riedel R., *Interesting Physical Properties of the New Spinel Phase of Si_3N_4 and C_3N_4* , Phys. Rev.Lett., **83** (1999) 5046.
- [21] E. Soignard, M. Somayazulu, J. Dong, O.F. Sankey, P.F. McMillan, *High pressure–high temperature synthesis and elasticity of the cubic nitride spinel γ - Si_3N_4* , J. Phys.: Condens. Matter **13** 557–563 (2001).
- [22] W. Y. Ching, Shang-DI MO, and Lizhi Ouyang, *Electronic and optical properties of the cubic spinel phase of c - Si_3N_4 , c - Ge_3N_4 , c - SiGe_2N_4 , and c - GeSi_2N_4* , Phys. Rev. **B 63** 245110 (2001).
- [23] H Wang, Y Chen, Y Kaneta¹ and S Iwata, *First-principles investigation of the structural, electronic and optical properties of olivine- Si_3N_4 and olivine- Ge_3N_4* , J. Phys.: Condens. Matter **18** (2006) 10663–10676.
- [24] D.Bagayoko, G.L. Zhao, *predicted electronic properties of Si_3N_4* , Physica C 364-365 (2001) 261-264.
- [25] Faming Gao, Rui Xu, and Kuan Liu, *Origin of hardness in nitride spinel materials*, Phys. Rev.**B 71**, 052103 (2005).
- [26] C. Kocer, N. Hirosaki, and S. Ogata, *Ab initio calculation of the ideal tensile and shear strength of cubic silicon nitride* Phys. Rev. **B 67**, 035210 (2003).
- [27] M. Schwarz, G. Miehe, A. Zerr, E. Kroke, B. T. Poe, H. Fuess, and R. Riedel, *Spinel- Si_3N_4 : Multi-Anvil Press Synthesis and Structural Refinement*, Adv. Mater. **12**, 883 (2000).
- [28] C. M. Fang, G. A. de Wijs, H. T. Hintzen and G. de With, *Phonon spectrum and thermal properties of cubic Si_3N_4 from first-principles calculations*, J. Appl. Phys. **93**, 5175 (2003).

- [29] M Zhang, H. He, Xu F F, Sekine T, Kobayashi T and Bando YI , *High-resolution transmission electron microscopy of cubic Si₃N₄*, J. Appl. Phys. **88** 3070 (2000)
- [30] Zerr A, Kemp M, Schwarz M, Kroke E, Goken M and Riedel R, *Elastic Moduli and Hardness of Cubic Silicon Nitride* J. Am. Ceram. Soc., **85** [1] 86–90 (2002).
- [31] T. Sekine, Hongliang He, T. Kobayashi, Ming Zhang, and Fangfang Xu, *Shock-induced transformation of - Si₃N₄ to a high-pressure cubic-spinel phase*, Appl. Phys. Lett., **76**, 3706 (2000).
- [32] A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Krobe, R. Riedel, H. Fue_, P. Kroll and R. Boehler, *Synthesis of cubic silicon nitride*, Nature **400** (1999) 340.
- [33] P. Kroll, *Pathways to metastable nitride structures*, J. Solid State Chem. **176** (2003) 530.
- [34] J. Z. Jiang et al, *Compressibility and thermal expansion of cubic silicon nitride* Phys. Rev. **B 65**, 161202(R) (2000)
- [35] M. Zhang et al. *Mechanical properties and atomistic deformation mechanism of spinel-type BeP₂N₄* , Computational Materials Science **83**, 457 (2014).
- [36] B.R. Sahu, *Electronic structure and bonding of ultralight LiMg*, Mater. Sci. Eng. B **49**, 74 (1997).

Chapitre IV.2
Propriétés élastiques

IV.2.1 Introduction

L'élasticité est la mécanique des corps solides déformables où on étudie la réponse d'un corps solide à des forces ou moments appliqués. Les propriétés élastiques d'un système est exploré en calculant les différentes constantes élastiques C_{ij} , module de compression B , module de cisaillement G , module de Young E , coefficient de Poisson σ et les propriétés relatives.

Les constantes C_{ij} relient les contraintes σ_i et les déformations ε_j par la loi de Hook par un tenseur général C_{ijkl} d'ordre 4 de 81 composantes. Selon la notation de Voigt la relation entre la contrainte et la déformation est $\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j$ avec un nombre total de constantes égal à 36 qui se réduit par symétrie du cristal. Exemple 21 constantes non nulles dans le cas du triclinique et 3 constantes pour le cas du cubique. Pour nos systèmes BeP_2N_4 et Si_3N_4 , se cristallisant dans la structure trigonale et hexagonale possèdent sept (7) et cinq (5) constantes élastiques respectivement.

L'analyse des propriétés élastiques donne beaucoup d'informations sur les caractéristiques des liaisons chimiques entre les différents atomes qui forment le matériau, stabilité structurale et mécanique ainsi que les propriétés thermodynamiques du système étudié. Dans cette partie on s'intéresse de l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés élastiques.

IV.2.2 Constantes et anisotropie élastiques à pression nulle

IV.2.2.1 Cas de composé monocristal

A) Composé BeP_2N_4

Les propriétés élastiques du monocristal BeP_2N_4 dans la structure phénakite (trigonal GS: $R\bar{3}$, N°148) sont caractérisées par sept constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{15} , C_{33} et C_{44} cas rhomboèdre type II [1], dont C_{11} , C_{33} représentent la résistance à la compression unidirectionnelle selon les axes principaux a et c du cristal.

Le calcul de différentes constantes élastiques pour le composé BeP_2N_4 à pression nulle sont dressées dans le **Tableau IV.2.1** en comparaison avec d'autres résultats précédents.

En phase phénakite, on constate que la valeur de C_{33} est supérieure à C_{11} , cela veut dire que le matériau est plus résistant à la pression appliquée le long de la direction cristallographique [001] par rapport à la direction [100]. Les valeurs de ces deux constantes sont plus grandes à celles des autres constantes, ce qui veut dire que le matériau est plus résistant à la compression qu'au cisaillement.

D'après ce tableau on voit bien que nos valeurs obtenues des C_{ij} se comparent bien avec les valeurs théoriques [2, 3].

Les compressibilités linéaires et volumique β_a , β_c et β_V sont calculées à partir des compliances élastiques S_{ij} (avec tenseur $(S_{ij}) = \text{tenseur}(1/C_{ij})$). Pour la structure phénakite (trigonale) β_a and β_c sont données par l'expression :[4]

$$\beta_a = S_{11} + S_{12} + S_{13}$$

$$\beta_c = S_{33} + 2S_{13}$$

Les valeurs obtenues à $P = 0$ GPa sont $\beta_a = 14.66 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ $\beta_c = 13.612 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ pour la phase phénakite. Ces valeurs de compressibilités sont très proches aux valeurs calculées à partir du fit des constantes normalisées du réseau (voir section **IV.I.3.**).

La compressibilité volumique $\beta_V = 2\beta_a + \beta_c$ égale à $42.932 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$, d'où il résulte un module de compression ($B = \beta_V^{-1}$), de valeur de l'ordre de 232.9264 GPa, qui s'accorde bien avec celles obtenues à partir des équations d'état (EOS M, B.M et Vinet)[5-7]

Tableau IV.2.1 Constantes élastiques calculées pour le monocristal BeP₂N₄ (C_{ij} en GPa), module de compression (B en GPa), compliances (S_{ij} en GPa⁻¹) à $P = 0$ GPa dans la structure phénakite et spinelle.

BeP ₂ N ₄	Structure phénakite		Structure Spinelle	
	Nos calculs	Autres calculs	Nos calculs	Autres calculs
C_{11}	440.95	425.89 ^a GGA 424.20 ^a LDA 421.6 ^c	550.75	532.15 ^a GGA 545.23 ^a LDA 510 ^b 643.2 ^c
C_{33}	546.91	521.04 ^a GGA , 513.61 ^a LDA , 520.6 ^c	-	-
C_{44}	120.62	137.30 ^a GGA , 123.22 ^a LDA 118.6 ^c	350.95	334.65 ^a GGA 338.36 ^a LDA 318 ^b 220.7 ^c
C_{12}	160.26	127.33 ^a GGA 135.07 ^a LDA 152.8 ^c	162.37	146.74 ^a GGA 150.18 ^a LDA 146 ^b 98 ^c
C_{13}	87.14	56.45 ^a GGA 65.64 ^a LDA 82.6 ^c	-	-
C_{14}	1.3	0.36 ^a GGA 0.37 ^a LDA 1.1 ^c	-	-
C_{15}	1.45	-	-	-
B	233	205.92 ^a GGA 210.52 ^a LDA 222 ^c	291.8	275.21 ^a GGA 281.87 ^a LDA 268 ^b 279.3 ^c
S_{11}	0.0026537		0.0020973	
S_{33}	0.0019170			
S_{44}	0.0082927		0.0028494	
S_{12}	-0.0009098		-0.0004775	
S_{13}	-0.0002779			
S_{14}	-0.0000383			
S_{15}	-0.0000428			

^a Ref [2], ^bRef[8] ^cRef[3]

L'anisotropie élastique liée aux caractères différents des liaisons chimiques interatomiques selon les différentes directions cristallographiques, affecte la stabilité ou la configuration des dislocations des matériaux. Alors, une propre description de tel comportement d'anisotropie a un effet important sur la fabrication et la qualité ainsi que la physique cristallographique du matériau étudié. Les facteurs

d'anisotropie quantifient le degré d'anisotropie des liaisons atomiques dans différents plans cristallographiques.

Dans le cas du BeP₂N₄ monocristal en structure trigonale (structure type- phénakite), les facteurs d'anisotropie en cisaillement [9] sont:

A₁ décrit l'anisotropie de rigidité entre les plans basal et axial, donnée comme suit:

$$A_1 = 2C_{44} / (C_{11} - C_{12}) = C_{44} / C_{66} \quad (IV.2.1)$$

A₂ mesure les plans de cisaillement {100} entre les directions <011> et <010>, en utilisant l'expression suivante:

$$A_2 = 4C_{44} / (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) \quad (IV.2.2)$$

Pour le monocristal isotrope, tous ces facteurs A_i = 1 (i = 1, 2).

Les valeurs calculées de ces deux facteurs A₁ et A₂ à P = 0 GPa sont respectivement 0.85 et 0.59 pour la phase phénakite du composé BeP₂N₄ monocristal.

Dans le cas du cubique (structure type -spinel) le facteur d'anisotropie en cisaillement est réduit au seul facteur donné par l'expression suivante [10]:

$$A = 2C_{44} / (C_{11} - C_{12}) \quad (IV.2.3)$$

Le facteur d'anisotropie est égal à 1.81 pour la phase spinelle du composé BeP₂N₄.

D'après ces valeurs du facteur d'anisotropie, il est clair que le composé BeP₂N₄ dans sa structure spinelle présente une anisotropie de cisaillement élastique élevée par rapport à celle de la structure phénakite.

B) Composé Si₃N₄

Les propriétés élastiques du monocristal Si₃N₄ dans la structure β-Si₃N₄ (hexagonale GS: P63/m, N°176) sont caractérisées par cinq (05) constantes élastiques indépendantes C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₃₃ and C₄₄.

Les valeurs de ces constantes élastiques sont reportées dans le **Tableau IV.2.2** en comparaison avec d'autres travaux obtenus de la littérature.

D'après nos calculs on voit que les valeurs de C₁₁ et C₃₃ du composé Si₃N₄ sont supérieures aux autres constantes élastiques (comme le cas du BeP₂N₄), on peut dire que ces composés présentent une

résistance au changement de la longueur de liaisons chimiques plus importante que la résistance aux déformations de cisaillement.

Les valeurs des C_{ij} calculées sont très proches aux valeurs expérimentales [11], les valeurs théoriques [12- 17] déduites de différentes méthode théoriques utilisées.

Les compressibilités linéaires et volumique β_a , β_c et β_V sont calculées à partir compliances élastiques S_{ij} (avec tenseur $(S_{ij})=$ tenseur $(1/C_{ij})$). Pour la structure β - Si_3N_4 (structure hexagonale) β_a and β_c sont données par les relations suivantes [4]

$$\beta_a = S_{11} + S_{12} + S_{13}$$

$$\beta_c = S_{33} + 2S_{13}$$

A $P = 0$ GPa on a trouvé $\beta_a=13.988 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ $\beta_c=11.936 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ pour la phase β - Si_3N_4 qui sont très similaires aux valeurs obtenues à partir du fit des constantes normalisées du réseau anisi que pour le module de compression B obtenu par l'inverse de la compressibilité volumique β_V avec une valeur de l'ordre de 250.5512 GPa. Cette valeur est proche à celles obtenues par le fit des équations d'état (M, B.M et Vinet)[5-7]

Tableau IV.2.2 Constantes élastiques calculées pour le monocristal Si₃N₄ (C_{ij} en GPa), module de compression (B en GPa), compliances (S_{ij} en GPa⁻¹) à $P = 0$ GPa dans la structure hexagonale et spinelle.

Si ₃ N ₄	Structure hexagonale (β)			Structure spinelle	
	Nos calculs.	Autres calculs	Exp	Nos calculs	Autres calculs
C_{11}	434.63	413.8 ^l	433 (3) ^p 343 ^q	562.04	532.6 ^c
		447.541 ^m			512.1 ^l
		409.3 ⁿ			550.6 ^{a1} LDA
		315 ^j			499.6 ^{a1} GGA
		591 ^{a0}			
C_{33}	569.05	530.8 ^l	574 (3) ^p 600 ^q		
		580.212 ^m			
		603.6 ⁿ			
		332 ^j			
		690 ^{a0}			
C_{44}	104.95	551.7 ^{c5}	108 (2) ^p 124 ^q	346.52	341.0 ^c
		96.9 ^l			330.9 ^l
		115.002 ^m			349.4 ^{a1} LDA
		108.0 ⁿ			333.6 ^{a1} GGA
		40 ^j			
C_{12}	182.40	189 ^{a0}	195 (8) ^p 136 ^q	186.1	191.2 ^c
		104.5 ^{c5}			177.3 ^l
		183.9 ^l			191.0 ^{a1} LDA
		214.550 ^m			159.0 ^{a1} GGA
		271.2 ⁿ			
C_{13}	114.66	239 ^j	127 (5) ^p 120 ^q		
		182 ^{a0}			
		178.1 ^{c5}			
		102.7 ^l			
		165.140 ^m			
B	250.54	200.6 ⁿ	259 ^p 237.3 ^l 270 ⁿ 244.2 ^{c5}	311.41	305.0 ^c
		222 ^j			288.9 ^l
		162 ^{a0}			310.9 ^{a1} LDA
		108.0 ^{c5}			272.5 ^{a1} GGA
S_{11}	0.0028583			0.0021301	
S_{33}	0.0018996				
S_{44}	0.0095285			0.0028858	
S_{12}	-0.0011065			-0.0005299	
S_{13}	-0.0003530				

^cRef[18] ^lRef[13] ^mRef[14] ⁿRef[15] ^pRef[11] ^qRef[19] ^{c5}Ref[17] ^{a1}Ref[20] ^jRef[12]
^{a0}Ref[16]

Dans le cas du monocristal hexagonal (structure type- β - Si_3N_4), le facteur d'anisotropie est: A mesure les plans de cisaillement $\{100\}$ entre les directions $\langle 011 \rangle$ et $\langle 010 \rangle$, en utilisant l'expression suivante:

$$A = 4C_{44} / (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) \quad (IV.2.4)$$

La valeur calculée de ce facteur à $P = 0$ GPa est de (0.54) pour la phase β - Si_3N_4 .

Dans le cas du cubique (structure de type - spinel), le facteur d'anisotropie en cisaillement est égal à 1.84 qui est plus grande que celle obtenue pour la structure β - Si_3N_4 .

IV.2 .2.2 Cas de composé polycristal

Dans sa forme d'agrégats, les propriétés élastiques d'un polycristal sont bien décrites par le module de compression B et le module de cisaillement G obtenu à partir des constantes élastiques C_{ij} du monocristal. En employant les approximations de Voigt-Reuss-Hill [21-23], les relations de Voigt et Reuss de B et G sont données comme suit [21]:

$$9B_V = (C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{23} + C_{13}) \quad (IV.2.5)$$

$$15G_V = (C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{23} + C_{13}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (IV.2.6)$$

$$1/B_R = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{23} + S_{13}) \quad (IV.2.7)$$

$$15/G_R = 4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{23} + S_{13}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66}) \quad (IV.2.8)$$

Pour la structure (cubique) [21]:

$$B_V = B_R = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (IV.2.9)$$

$$5G_V = (C_{11} - C_{12}) + 3C_{44} \quad (IV.2.10)$$

$$5/G_R = 4(S_{11} - S_{12}) + 3S_{44} \quad (IV.2.11)$$

Dans l'approximation de Hill, les modules de compression B_H et de cisaillement G_H du polycristal sont donnés par les expressions suivantes:

$$B_H = B = (B_V + B_R)/2, \quad G_H = G = (G_V + G_R)/2 \quad (IV.2.12)$$

Le module de Young E et le coefficient de Poisson σ peuvent être calculés à partir des valeurs de Hill de B et G par la relation suivante:

$$E = 9BG / (3B + G), \quad \sigma = (3B - 2G) / [2(3B + G)] \quad (IV.2.13)$$

Où, B_V , B_R , B_H , G_V , G_R et G_H sont les modules de compression et de cisaillement de Voigt, Reuss et Hill respectivement.

A) Composé BeP₂N₄

Pour montrer l'anisotropie élastique du polymorph BeP₂N₄ d'une autre manière, on a utilisé la représentation à trois dimension (3D) de la surface des modules élastiques selon les axes cristallographiques X, Y, Z . Dans notre étude on a tracé la surface 3D du module de young E et celle de la compressibilité linéaire β . La dépendance directionnelle du module de young E ainsi que celle de la compressibilité linéaire β des deux polymorphs du BeP₂N₄ (structures phénakite et spinelle) sont données par les équations suivantes [4]:

a- Structure phénakite (trigonale):

$$\frac{1}{E} = (1 - l_3^2)^2 S_{11} + l_3^4 S_{33} + l_3^2 (1 - l_3^2) (2S_{13} + S_{44}) + 2l_2 l_3 (3l_1^2 - l_2^2) S_{14} + [2l_1 l_3 (3l_2^2 - l_1^2) S_{25}]$$

$$\beta = S_{11} + S_{12} + S_{13} - (S_{11} + S_{12} - S_{13} - S_{33}) l_3^2 \quad (IV.2.14)$$

b- Structure spinelle (cubique):

$$\frac{1}{E} = S_{11} - 2 \left(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2} S_{44} \right) (l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_1^2 l_3^2)$$

$$\beta = S_{11} + 2S_{12} \quad (IV.2.15)$$

Où, l_1, l_2 et l_3 sont les cosinus directeurs correspondants aux axes X, Y et Z respectivement, et les S_{ij} sont les compliances élastiques obtenues à partir du tenseur inverse des constantes élastiques (tenseur $(S_{ij}) = \text{tenseur } (1/C_{ij})$).

Pour une structure cristalline isotrope, la représentation des surfaces à 3D présente une forme sphérique, et toute déviation de la forme sphérique reflète le contenu de l'anisotropie élastique. Les constructions des surfaces à 3D ainsi que les sections transversales du module de Young E et de compressibilité linéaire β pour les deux structures du composé BeP₂N₄ sont illustrées sur les **Figures IV.2.1** et **IV.2.2**. A partir de ces figures, les surfaces 3D représentent le module de Young suivant les axes X, Y et Z des polymorphs considérés du composé BeP₂N₄ qui s'écartent largement de la forme sphérique, ce qui signifie que ces polymorphs sont fortement anisotropes selon le module de Young.

Cette anisotropie élastique apparaît également à partir de coupes transversales de la surface du module d'Young dans les plans (xy) et (xz) pour la structure phénakite et dans le plan (xy) pour la structure spinelle où l'amplitude du module de Young dépend fortement des directions cristallographiques.

Tandis que pour l'anisotropie en compressibilité linéaire, est limitée uniquement pour la structure phénakite, par contre la structure spinelle sa surface 3D a une forme sphérique puisque la compressibilité linéaire d'une structure cubique est isotrope [4].

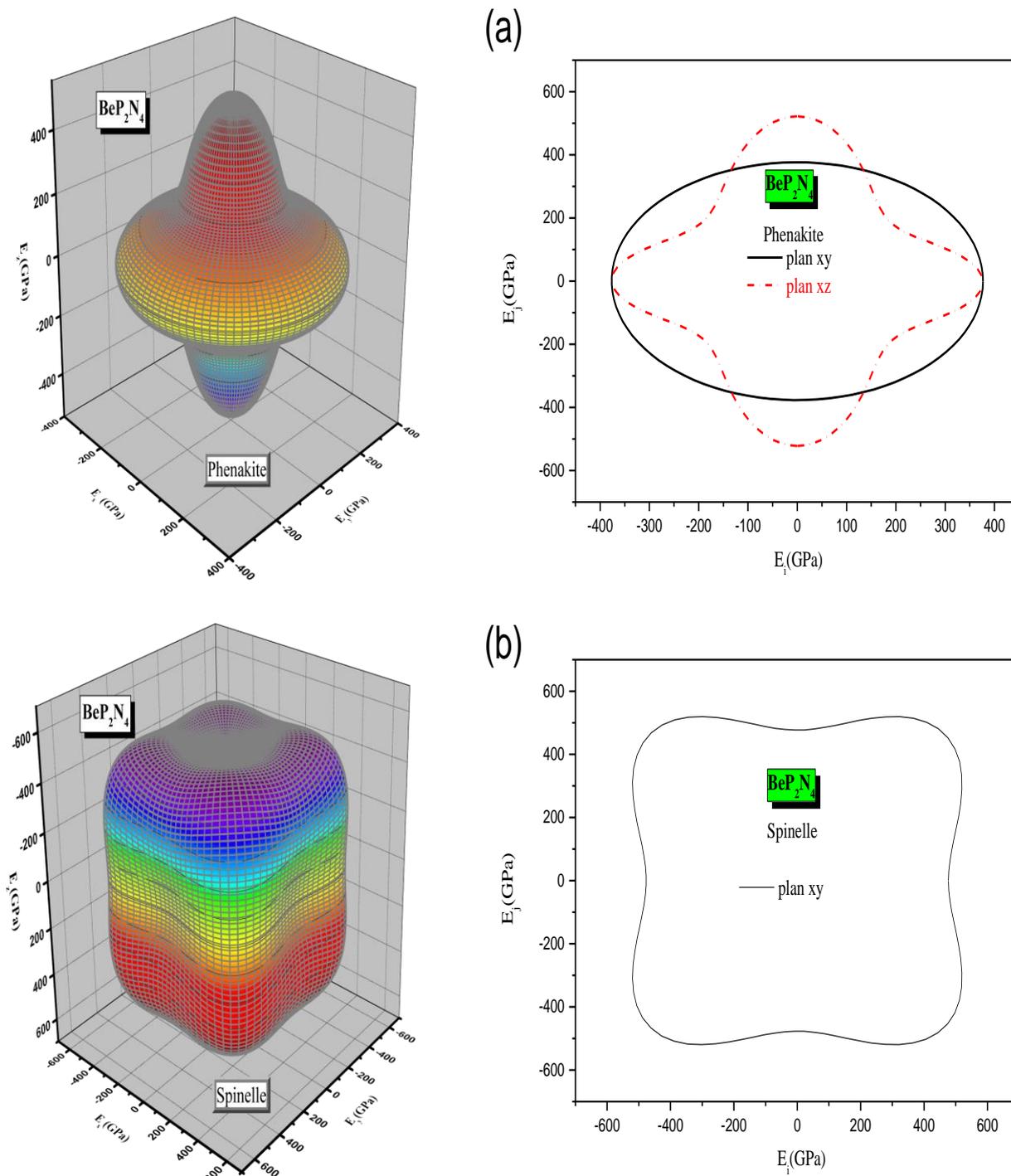


Figure IV.2.1 Surfaces 3D et leurs sections dans différents plans du module de Young (E) du composé BeP_2N_4 : a) structure phénakite, b) structure spinelle.

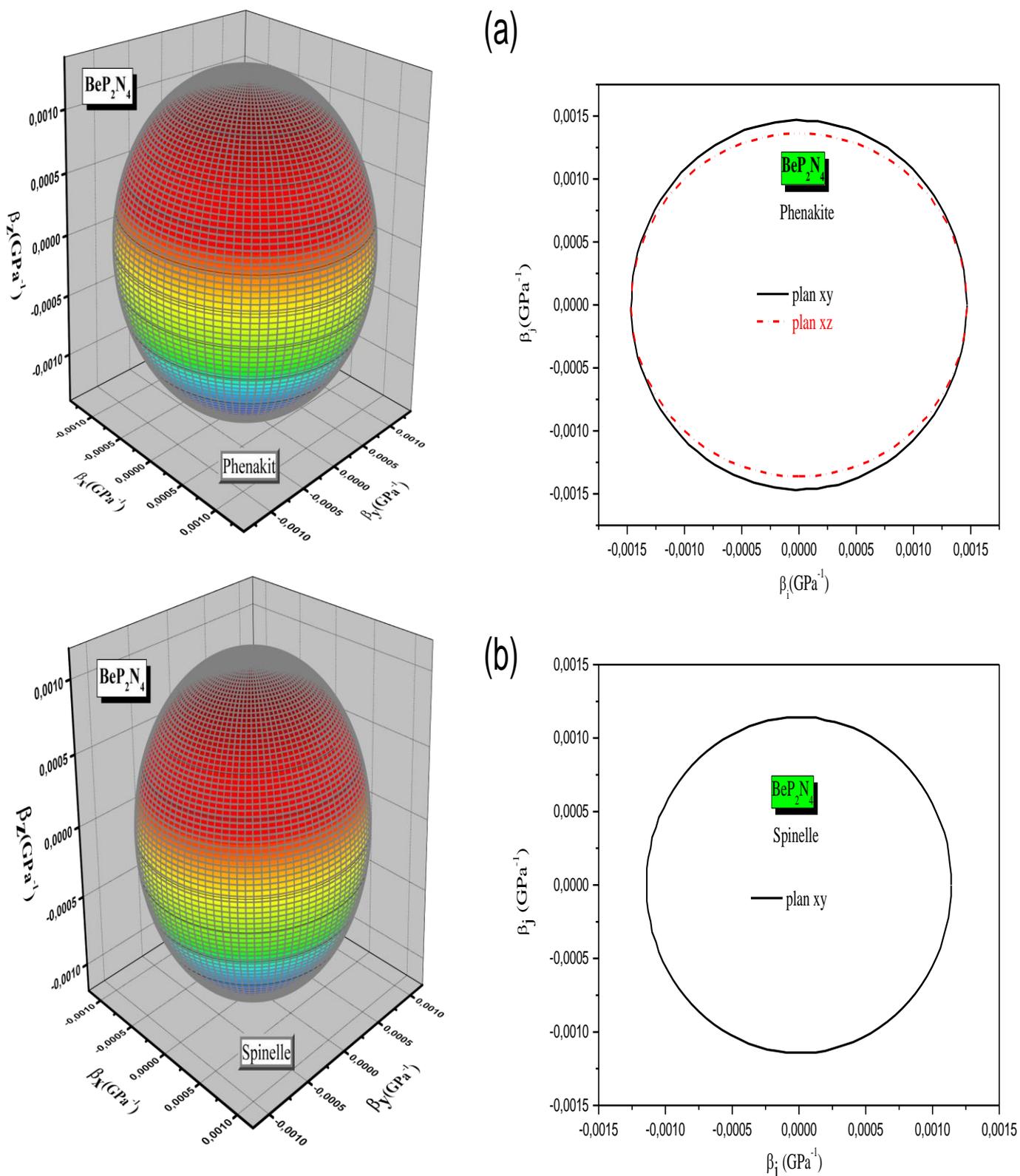


Figure IV.2.2 Surfaces 3D et leurs sections dans différents plans de la compressibilité linéaire (β) du composé BeP_2N_4 : a) structure phénakite, b) structure spinelle.

B) Composé Si₃N₄

Comme le composé précédent BeP₂N₄, l'anisotropie élastique pour le Si₃N₄ donnée par la construction de la surface à 3D du module de Young E ainsi que la compressibilité linéaire β . La dépendance directionnelle du module de Young E et la compressibilité linéaire β des deux polymorphes du Si₃N₄ des structures hexagonale et spinelle sont données par les équations suivantes [4]:

a- Structure hexagonale:

$$\frac{1}{E} = (1 - l_3^2)^2 S_{11} + l_3^4 S_{33} + l_3^2 (1 - l_3^2) (2S_{13} + S_{44})$$

$$\beta = S_{11} + S_{12} + S_{13} - (S_{11} + S_{12} - S_{13} - S_{33}) l_3^2 \quad (IV.2.16)$$

b- Structure cubique: voir formules (19)

Les surfaces 3D et les sections transversales du module de Young E et de la compressibilité linéaire β pour les deux structures du composé Si₃N₄ sont illustrées par les **Figures IV.2.3** et **IV.2.4**. D'après ces figures, on voit que les surfaces 3D représentant le module de Young (**Figure IV.2.3**) suivant les axes X , Y et Z des polymorphes considérés du composé Si₃N₄, montre une anisotropie claire du module de Young. Cette constatation a été confirmée à partir des coupes transversales de la surface du module de Young dans les plans (xy) et (xz) pour la structure hexagonale et dans le plan (xy) pour la structure spinelle. Par contre l'anisotropie en compressibilité linéaire, elle est observée uniquement pour la structure hexagonale et isotrope pour la structure spinelle ce qui est bien clair selon la **Figure IV.2.4** représentant les surfaces 3D de la compressibilité linéaire β .

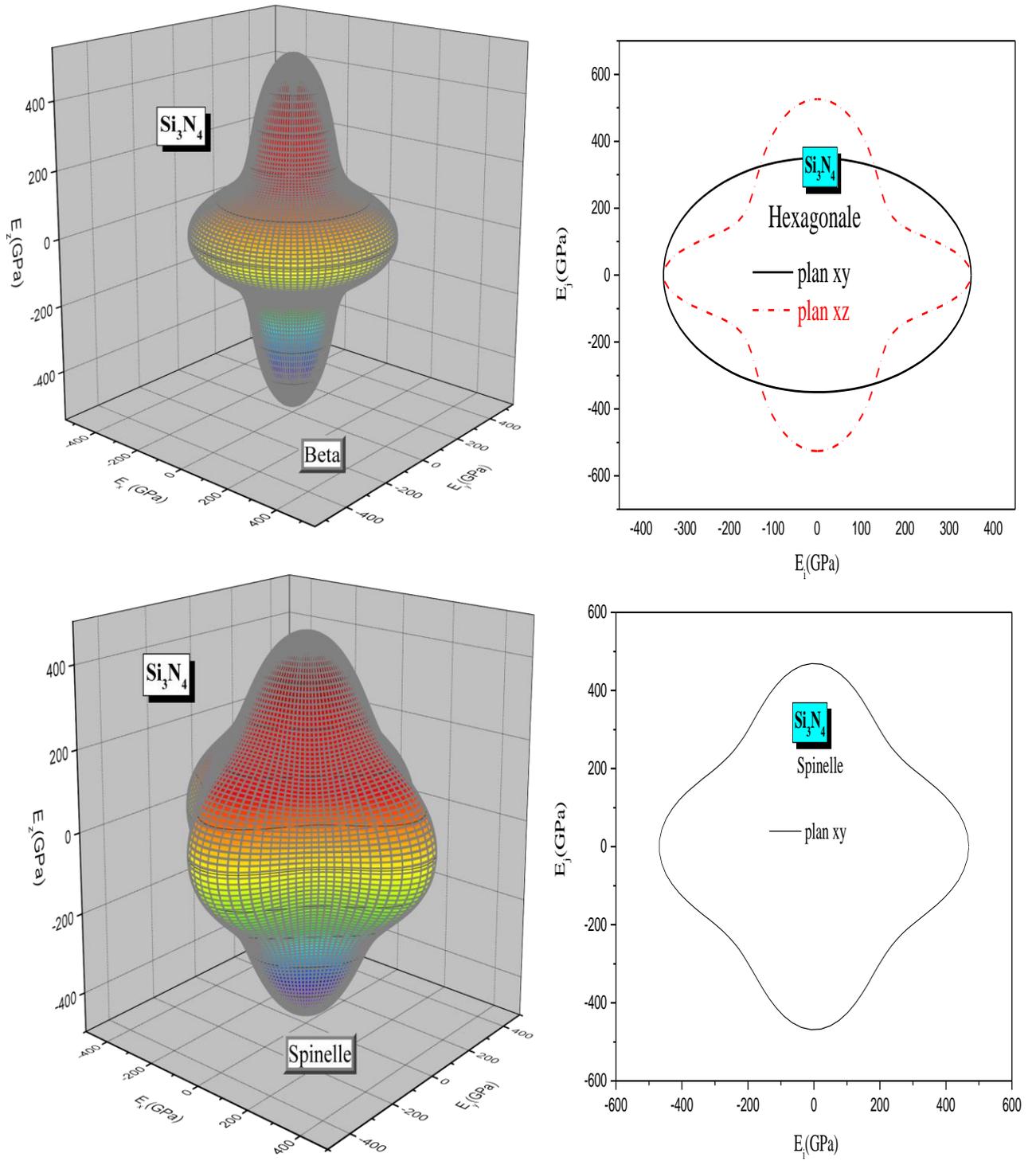


Figure IV.2.3 Surfaces 3D et leurs sections dans différents plans du module de Young (E) du composé Si_3N_4 : a) structure hexagonale, b) structure spinelle.

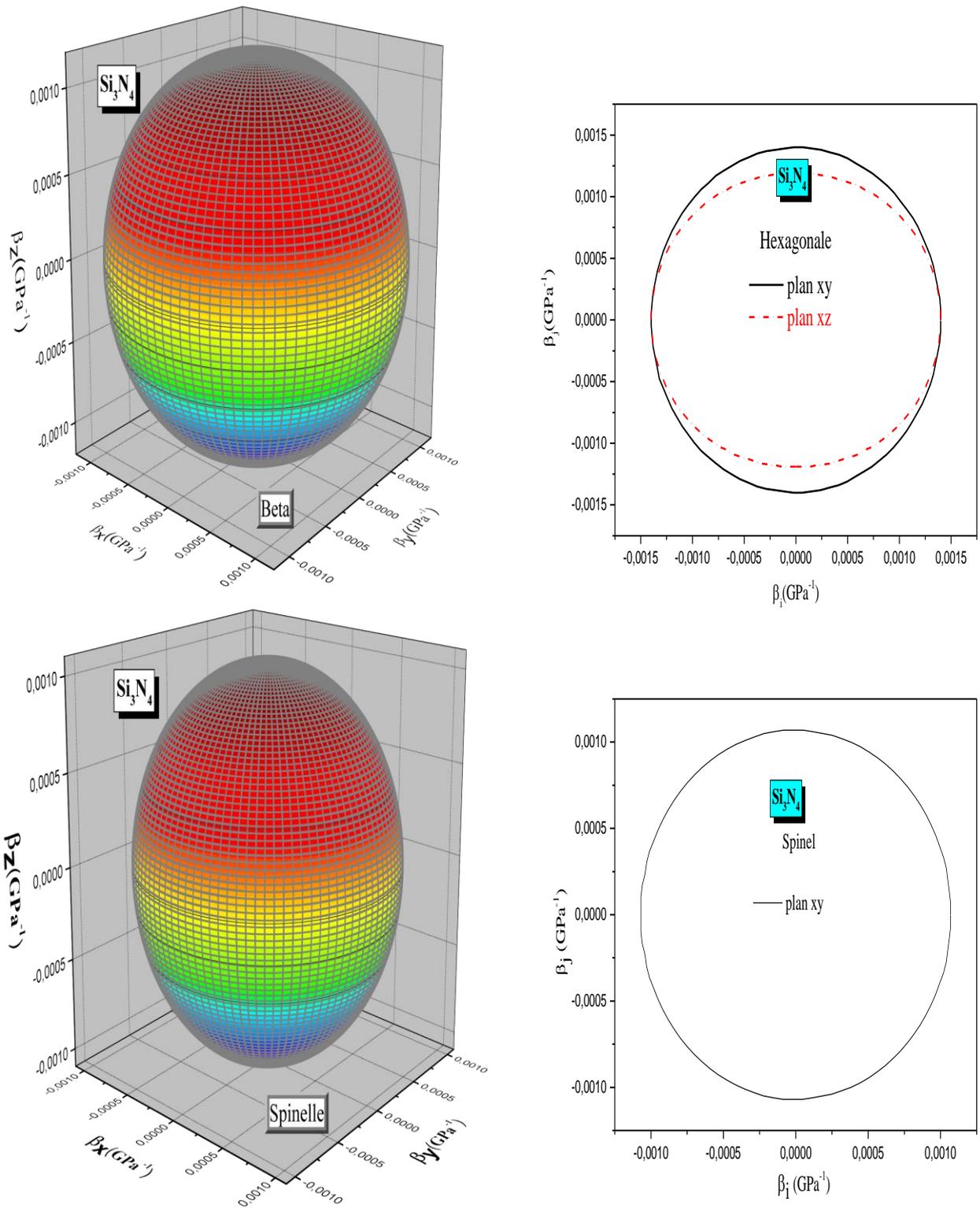


Figure IV.2.4 Surfaces 3D et leurs sections dans différents plans de la compressibilité linéaire (β) du composé Si_3N_4 : a) structure hexagonale, b) structure spinelle.

IV.2.3 Constantes élastiques et critères de stabilité à pression non nulle

Pour qu'un cristal solide soit mécaniquement stable il faut que certaines critères (conditions) de base dites critères de Born et Huang [24] doivent être vérifiées. Ces critères sont des équations données en fonction des constantes élastiques du système cristallin considéré pour différentes valeurs de pression hydrostatique définissant la phase cristalline appropriée.

A) Composé BeP₂N₄

Pour illustrer l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés élastiques du BeP₂N₄, les variations des constantes élastiques (C_{ij}) en fonction de la pression sont représentées par la **Figure IV.2.5** pour les deux polymorphes BeP₂N₄ phénakite et spinelle. Il est bien clair que toutes les constantes élastiques augmentent d'une façon monotone avec l'augmentation de la pression. Les résultats de la première dérivée des constantes C_{ij} obtenue à partir du fit linéaire des C_{ij} en fonction de P sont reportés dans le **Tableau IV.2.3**.

Les conditions de stabilité mécanique [1, 25] sous pression pour les deux phases du composé BeP₂N₄ soumis aux critères (restrictions) sur les constantes élastiques sont données comme suit:

Cristal trigonal (structure Rhomboédrique type- II) ,

$$\tilde{C}_{11} > |\tilde{C}_{12}|, \tilde{C}_{44} > 0, \tilde{C}_{13}^2 < \frac{1}{2} \tilde{C}_{33} (\tilde{C}_{11} + \tilde{C}_{12}), \tilde{C}_{14}^2 + \tilde{C}_{15}^2 < \frac{1}{2} \tilde{C}_{44} (\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12}) = \tilde{C}_{44} \tilde{C}_{66}, \quad (IV.2.17)$$

Cristal cubique,

$$\tilde{C}_{11} > 0, \tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12} > 0, \tilde{C}_{44} > 0, \tilde{C}_{11} + 2\tilde{C}_{12} > 0. \quad (IV.2.18)$$

$\tilde{C}_{\alpha\alpha} = C_{\alpha\alpha} - P$, $\alpha = 1, 2, \dots, 6$, $\tilde{C}_{12} = C_{12} + P$, $\tilde{C}_{13} = C_{13} + P$, $\tilde{C}_{23} = C_{23} + P$, où P représente la pression hydrostatique appliquée.

Les critères de stabilité mécanique du composé BeP₂N₄ à $P = 0$ GPa déduites des valeurs des constantes élastiques C_{ij} dans les deux phases phénakite et spinelle regroupées dans le **Tableau IV.2.1** montrent bien que les deux phases sont mécaniquement stable à $P = 0$ GPa, ce qui est en très bon accord avec les travaux théoriques [2,3,8]

Pour des pressions non nulle, les critères de stabilité mécanique obtenus par le calcul des constantes élastiques C_{ij} en fonction de la pression pour les deux phases phénakite et spinelle (**Figure IV.2.6**) sont bien vérifiés pour chaque phase dans sa propre gamme de pression.

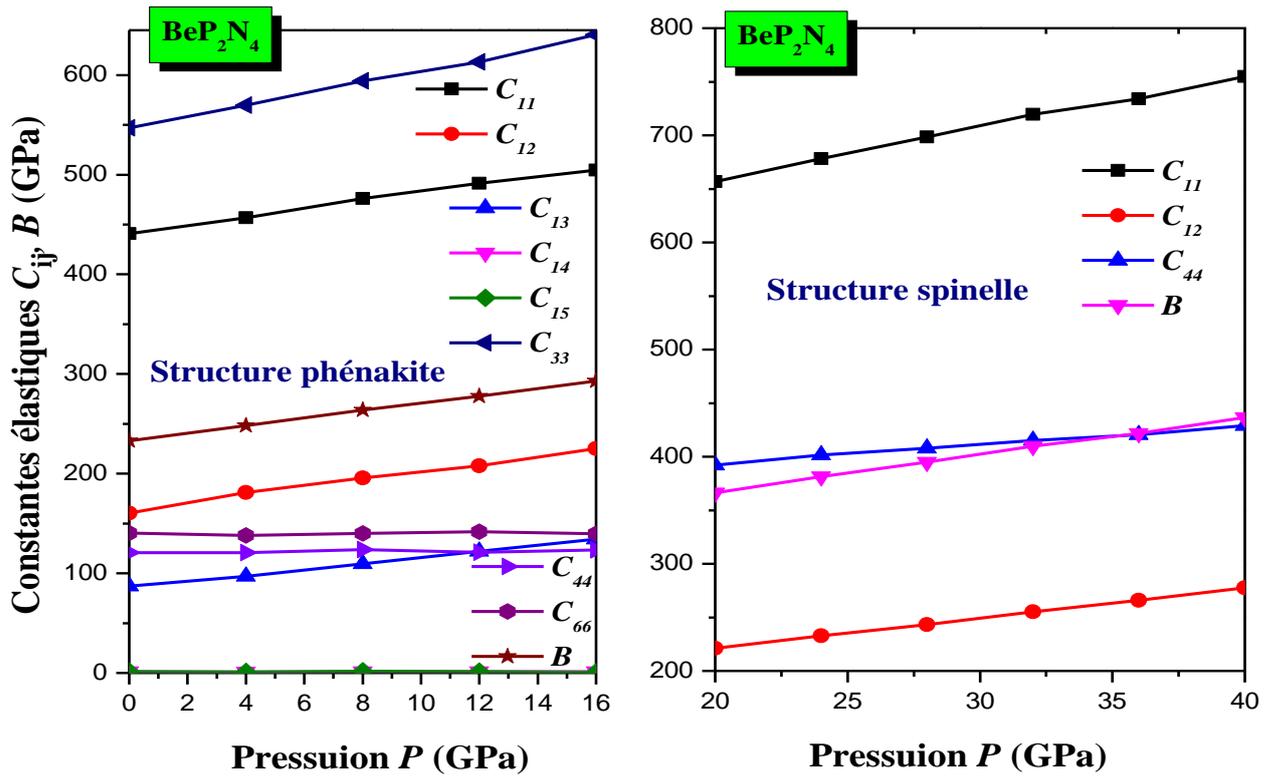


Figure IV.2.5 Variations des constantes élastiques (C_{ij}) en fonction de la pression P du composé BeP_2N_4 .

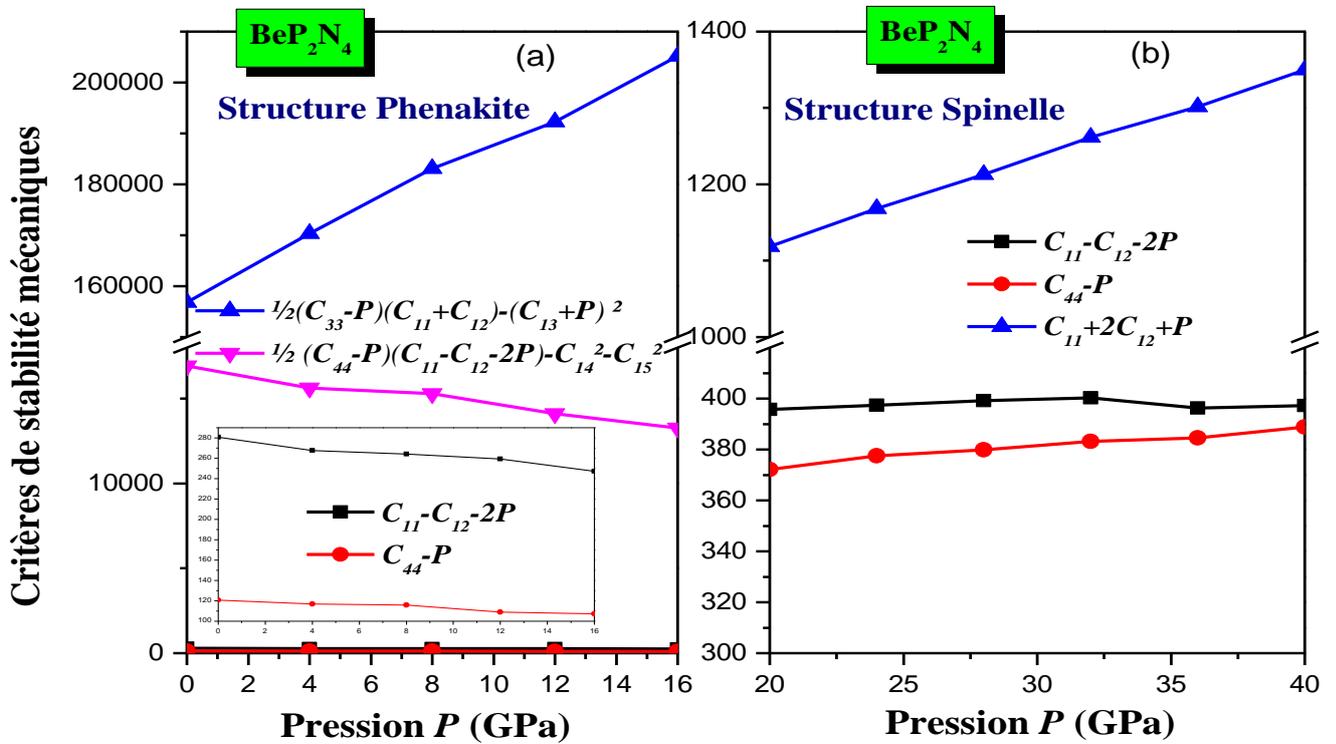


Figure IV.2.6 Critères de stabilité mécanique en fonction de la pression P du composé BeP_2N_4 .

B) Composé Si₃N₄

Les variations des constantes élastiques (C_{ij}) du Si₃N₄ en fonction de la pression sont représentées dans la **Figure IV.2.7** dans ses deux phases hexagonale et spinelle. L'allure de la variation de ces constantes élastiques en fonction de la pression présente un comportement presque linéaire et croissant. Dans le **Tableau IV.2.4** on reporte les valeurs du calcul de la première dérivée $\partial C_{ij}/\partial P$ obtenue à partir du fit linéaire des C_{ij} en fonction de P .

Les conditions de stabilité mécanique [1, 25] sous pression pour les deux phases du composé Si₃N₄ obéissent aux critères de stabilité suivants:

Cristal hexagonal

$$\tilde{C}_{11} > |\tilde{C}_{12}|, \quad 2\tilde{C}_{13}^2 < \tilde{C}_{33}(\tilde{C}_{11} + \tilde{C}_{12}), \quad \tilde{C}_{44} > 0 \quad (IV.2.19)$$

Cristal cubique,

$$\tilde{C}_{11} > 0, \quad \tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12} > 0, \quad \tilde{C}_{44} > 0, \quad \tilde{C}_{11} + 2\tilde{C}_{12} > 0. \quad (IV.2.20)$$

$\tilde{C}_{\alpha\alpha} = C_{\alpha\alpha} - P$, $\alpha = 1, 2, \dots, 6$, $\tilde{C}_{12} = C_{12} + P$, $\tilde{C}_{13} = C_{13} + P$, $\tilde{C}_{23} = C_{23} + P$, où P représente la pression hydrostatique appliquée.

Les valeurs des constantes élastiques du composé Si₃N₄ calculées à $P = 0$ GPa mentionnées dans le **Tableau IV.2.2** montrent bien qu'à cette valeur de pression les critères sont bien vérifiés en indiquant la stabilité mécanique de ces deux phases à $P = 0$ GPa. (Comportement similaire au composé BeP₂N₄).

La **Figure IV.2.8** qui représente la variation des critères de stabilité mécanique à différentes pressions hydrostatique appliquées, montre bien que les deux phases hexagonale et spinelle du Si₃N₄ sont mécaniquement stables dans leurs gammes de pression étudiées.

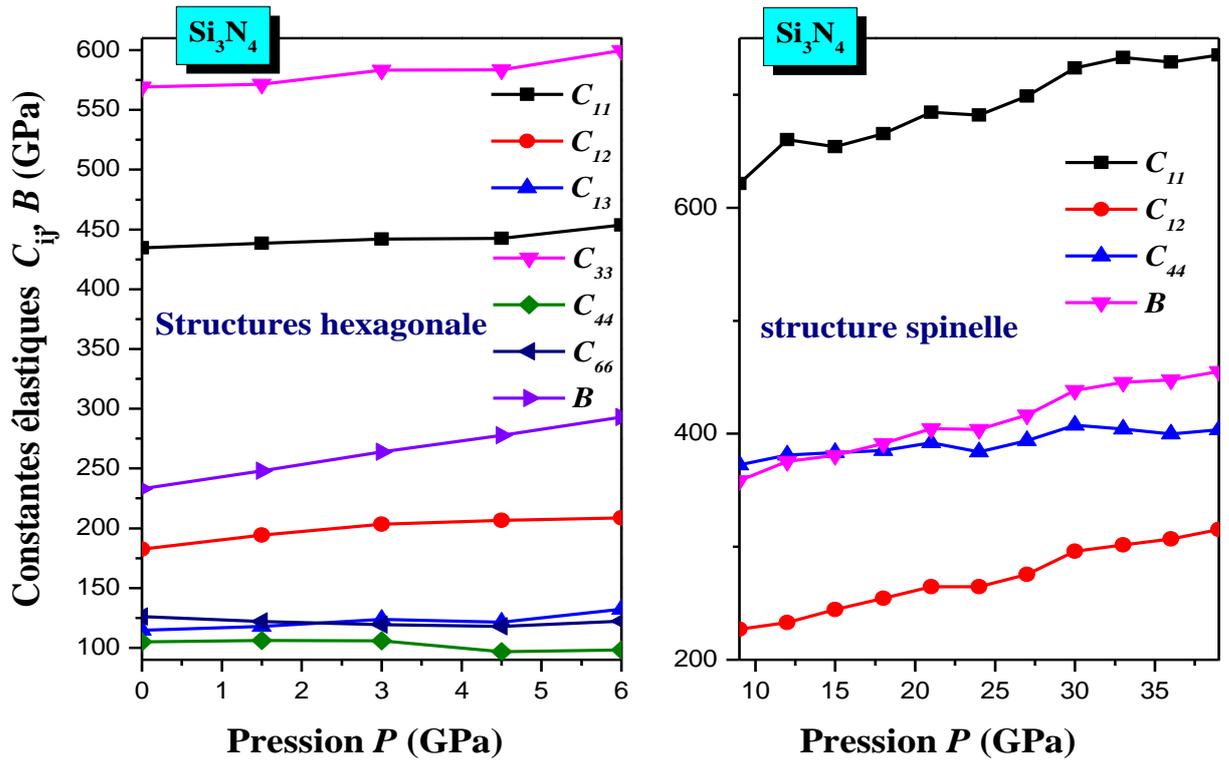


Figure IV.2.7 Variations des constantes élastiques (C_{ij}) en fonction de la pression P du composé Si_3N_4 .

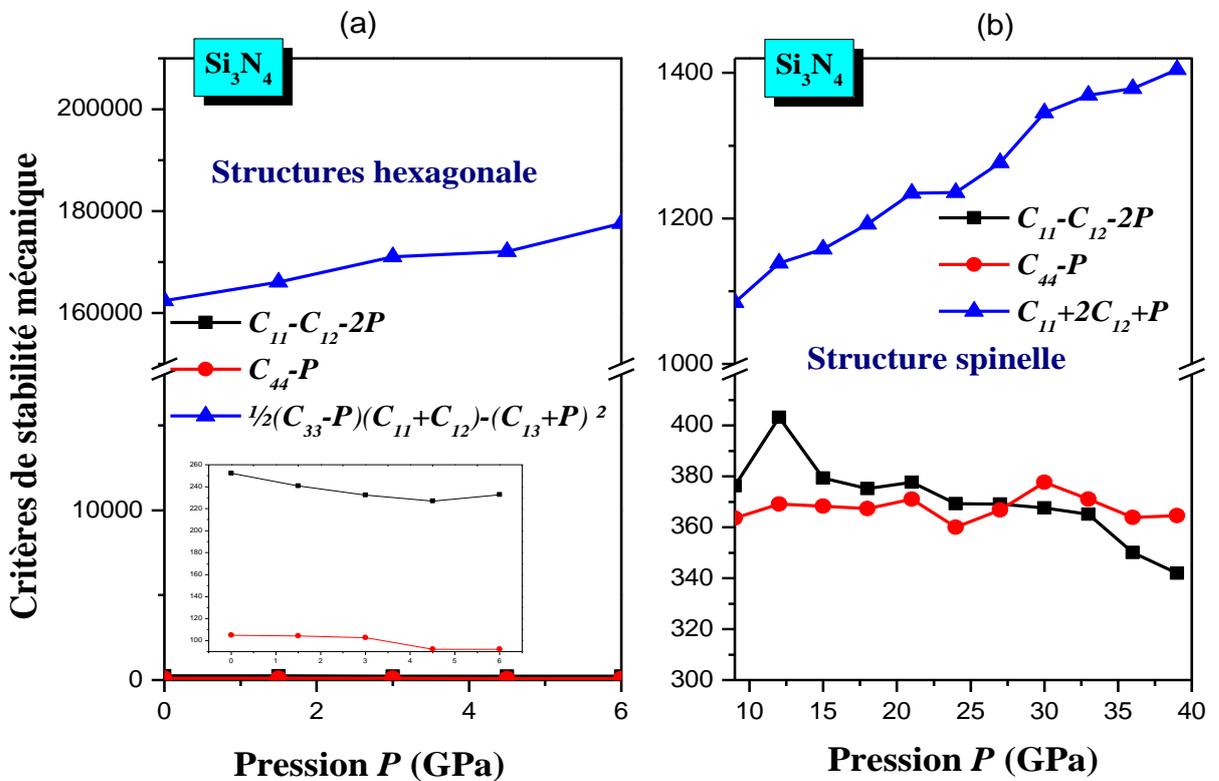


Figure IV.2.8 Critères de stabilité mécanique en fonction de la pression P du composé Si_3N_4 .

Tableau IV.2.3 Premières dérivées ($\partial C_{ij}/\partial P$) des constantes élastiques du composé BeP_2N_4 dans ses structures phénakite et spinelle.

	BeP₂N₄ structure phénakite		BeP₂N₄ structure spinelle	
	Notre travail	Autres travaux	Notre travail	Autres travaux
$\partial C_{11}/\partial P$	4.04		4.85	
$\partial C_{33}/\partial P$	5.77			
$\partial C_{44}/\partial P$	0.14		1.77	
$\partial C_{12}/\partial P$	3.91		2.81	
$\partial C_{13}/\partial P$	2.99			
$\partial C_{14}/\partial P$	0.011			
$\partial C_{15}/\partial P$	-0.03			

Tableau IV.2.4 Premières dérivées ($\partial C_{ij}/\partial P$) des constantes élastiques du composé Si_3N_4 dans ses structures hexagonale et spinelle.

	Si₃N₄ structure hexagonale		Si₃N₄ structure spinelle	
	Notre travail	Autres travaux	Notre travail	Autres travaux
$\partial C_{11}/\partial P$	2,81		3,67	
$\partial C_{33}/\partial P$	4,92			
$\partial C_{44}/\partial P$	-1,50		1,03	
$\partial C_{12}/\partial P$	4,33		3,04	
$\partial C_{13}/\partial P$	2,59			

IV.2.4 Modules élastiques, vitesses des ondes élastiques et propriétés liées

Les ondes élastiques dans un solide sont très importantes puisqu'elles sont reliées à des propriétés physiques du matériau telles que la température de Debye, conductivité thermique, constantes élastiques.....

Les vitesses des ondes élastiques v_p , v_s et v_m respectivement « Compressional (longitudinale) , Shear (transversale) et moyenne » peuvent être calculées à partir des valeurs des modules élastiques B et G du polycrystal en utilisant les équations de Navier[26]:

$$v_p = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2}, \quad v_s = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (IV.2.21)$$

Tandis que la vitesse moyenne v_m de l'onde élastique dans les matériaux polycrystallins est donnée en fonction de v_p et v_s selon l'expression suivante:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_s^3} + \frac{1}{v_p^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (IV.2.22)$$

Où, ρ représente la densité volumique du matériau.

ii) La température de Debye θ_D est une grandeur qui nous informe sur les propriétés vibrationnelles du matériau puisqu'elle est reliée à plusieurs propriétés physiques, comme la chaleur spécifique, constantes élastiques et température de fusion. Dans ce travail, la température de Debye du matériau est calculée utilisant la vitesse moyenne de l'onde élastique par l'équation suivante [26]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \frac{N_A \rho}{M} \right]^{1/3} v_m \quad (IV.2.23)$$

D'où h est la constant de Planck's, k_B est la constant de Boltzmann, n est le nombre d'atomes par molécule, N_A est le nombre d'Avogadro, ρ est la densité volumique et M est la masse molaire par molécule du matériau.

iii) Le minimum de la conductivité thermique κ_{min} d'un matériau est une mesure de la conductivité thermique à haute température puisque l'augmentation de la température cause une diminution de la conductivité thermique et de cela vient l'importance et l'intérêt de cette grandeur notamment aux applications ou études à haute température [27].

Pour estimer la valeur κ_{min} on emploie deux modèles; le modèle de Clarke[28] et le modèle de Cahill [29] comme suit:

Modèle de Clarke

$$\kappa_{\min} = 0.87 k_B N_A^{2/3} \frac{m^{2/3} \rho^{1/6} E^{1/2}}{M^{2/3}} \quad (IV.2.24)$$

modèle de Cahill

$$\kappa_{\min} = \frac{k_B}{2.48} n^{2/3} (v_P + 2v_S) \quad (IV.2.25)$$

Dans Modèle de Clarke M est masse moléculaire, m est le nombre des atomes par molécule, ρ est la densité de la structure du cristal, E est le module de Young, k_B et N_A sont la constante de Boltzmann et le nombre d'Avogadro respectivement. Dans Modèle de Cahill n est le nombre densité des atomes par volume, v_P et v_S sont les vitesses d'onde élastique longitudinales et transversales respectivement.

A) Composé BeP₂N₄

Pour mieux étudier la ductilité ou la fragilité du composé BeP₂N₄ on utilise la relation proposée par Pugh [30] reliant les propriétés plastiques des matériaux et leurs modules élastiques par le rapport B/G . La valeur critique du rapport B/G est 1.75, sépare la fragilité et la ductilité du matériau. Si B/G est inférieure à 1.75 le matériau a un comportement fragile. Autrement, le matériau se comporte de manière ductile. Les valeurs calculées du rapport B/G en fonction de la pression appliquée sont reportées dans le **Tableau IV.2.5**.

Les résultats obtenus du calcul de B/G indiquent que les polymorphes BeP₂N₄ peuvent être classés comme des matériaux fragiles dans la gamme de pression étudiée.

Cependant, pour la structure phénakite, le rapport B/G devient supérieur à 1,75 lorsque la pression hydrostatique appliquée dépasse 8 GPa.

De l'autre côté, le coefficient de Poisson σ dont sa valeur donne une idée sur le type de liaison chimique. Pour les matériaux covalents, la valeur typique de σ est de l'ordre 0.1, pour les matériaux ioniques σ est typiquement de l'ordre 0.25 et pour les matériaux métalliques σ est environ 0.33 [31]. Les valeurs calculées du coefficient de Poisson à diverses pressions pour les deux polymorphes BeP₂N₄ (structures type phénakite et spinelle) sont dressées dans le **Tableau IV.2.5**. À pression nulle, σ est estimé à 0.24 et (0.14) respectivement pour les structures phénakite et (spinelle) suggérant que la liaison chimique est plutôt d'un caractère ionique pour la structure phénakite et covalente pour la structure spinelle qui est en accord avec le résultat de [3].

Les résultats obtenus des v_P , v_S et v_m en fonction de la pression pour les deux phases du composé sont représentés dans la **Figure IV.2.9**. On peut voir que les différentes vitesses de l'onde élastique présentent approximativement un comportement presque linéaire en variant la pression. On constate de ces calculs que les vitesses longitudinales sont supérieures et plus sensibles à l'effet de la pression que les vitesses transversales.

Les valeurs calculées de la température de Debye des deux structures à différentes pressions sont dressées dans le **Tableau IV.2.5**. Il est clair à partir de ce tableau que, les valeurs de la température de Debye augmentent avec l'accroissement de pression appliquées donnant un comportement similaire de la variation du module de compression B en fonction de la pression puisque il y a une relation de proportionnalité entre B et θ_D [32]. Les valeurs de température de Debye estimées par notre calcul à $P = 0$ GPa et $T = 0$ K sont de l'ordre de 1046.9 K et 1379.8 K respectivement pour les structures phénakite et spinelle.

Le **Tableau IV.2.5** liste les valeurs calculées de κ_{min} du composé BeP_2N_4 en fonction de la pression. On peut observer de ce tableau que κ_{min} augmente avec la montée de la pression. L'augmentation du κ_{min} en fonction de la pression est étroitement liée à la température de Debye. De cela toute augmentation dans la température de Debye correspond à une grande conductivité thermique [33]. Alors, on peut considérer d'après nos résultats que le matériau BeP_2N_4 peut être considéré comme un bon conducteur thermique. On note ici que les valeurs obtenues de κ_{min} par le modèle de Cahill sont supérieures à celles calculées par le modèle de Clarke.

Jusqu'à nos jours, il n'y a aucun travail expérimental ou théorique disponible sur les vitesses d'ondes élastiques, température de Debye et conductivité thermique à pression nulle ou sous pression pour qu'on puisse faire comparaison. Donc, on pense que les résultats obtenus par notre travail peuvent servir comme prévision et fournir des indications utiles pour d'autres futurs travaux expérimentaux et théoriques sur le matériau considéré.

Tableau IV.2.5 Valeurs en fonction de la pression de la densité de masse ρ , module de compression B , rapport B/G , coefficient de Poisson σ , module de Young E , température de Debye θ_D et le minimum de la conductivité thermique κ_{min} , (modèles de Cahill et de Clarke) du composé BeP_2N_4 dans ses deux structures phénakite et spinelle.

	$P(\text{GPa})$	$\rho(\text{gcm}^{-3})$	$B(\text{GPa})$	$G(\text{GPa})$	B/G	σ	$E(\text{GPa})$	$\theta_D(\text{K})$	κ_{min} ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) Cahill model	κ_{min} ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) Clark model
BeP₂N₄ Phénakite	0	3.3364	233.0	145.5	1.60	0.2416	361.2	1046.9	3.15	2.88
	4	3.3918	248.1	145.5	1.70	0.2547	365.2	1047.3	3.18	2.91
	8	3.4444	262.7	147.6	1.78	0.2634	372.9	1051.6	3.23	2.94
	12	3.4954	277.6	148.2	1.87	0.2733	377.6	1052.7	3.27	2.97
	16	3.5439	292.9	149.3	1.96	0.2821	383.0	1055.3	3.31	3.00
BeP₂N₄ Spinelle	0	4.1120	291.8	276.8	1.05	0.1397	630.9	1379.8	4.29	3.94
	20	4.3675	366.3	309.7	1.18	0.1701	724.9	1449.4	4.64	4.27
	24	4.4143	381.3	316.7	1.20	0.1748	744.1	1463.7	4.71	4.33
	28	4.4596	394.9	322.7	1.22	0.1789	760.9	1475.7	4.77	4.39
	32	4.5036	409.9	328.8	1.25	0.1835	778.3	1487.8	4.83	4.45
	36	4.5472	421.9	332.5	1.27	0.1879	789.9	1494.4	4.88	4.49
	40	4.5884	436.6	339.0	1.29	0.1916	807.9	1507.3	4.94	4.55

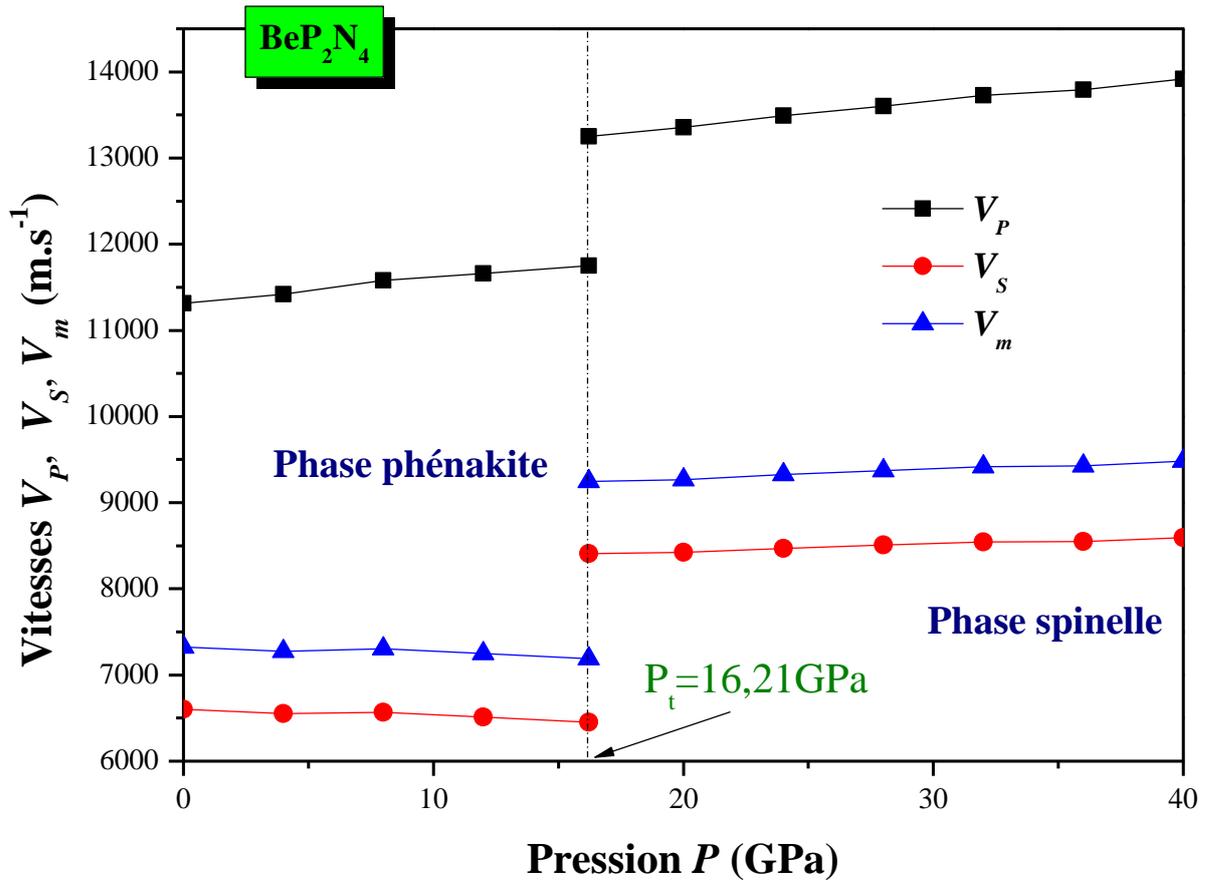


Figure IV.2.9. Vitesses des ondes élastiques v_P , v_S et v_m en fonction de la pression P du composé BeP_2N_4 .

B) Composé Si_3N_4

Utilisant la relation proposée par Pugh [30] B/G , on a trouvé que la valeur de ce rapport est supérieure à la valeur critique 1.75 pour la phase hexagonale (β - Si_3N_4) ce qui veut dire que le composé se comporte de manière ductile et inférieure à 1.75 pour la phase cubique (γ - Si_3N_4) indiquant la fragilité de ce matériau dans cette phase. Les valeurs calculées du rapport B/G en fonction de la pression appliquée sont représentées dans le **Tableau IV.2.6**.

Les valeurs calculées du coefficient de Poisson σ pour différentes pressions des deux polymorphes du Si_3N_4 sont indiquées dans le **Tableau IV.2.6**. À pression nulle, σ est de l'ordre de 0.28 et (0.16) respectivement pour les phases hexagonale et (spinelle). De cela on peut dire que la liaison chimique peut être considérée comme étant ionique pour la phase hexagonale et covalente pour la phase spinelle, ce qui est en accord avec le résultat de [3].

La **Figure IV.2.10** présente les valeurs obtenues des v_P , v_S et v_m en fonction de la pression pour les deux phases du composé. On remarque que pour le Si_3N_4 , les vitesses longitudinales manifestent le même comportement à l'effet de la pression que celui du composé précédent BeP_2N_4 .

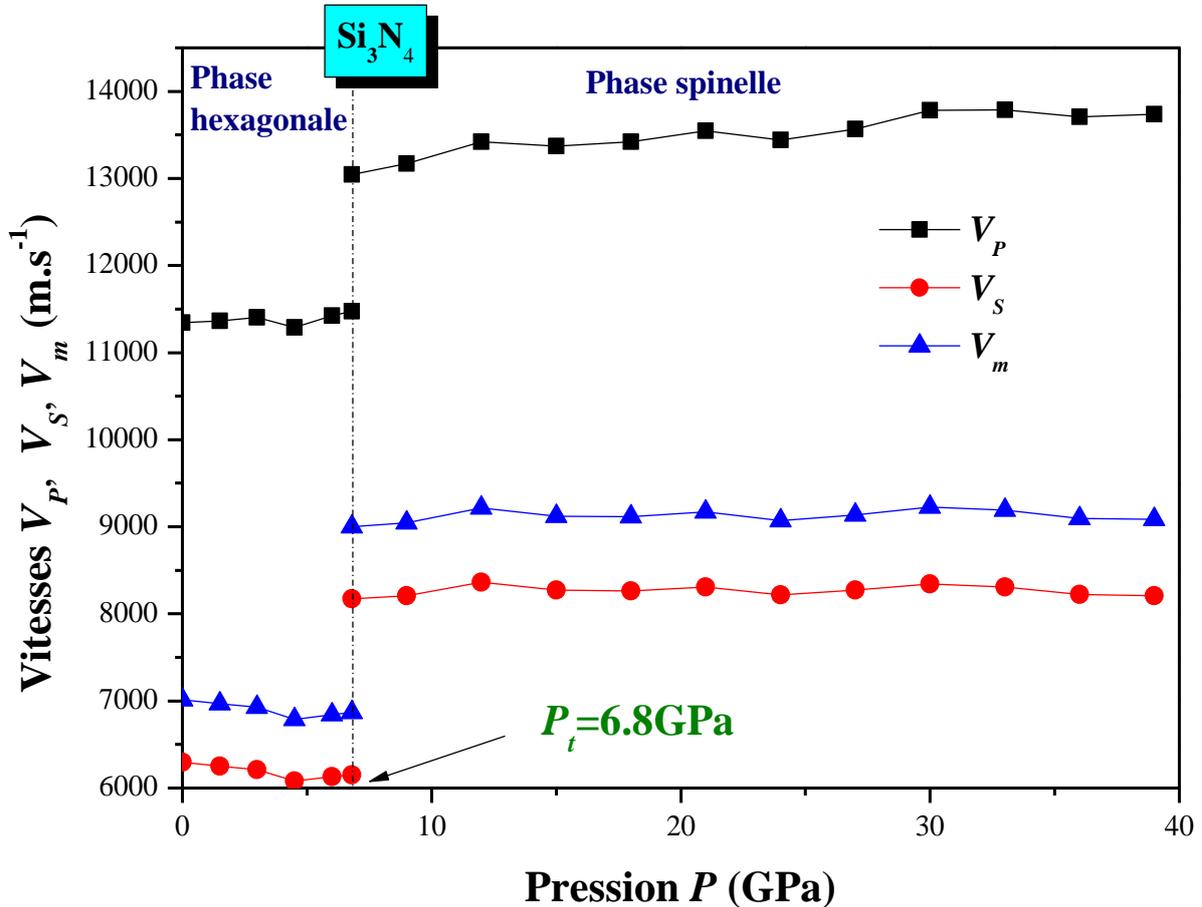


Figure IV.2.10. Vitesses des ondes élastiques v_P , v_S et v_m en fonction de la pression P du composé Si_3N_4 .

Le **Tableau IV.2.6** reporte les valeurs calculées de la température de Debye des deux structures à différentes pressions d'où la même constatation observées pour le BeP_2N_4 .

Ces valeurs accroissent en augmentant la pression. Les valeurs de température de Debye estimées à $P = 0 \text{ GPa}$ et $T = 0 \text{ K}$ du composé Si_3N_4 dans ses deux phases hexagonale et spinelle sont de l'ordre de 966.75 K et 1320.82 K respectivement.

Dans le **Tableau IV.2.6** on trouve les valeurs calculées de κ_{\min} du composé Si_3N_4 en fonction de la pression, d'où on peut constater que κ_{\min} augmente en fonction de la pression, même remarque faite

pour le composé BeP_2N_4 . Mais d'après nos résultats, on peut dire que le matériau Si_3N_4 est légèrement moins conducteur thermique par rapport au composé BeP_2N_4 . Les valeurs obtenues de κ_{min} ont un comportement similaire à celles trouvées pour le composé BeP_2N_4 dans les deux modèles.

Tableau IV.2.6 Valeurs en fonction de la pression P de la densité de masse ρ , module de compression B , rapport B/G , coefficient de Poisson σ , module de Young E , température de Debye θ_D et le minimum de la conductivité thermique κ_{min} , (modèles de Cahill et de Clarke) du composé Si_3N_4 dans ses deux structures hexagonale et spinelle.

	$P(\text{GPa})$	$\rho(\text{gcm}^{-3})$	$B(\text{GPa})$	$G(\text{GPa})$	B/G	σ	$E(\text{GPa})$	$\theta_D(\text{K})$	κ_{min} ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) Cahill model	κ_{min} ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) Clark model
Si_3N_4 hexagonale	0	3.3061	250.9	131.0	1.92	0.2776	334.8	966.8	2.86	2.59
	1.5	3.3260	256.2	130.0	1.97	0.2829	333.7	962.8	2.86	2.59
	3	3.3452	262.9	129.1	2.04	0.2891	332.7	958.9	2.87	2.59
	4.5	3.3643	262.8	124.4	2.11	0.2956	322.3	941.4	2.83	2.55
	6	3.3831	272.2	127.1	2.14	0.2980	329.8	950.8	2.87	2.58
Si_3N_4 Spinelle	0	4.1708	311.4	271.1	1.15	0.1626	630.4	1320.8	4.02	3.69
	9	4.2844	358.5	288.6	1.24	0.1827	682.6	1359.4	4.20	3.86
	12	4.3190	375.4	302.1	1.24	0.1828	714.6	1389.1	4.30	3.96
	15	4.3537	381.0	298.0	1.28	0.1898	709.1	1378.7	4.29	3.95
	18	4.3874	391.3	299.4	1.31	0.1951	715.7	1381.1	4.32	3.97
	21	4.4201	404.5	305.1	1.33	0.1987	731.4	1392.8	4.37	4.02
	24	4.4527	403.8	300.6	1.34	0.2018	722.5	1381.4	4.35	4.00
	27	4.4852	416.5	306.9	1.36	0.2042	739.1	1394.4	4.41	4.05
	30	4.5168	438.4	314.6	1.39	0.2105	761.6	1411.1	4.48	4.12
	33	4.5468	445.4	314.0	1.42	0.2146	762.7	1408.8	4.49	4.13
	36	4.5773	447.5	309.4	1.45	0.2191	754.4	1397.7	4.47	4.11
	39	4.6075	455.2	310.5	1.46	0.2222	758.9	1399.0	4.49	4.13

Conclusion

Au cours de ce chapitre, on a fait à l'étude des propriétés élastiques, des composés BeP_2N_4 et Si_3N_4 sous pression hydrostatique et température nulle. Le résumé des résultats obtenus sont cités dans les points suivants:

- i) Les valeurs obtenues des C_{ij} des composés BeP_2N_4 et Si_3N_4 se comparent bien avec les valeurs théoriques et expérimentales disponibles.
- ii) Les modules de compression obtenus des deux composés étudiés BeP_2N_4 et Si_3N_4 à partir de la compressibilité linéaire est en très bon accord avec celles tirées du fit des équations d'états (EOS M, B.M et Vinet) .
- iii) Les valeurs du facteur d'anisotropie calculées montrent que la structure spinelle présente une anisotropie de cisaillement plus élevée par rapport à celle obtenues de la structure phénakite pour le composé BeP_2N_4 (la structure hexagonale du composé Si_3N_4)
- iv) Les résultats obtenus du calcul de B/G indiquent que les polymorphes BeP_2N_4 (Si_3N_4) peuvent être classés comme des matériaux fragiles dans leurs phases spinelles et ductiles dans leurs phases stables phénakite (hexagonale) notamment pour le composé Si_3N_4 .
- v) Les valeurs calculées du coefficient de Poisson σ pour différentes pressions des polymorphes des composés étudiés BeP_2N_4 ainsi que Si_3N_4 , montrent que la liaison chimique est plutôt d'un caractère ionique pour la structure phénakite du composé BeP_2N_4 (hexagonale du composé Si_3N_4) et covalente pour la structure spinelle.
- vi) La représentation des surfaces du module de Young et celle de la compressibilité linéaire à 3D des composés étudiés montrent une déviation de la forme sphérique reflétant le degré de l'anisotropie élastique sauf que pour l'anisotropie en compressibilité linéaire dans la structure spinelle qui est sphérique, car cela est dû à la structure cubique qui possède une compressibilité linéaire isotrope
- vii) Les critères de stabilité mécanique obtenus par le calcul des constantes élastiques C_{ij} en fonction de la pression pour les deux composés BeP_2N_4 et Si_3N_4 dans leurs phases étudiées sont bien vérifiés dans leurs gammes de pression correspondante.
- viii) Les vitesses longitudinales manifestent le même comportement ; supérieur et sensible à l'effet de la pression que les vitesses transversales pour les deux composés BeP_2N_4 et Si_3N_4
- ix) Le minimum de conductivité thermique en fonction de la pression du composé BeP_2N_4 obtenu par les deux modèles de Cahill et de Clarke est légèrement supérieur à celui obtenu pour le composé Si_3N_4 .

Références

- [1] Felix Mouhat and Francois-Xavier Coudert, *Necessary and Sufficient Elastic Stability Conditions in Various Crystal Systems*, Phys. Rev. **B 90**, 224104 (2014).
- [2] Y.C. Ding, B. Xiao, *Electronic Structure, Mechanical Properties and Intrinsic Hardness of a New Superhard Material BeP₂N₄*, Acta Phys. -Chim. Sin. **27**,7. 1621 (2011).
- [3] W. Y. Ching, Sitram Aryal, Paul Rulis, and Wolfgang Schnick, *Electronic structure and physical properties of the spinel-type phase of BeP₂N₄ from all-electron density functional calculations* Phys. Rev.. **B 83**, 155109 (2011).
- [4] J.F. Nye, *Properties of Crystals*, Oxford University Press, New York, (1985).
- [5] Murnaghan F D Proc, *THE COMPRESSIBILITY OF MEDIA UNDER EXTREME PRESSURES*, Natl Acad, Sci, USA **30**, p 244 (1944.).
- [6] F. Birch, *Finite Strain Isotherm and Velocities for Single-Crystal and Polycrystalline NaCl at High Pressures and 300K*, J. Geophys. Res. **83**, 1257 (1978).
- [7] Vinet P, Ferrante J, Rose JH, Smith JR, *Compressibility of solids*, J Geophys Res. **92**,9319 (1987).
- [8] M. Zhang et al. *Mechanical properties and atomistic deformation mechanism of spinel-type BeP₂N₄*, Computational Materials Science **83**, 457 (2014).
- [9] S. L. Shang et al, *Elastic properties of cubic and rhombohedral BiFeO₃ from first-principles calculations*, Phys. Rev. B **80**, 052102 (2009).
- [10] D. H. Chung and W. R. Buessem, *The Elastic Anisotropy of Crystals*, J. Appl. Phys. **38**, 2010 (1967).
- [11] R. Vogelgesang, M. Grimsditch, J. S. Wallace, *The elastic constants of single crystal - Si₃N₄* Appl. Phys. Lett. **76**, 982 (2000).
- [12] A. P. Mirgorodsky, M. I. Baraton and P. Quintard, *Lattice dynamics and prediction of pressure-induced incommensurate instability of β -Si₃N₄ lattice within a simple mechanical model* Phys. Rev. **B 48**, 13 326 (1993).
- [13] Ben-Hai Yu, Dong Chen, *Investigations of meta-stable and post-spinel silicon nitrides*, Physica **B 407** (2012) 4660–4664.
- [14] John A. Wendel and William A. Goddard, *The Hessian biased force field for silicon nitride ceramics: Predictions of thermodynamic and mechanical properties for α - and β -Si₃N₄*, J. Chem. Phys. **97** (7), (1992) 5048.
- [15] Ching W, Xu Y, Gale J, Riihle M, *Ab-Initio Total Energy Calculation of α - and β -Silicon Nitride and the Derivation of Effective Pair Potentials with Application to Lattice Dynamics*, J. Am. Ceram. Soc., **81** [12] 3189–96 (1998).

- [16] N. Hirosaki, S. Ogata, C. Kocer, H Kitagawa and Y Nakamura, *Molecular dynamics calculation of the ideal thermal conductivity of single-crystal α - and β -Si₃N₄* Phys. Rev. **B 65**, 134110.
- [17] Yong-Nian Xu and W. Y. Ching, *Electronic structure and optical properties of α and β phases of silicon nitride, silicon oxynitride, and with comparison to silicon dioxide* Phys. Rev. **B 51**, 17 379 (1995).
- [18] E. Soignard, M. Somayazulu, J. Dong, O.F. Sankey, P.F. McMillan, *High pressure–high temperature synthesis and elasticity of the cubic nitride spinel γ -Si₃N₄*, J. Phys.: Condens. Matter **13** 557–563 (2001).
- [19] Jack C. Hay, Ellen Y. Sun, George M. Pharr, Paul F. Becher, and Kathleen B. Alexander, *Elastic Anisotropy of β -Silicon Nitride Whiskers* J. Am. Ceram. Soc., **81** [10] 2661–69 (1998)
- [20] C. Kocer, N. Hirosaki, and S. Ogata, *Ab initio calculation of the ideal tensile and shear strength of cubic silicon nitride* Phys. Rev. **B 67**, 035210 (2003).
- [21] R. Hill, *The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate*, Proc. Phys. Soc. London A **65**, 349 (1952).
- [22] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik (mit Ausschluß der Kristalloptik)*, Teubner, Leipzig, (1928).
- [23] A. Reuss, *Z. Angew. Berechnung der Fliehgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle*, Math and Mech . Phys. **9**, 49 (1929).
- [24] M. Born and K. Huang, *Dynamics Theory of Crystal Lattices* (Oxford University Press, 1954).
- [25] G V Sin'ko and N A Smirnov, *Ab initio calculations of elastic constants and thermodynamic properties of bcc, fcc, and hcp Al crystals under pressure*, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 6989 (2002).
- [26] Anderson O L., *A SIMPLIFIED METHOD FOR CALCULATING THE DEBYE TEMPERATURE FROM ELASTIC CONSTANTS*, J. Phys. Chem. Solids **24**, 909 (1963).
- [27] Yang Shen, David R. Clarke, and Paul A. Fuierer, *Anisotropic thermal conductivity of the Aurivillius phase, bismuth titanate (Bi₄Ti₃O₁₂) A natural nanostructured superlattice*, Appl. Phys. Let. **93**, 102907 (2008).
- [28] David R. Clarke, *Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings*, Surface and Coatings Technology 163 –164, 67 (2003).
- [29] Cahill DG, S. K. Watson and R. O. Pohl, *Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals*, Phys Rev **B. 46**, 6131(1992).
- [30] Pugh S F, *XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals*, Phil. Mag. **45**, 823 (1954).
- [31] J Haines, JM Léger, and G Bocquillon, *SYNTHESIS AND DESIGN OF SUPERHARD MATERIALS*, Annu. Rev. Mater. Res. **31**,1 (2001).

[32] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, Comput, *GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model* Phys. Commun. **158**, 57 (2004).

[33] Runyue Li & Yonghua Duan, *Structural and anisotropic elastic properties of hexagonal MP (M = Ti, Zr, Hf) monophosphides determined by first-principles calculations*, Philosophical Magazine, (2016). DOI: 10.1080/14786435.2016.1234081.

Chapitre IV.3
Propriétés électroniques

IV.3.1 Introduction

Afin d'explorer la structure électronique et les propriétés associées des deux composés BeP_2N_4 et Si_3N_4 , nous avons calculé à pression nulle leurs structures de bande électronique, les densités électroniques totales et partielles des états (TDOS et PDOS). L'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques a été aussi investigué en étudiant les variations des différents gaps d'énergie. Cette étude a été menée sur les structures de bandes des composés BeP_2N_4 et Si_3N_4 en utilisant l'approximation LDA dans les mêmes conditions de convergence imposées à l'optimisation géométrique.

IV.3.2 Structures de bandes et gaps d'énergie à pression nulle

A) Composé BeP_2N_4

La **Figure IV.3.1** illustre les structures de bandes d'énergie obtenues à pression nulle ($P = 0$ GPa), le long des différentes directions de symétrie de l'espace réciproque pour le composé BeP_2N_4 dans la phase phénakite.

D'après cette figure, le composé présente dans cette phase un gap d'énergie fondamental indirect $A - \Gamma$,

($A = \Gamma Z(\text{top})$). Du fait que le maximum de BV se situe dans la direction $\Gamma \rightarrow Z$, tandis que le minimum de la bande de conduction (BC) se trouve au point Γ . Or dans la même phase, le groupe de Ding Ying-Chun et al [1], W. Y. Ching et al [2] ont trouvé un gap direct $\Gamma - \Gamma$.

Les résultats de nos calculs du gap d'énergie fondamental ainsi que les autres gaps à $P = 0$ GPa sont dressés dans le **Tableau IV.3.1** (voir page 112) avec comparaison à d'autres résultats disponibles. Le gap indirect $A - \Gamma$ est estimé à 4.481 eV pour la phase phénakite du BeP_2N_4 . Ding Ying-Chun et al [1] trouvent un gap fondamental direct $\Gamma - \Gamma$ de valeur approximative de 4.3 eV et 3.9 eV en utilisant le code CASTEP sous l'approximation GGA et LDA, tandis que ce même gap a été évalué à 3.31 eV signalé par W. Y. Ching et al [2] utilisant la méthode OLCAO, et de valeur 3.97 eV déduite des données expérimentales de F.Pucher [3].

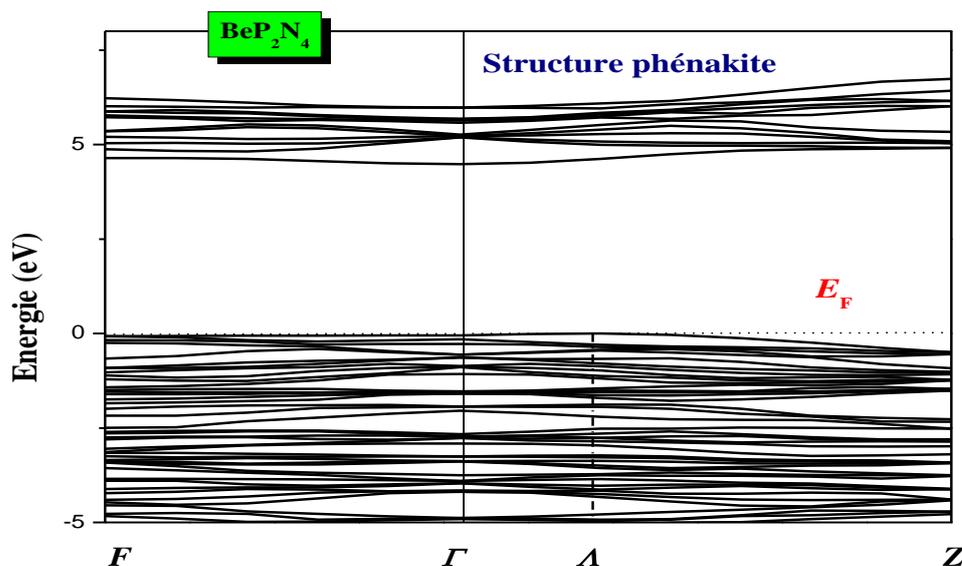


Figure IV.3.1 Structure de bandes d'énergie électronique obtenue à $P = 0$ GPa du composé BeP_2N_4 dans sa phase phénakite.

B) Composé Si_3N_4

Les structures de bandes d'énergie obtenues à pression nulle (à $P = 0$ GPa), le long des différentes directions de symétrie pour le composé Si_3N_4 dans sa phase stable hexagonale (β) sont représentées par la **Figure IV.3.2**.

D'après ces courbes, on peut voir que le profil de la structures de bande de la structure cristalline hexagonale (β) du composé Si_3N_4 a un gap fondamental indirect, $\Delta - \Gamma$, ($\Delta = \Gamma A(\text{top})$). En effet selon la **Figure IV.3.2**, on voit que le minimum de la bande de conduction (BC) est localisé au point Γ . Par contre le maximum de la bande de valence (BV) est situé au point $\Gamma A(\text{top})$ dans la direction $\Gamma \rightarrow A$.

Cette position du maximum de (BV) de la phase hexagonale rejoint celle trouvée par Amy Y et al [4], Shang- Yuan Ren et al [5], Cem Sevik et al [6], et Yong-Nian Xu [7].

Les résultats de nos calculs de ce gap fondamental ainsi que les autres gaps à $P = 0$ GPa sont reportés dans le **Tableau IV.3.2** (voir page 114) comparés à des résultats d'autres travaux disponibles. La valeur de notre calcul du gap indirect $\Delta - \Gamma$ est évaluée à 4.28 eV qui est en bon accord avec le résultat 4.2 eV obtenu par Amy Y et al [4] utilisant la méthode du pseudopotentiel de l'énergie totale [8] sous l'approximation LDA et à celui de Shang- Yuan Ren et al [5] qui ont

trouvé une valeur de 4.72 eV employant le méthode OAC, en utilisant la même méthode (OLCAO), YONG-NIAN et al [7] ont trouvé un gap indirect de 4.96 eV. Cem Sevik et Ceyhun Bulutay [6] employant le code Abinit sous l'approximation LDA aperçoivent le même type de gap avec une valeur de 4.15 eV. Certains d'autres travaux expérimentaux [9-10] donnent des valeurs de gap différentes reportées dans le **Tableau IV.3.2** .

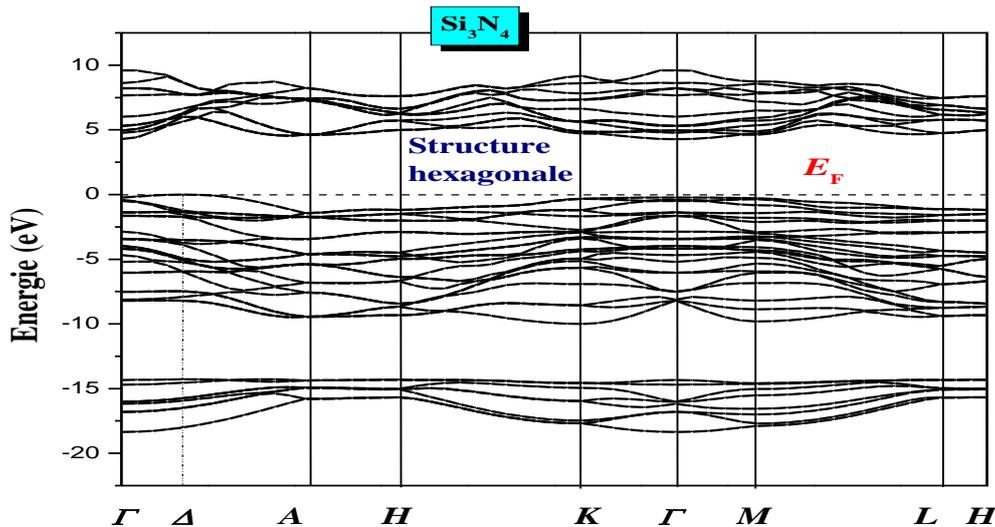


Figure IV.3.2 Structure de bandes d'énergie électronique obtenue à $P = 0$ GPa du composé Si_3N_4 dans sa phase hexagonale (β).

V.3.3 Densités d'états et de charge à pression nulle

Pour mieux étudier les propriétés électroniques de ces composés, on a effectué un calcul des densités d'états partielles (PDOS) et totales (TDOS) à $P = 0$ GPa pour nos deux composés BeP_2N_4 et Si_3N_4 dans leurs phases stables phénakite et hexagonale respectivement.

A) Composé BeP_2N_4

La **Figure IV.3.3** montre les résultats de nos calculs des densités d'états totales TDOS et partielles PDOS du composé BeP_2N_4 des orbitales atomiques des atomes Be, P et N dans la phase phénakite à $P = 0$ GPa. La largeur de la bande de valence supérieure avoisine les 13eV où on voit que elle est constituée principalement par les états N-p et une faible contribution de Be -p et P-p. La deuxième bande de valence de -22eV à -14eV est composée principalement des états P-p, P-s et N-s. La bande de conduction du composé est constituée par les orbitales p en majorité des atomes Be et P

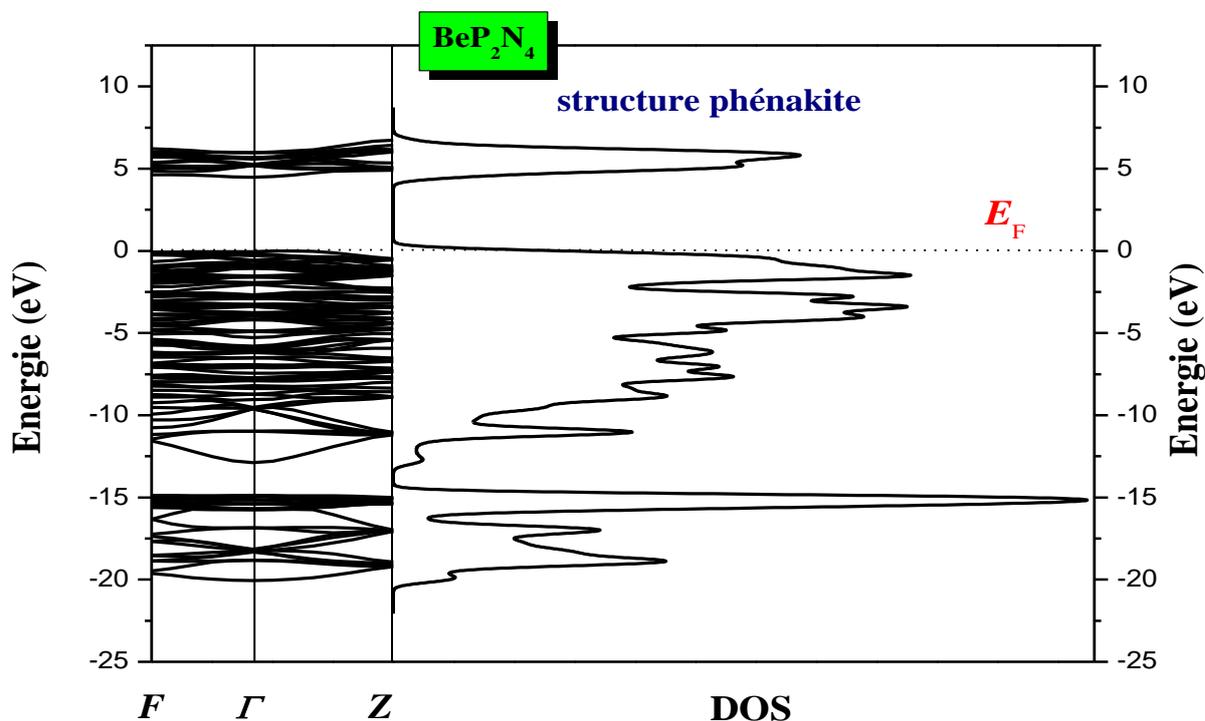
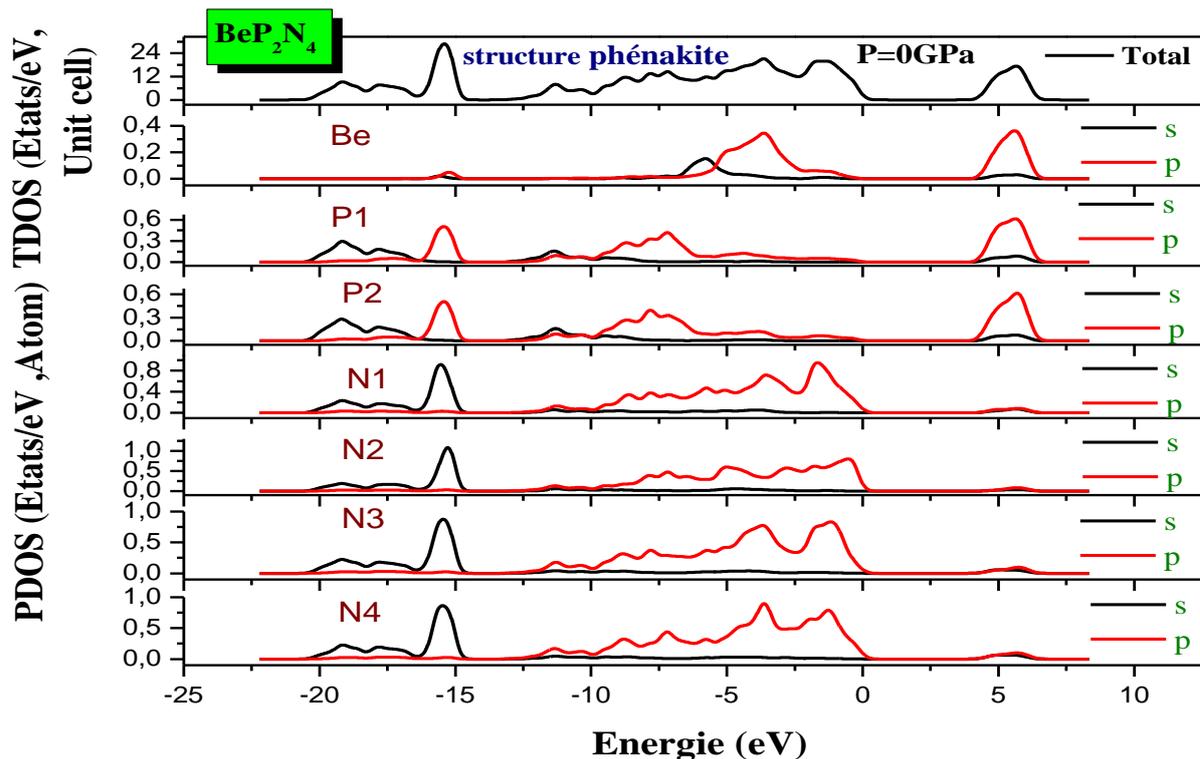


Figure IV.3.3 Densités d'états totales TDOS, partielles PDOS et structure de bandes du composé BeP₂N₄ dans la phase phénakite à $P = 0$ GPa.

La **Figure IV.3.4** représente la densité de charge électronique du composé BeP_2N_4 dans sa phase phénakite à pression nulle. Il est clair que la liaison entre les atomes P et N est beaucoup plus de type covalent que ionique or les atomes Be n'ont pas de contour car ce type d'atome donne deux électrons pour la formation des liaisons de type ionique avec les atomes N. De cela on peut dire que le composé BeP_2N_4 dans sa phase phénakite est caractérisé par des liaisons chimiques de type ionique – covalent.

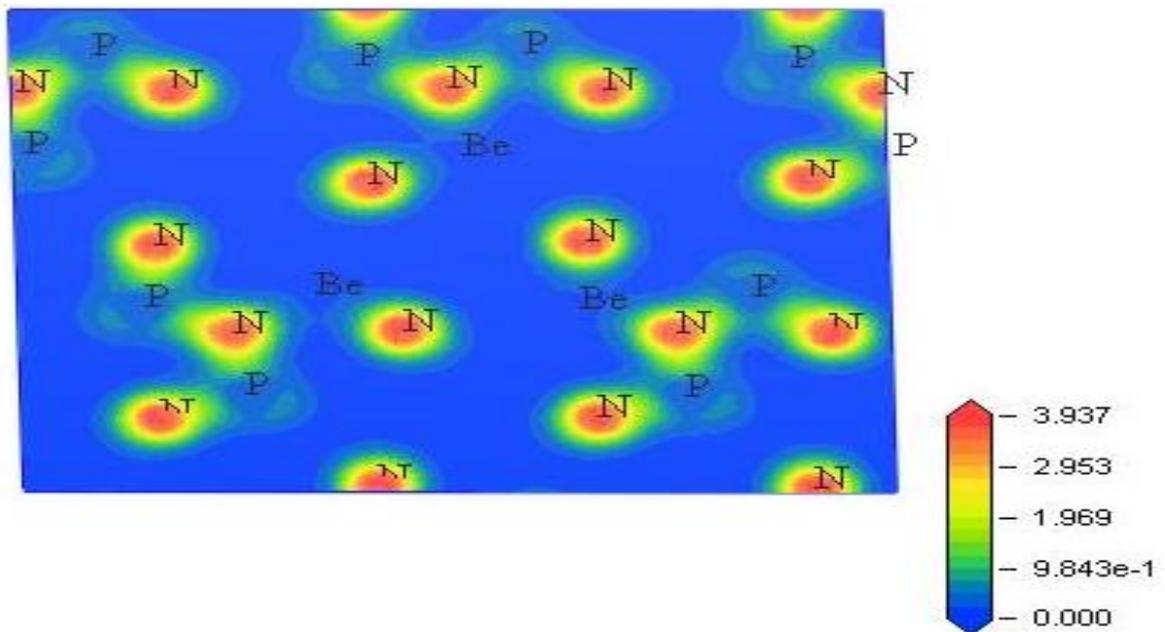


Figure IV.3.4 Densité de charge électronique du composé BeP_2N_4 dans sa phase phénakite à $P = 0$ GPa dans le plan (0 0 1).

B) Composé Si_3N_4

La **Figure IV.3.5** présente les résultats de nos calculs des densités d'états totales TDOS et partielles PDOS du composé Si_3N_4 des orbitales atomiques des atomes Si et N dans la phase hexagonale à pression nulle. La largeur de la bande de valence supérieure est de l'ordre de 11eV où on voit qu'elle est constituée principalement par les états N-2p et une hybridation des états Si -p, et Si -s.

La deuxième bande de valence de -18eV à -13eV est composée principalement des états N-s et un mélange des états Si-p ainsi que Si-s.

La bande de conduction du composé est formée essentiellement par les orbitales p des atomes Si et une très faible contribution des orbitales s et p des atomes N.

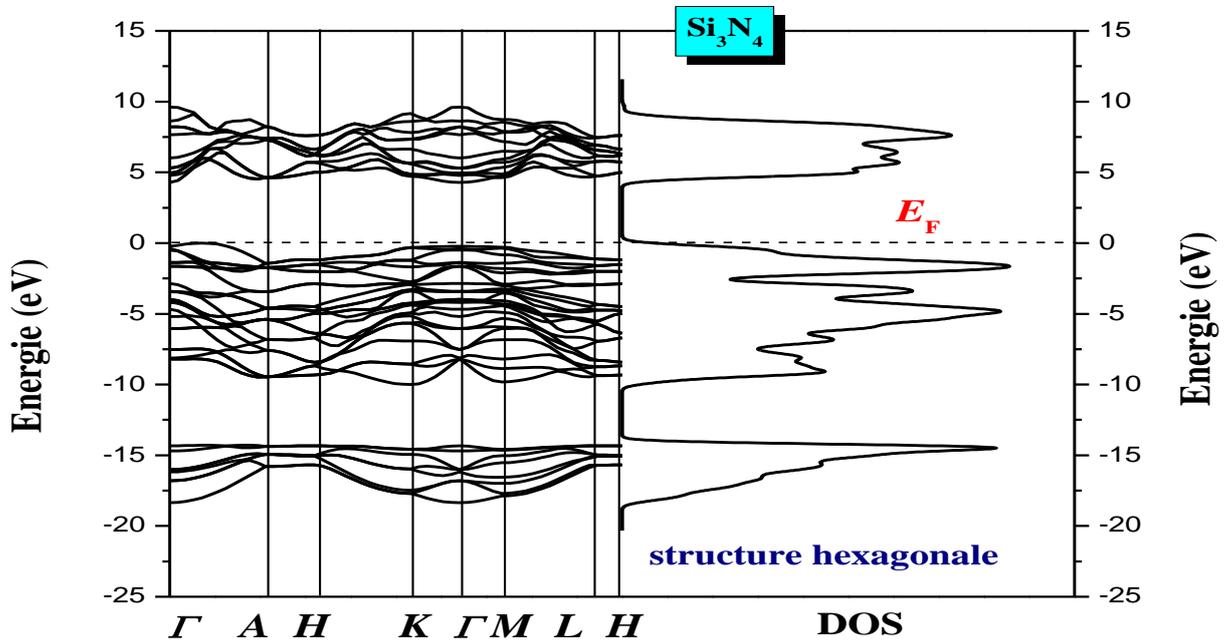
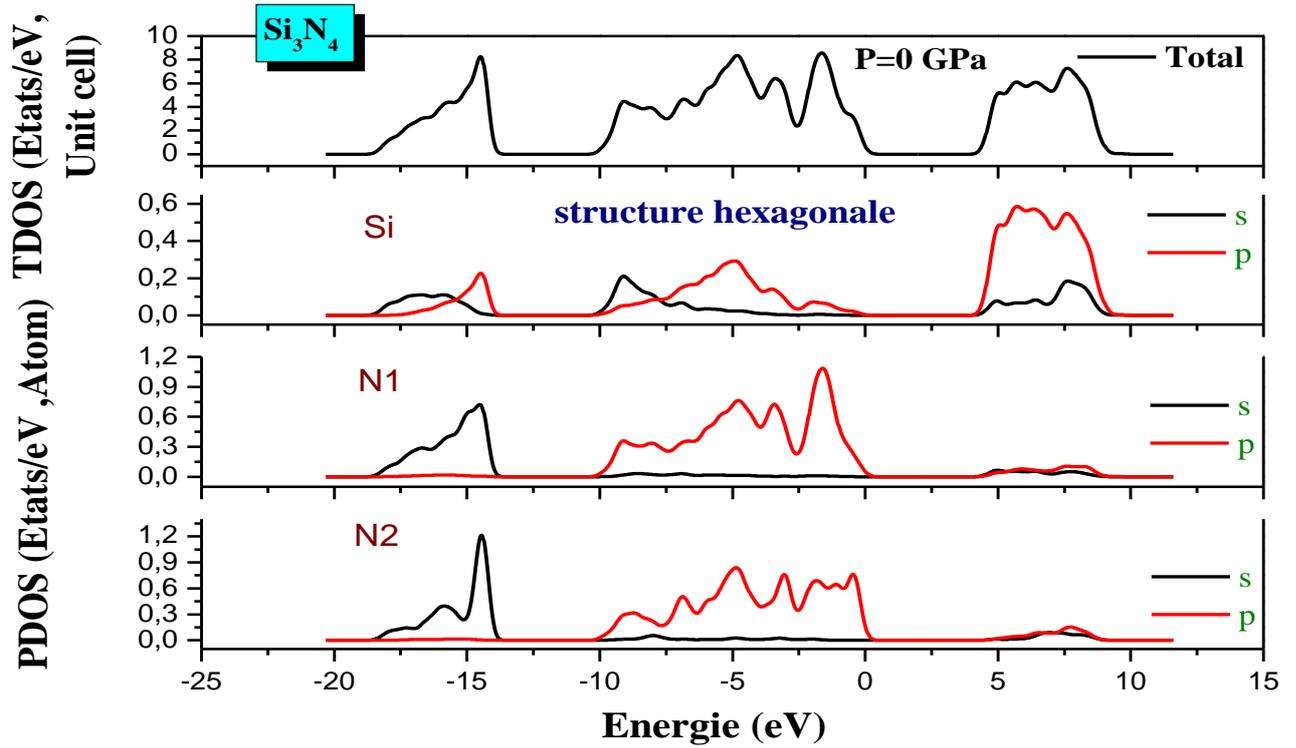


Figure IV.3.5 Densités d'états totales TDOS, partielles PDOS et structure de bandes du composé Si_3N_4 dans la phase hexagonale à $P = 0$ GPa.

La **Figure IV.3.6** représente la densité de charge électronique du composé Si_3N_4 dans sa phase β - Si_3N_4 à pression nulle. La liaison entre les atomes Si et N est de type ionique plus que covalent vu que le contour du nuage électronique est plus accentué autour de l'ion N, le résultat rejoint celui obtenu par [4, 11]

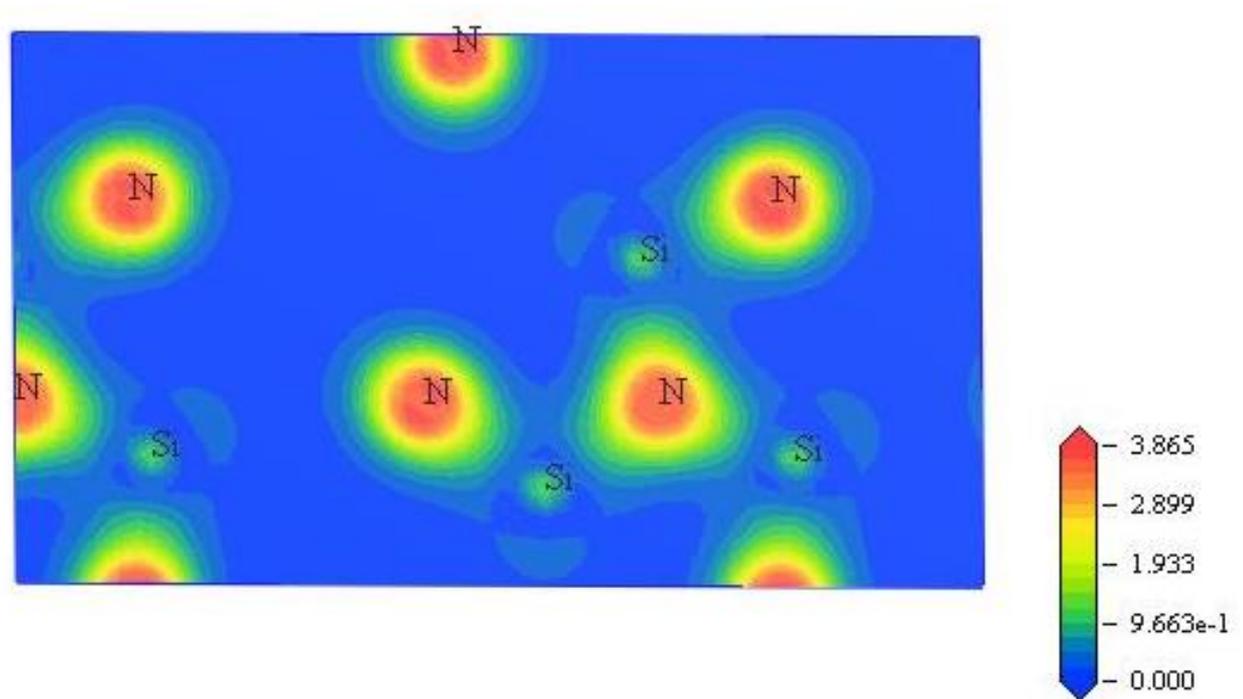


Figure IV.3.6 Densité de charge électronique du composé Si_3N_4 dans sa phase hexagonale à $P = 0$ GPa dans le plan (0 0 1).

IV.3.4 Structures de bandes et gaps d'énergie à pression non nulle

A) Composé BeP_2N_4

La **Figure IV.3.7** montre la structure de bandes d'énergie obtenues à 20 GPa le long des différentes directions de symétrie pour le composé BeP_2N_4 dans la phase spinelle.

On constate d'après la figure que le composé admet un gap fondamental direct $\Gamma-\Gamma$ dans la phase spinelle. Ce type de gap $\Gamma-\Gamma$ a été aussi trouvé par Ding Ying-Chun et al [1]. Tandis que W. Y. Ching et al [2] ont signalé un gap indirect $\Gamma K(\text{top})-\Gamma$.

Le **Tableau IV.3.1** rassemble nos résultats ainsi que ceux des autres travaux de la littérature pour comparaison. Dans cette phase (spinelle) on a repéré un gap direct $\Gamma-\Gamma$ estimé à 4.26 eV à $P = 20$ GPa (et de 3.96 eV à 0 GPa), comparable à celui trouvé par Ding Ying-Chun et al [1] évalué à 3.9

eV à $P = 0$ GPa et de 4.27 eV à $P = 20$ GPa [12] , par contre W. Y. Ching et al [2] qui ont trouvé un gap indirect $\Gamma K(\text{top}) - \Gamma$ de 3.60 eV.

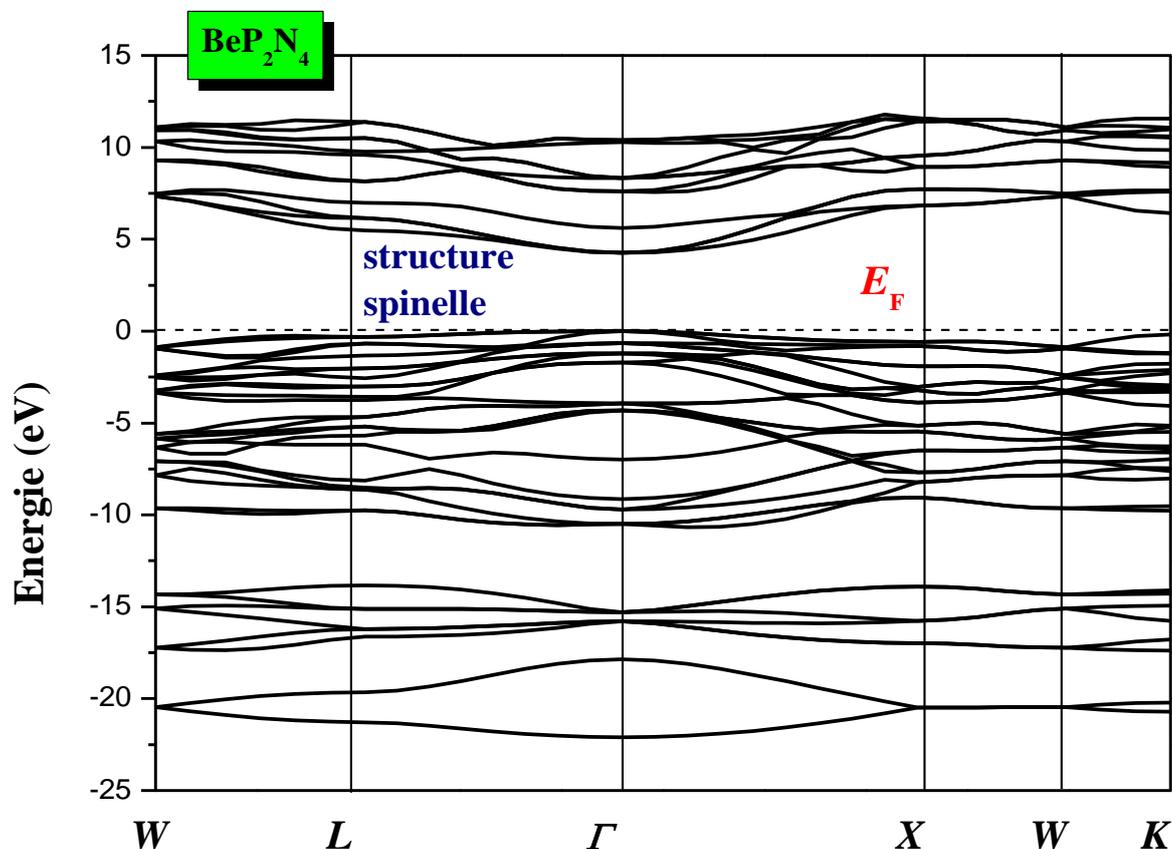


Figure IV.3.7 Structures de bandes d'énergie obtenues à $P = 20$ GPa du composé BeP_2N_4 dans sa phase spinelle.

B) Composé Si_3N_4

La structure de bande d'énergie obtenue à $P = 9$ GPa, le long des différentes directions de symétrie pour le composé Si_3N_4 dans la phase spinelle est représentée par la **Figure IV.3.8**.

Selon le profil de la structure de bande de la phase spinelle, le composé présente un gap fondamental direct $\Gamma - \Gamma$. Le même type de gap a été obtenu par de Shang-Di Mo et al [13, 14], W. Y. Ching et al [15], HaoWang1 et al [16]. De leurs parts D.Bayoko et al [17] présentent un travail mentionnant un gap indirect avec un maximum de BV se situant dans la direction $\Gamma \rightarrow M$ localisé à $0.45(1,1,0)\pi/a$. Le **Tableau IV.3.2** récapitule les résultats de nos calculs ainsi que ceux des autres travaux. La valeur de ce gap $\Gamma - \Gamma$ trouvée par notre calcul a été estimée à 3.54 eV à $P = 9$ GPa (et de 3.45 eV à $P = 0$ GPa), en bon accord avec celui trouvé par Shang-Di Mo et al [13-15] évalué à 3.45 eV

utilisant la méthode OLCAO sous l'approximation LDA et de 3.21 eV estimé par HaoWang1 et al [16] utilisant le code wien2k sous l'approximation GGA. Par contre D.Bayoko et al [17] a donné une valeur de 3.68 eV pour son gap fondamental indirect $\Gamma M(\text{top}) - \Gamma$ (Zone de Brillouin dans la maille conventionnelle).

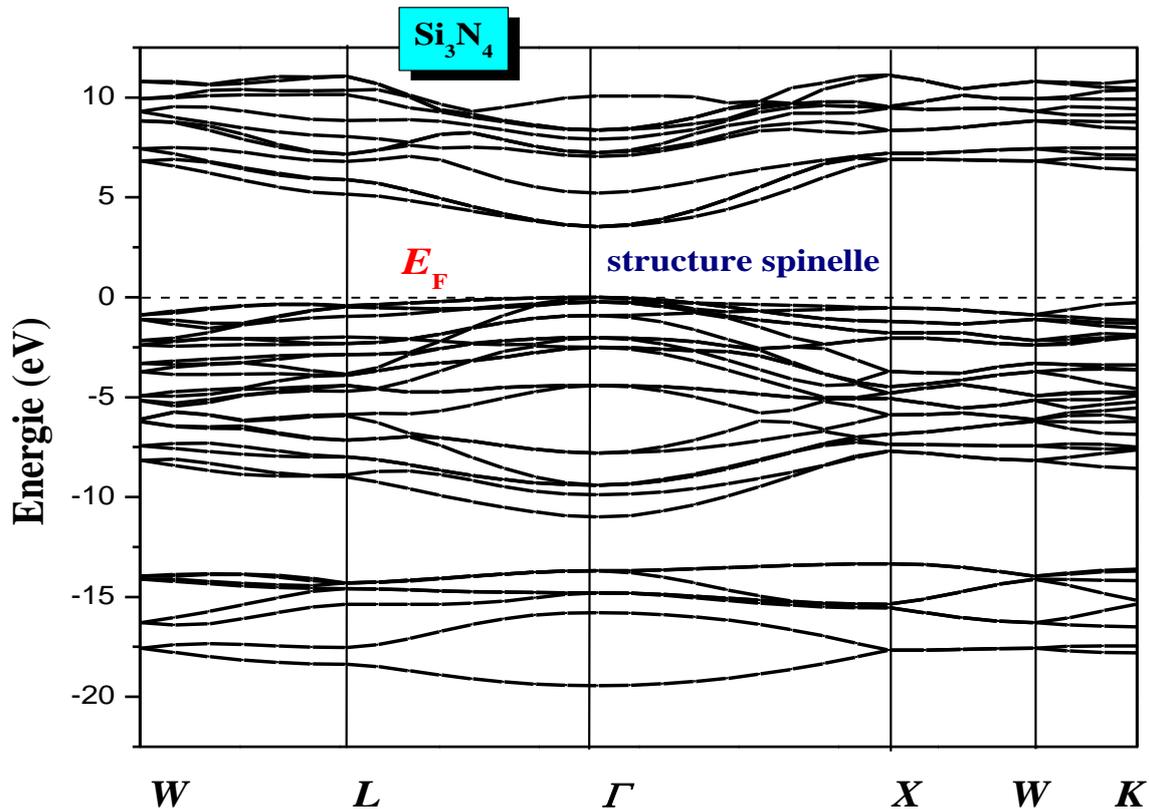


Figure IV.3.8 Structure de bandes d'énergie électronique obtenue à $P = 9$ GPa du composé Si_3N_4 dans sa phase spinelle.

IV.3.5 Densités d'états et de charge à pression non nulle

A) Composé BeP_2N_4

La **Figure IV.3.9** montre les résultats de nos calculs des densités d'états totales TDOS et partielles PDOS du composé BeP_2N_4 des orbitales atomiques des atomes Be, P et N dans la phase spinelle à $P = 20$ GPa. La largeur de la bande de valence supérieure est de l'ordre de 11eV est constituée principalement de la contribution des états p des atomes Be, P et N, et les états s de P.

La deuxième bande de valence limitée entre -22.36 eV et -13.4eV est due essentiellement à la contribution des états P-p, P-s et N-s. La bande de conduction du composé est dominée par les orbitales p des atomes de Be et de l'hybridation des états s et p des atomes de P.

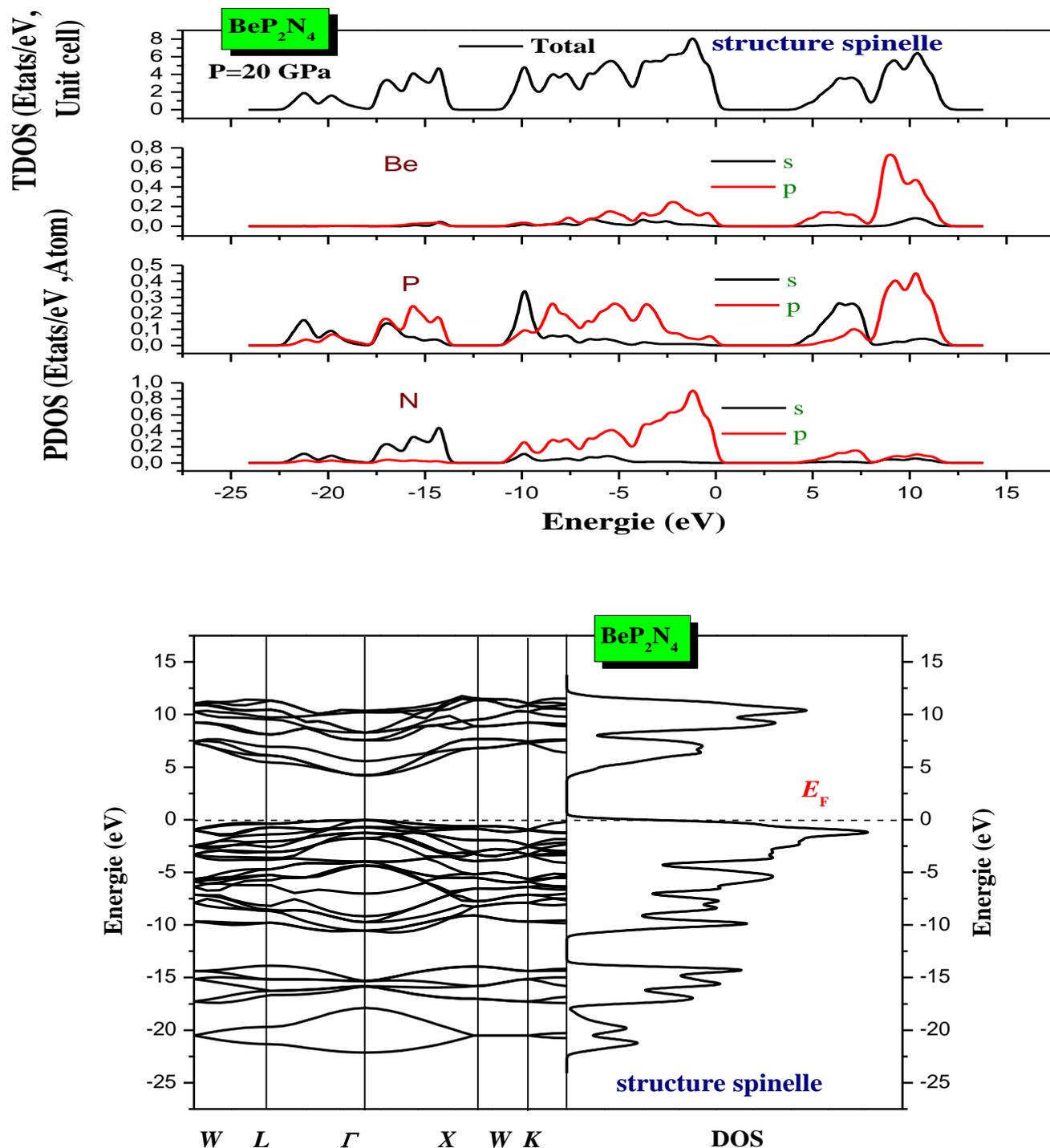


Figure IV.3.9 Densités d'états totales TDOS, partielles PDOS et structure de bandes du composé BeP_2N_4 des orbitales atomiques des atomes Be, P et N dans la phase spinelle à $P = 20$ GPa.

La **Figure IV.3.10** représente la densité de charge électronique du composé BeP_2N_4 dans sa phase spinelle à $P = 20$ GPa. La liaison entre les atomes P et N est de type plus covalent que ionique. Ce type de liaison covalente est confirmé aussi par [2] et qui l'explique par la conséquence de l'augmentation du nombre de liaisons P-N entre les atomes P et N sur les sites octaédriques. Et enfin ce genre de liaisons peut être responsable à la dureté du composé dans cette phase.

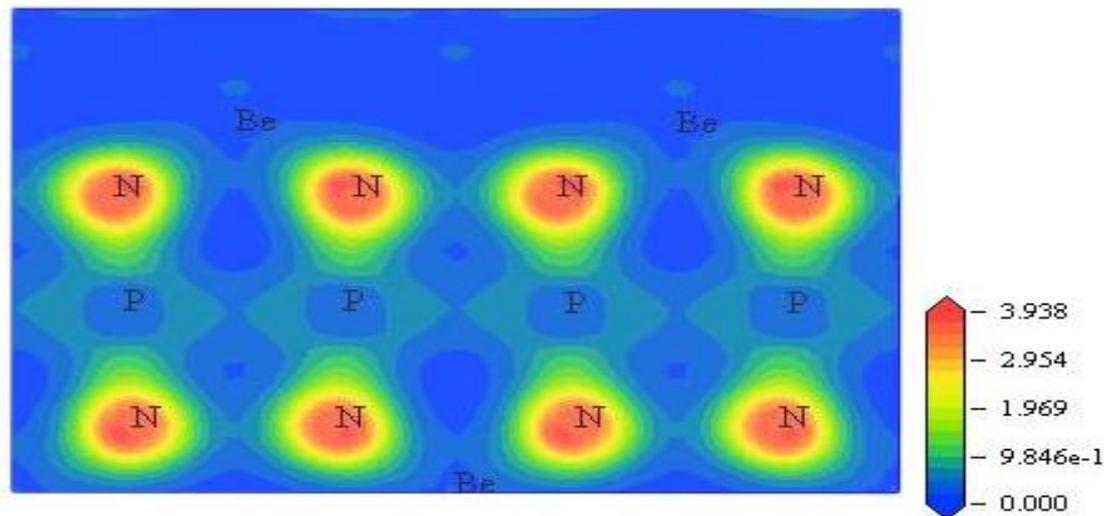


Figure IV.3.10 Densité de charge électronique du composé BeP_2N_4 dans sa phase spinelle à $P = 20$ GPa dans le plan (0 1 1).

B) Composé Si_3N_4

La **Figure IV.3.11** montre les résultats de nos calculs des densités d'états totales TDOS et partielles PDOS du composé Si_3N_4 des orbitales atomiques des atomes Si et N dans la phase spinelle à $P = 9$ GPa. La première bande de valence est située entre 0 eV et 11.2eV où on voit qu'elle est formée principalement par les états N-p et l'hybridation des états Si -p et Si-s.

La deuxième bande de valence localisée entre -20 eV et -13 eV est composée principalement des états N-s et une faible contribution des états s et p des atomes Si.

La bande de conduction du composé est constituée essentiellement par les orbitales s et p des atomes Si et une très faible contribution des orbitales s et p des atomes N.

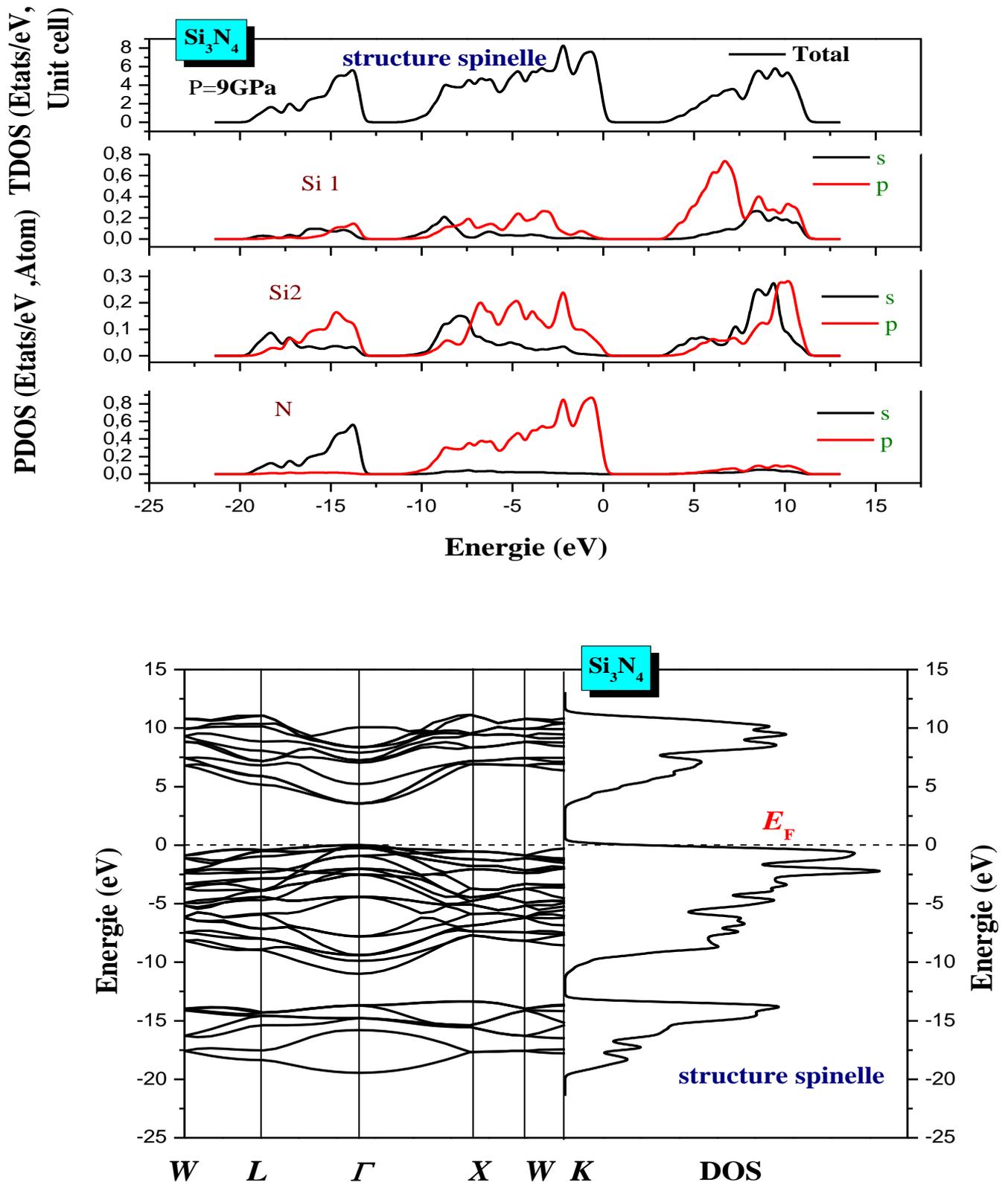


Figure IV.3.11 Densité d'états totales TDOS, partielles PDOS et structure de bandes du composé Si_3N_4 des orbitales atomiques des atomes Si et N dans la phase spinelle à $P = 9 \text{ GPa}$.

La **Figure IV.3.12** représente la densité de charge électronique du composé Si_3N_4 dans sa phase spinelle à $P = 9$ GPa. La liaison chimique entre les atomes Si et N est de caractère presque covalent que ionique ce qui rejoint les résultats déduits par [13-15] qui mentionnent un caractère covalent des liaisons Si-N entre les atomes Si et N distribués sur des sites octaédriques.

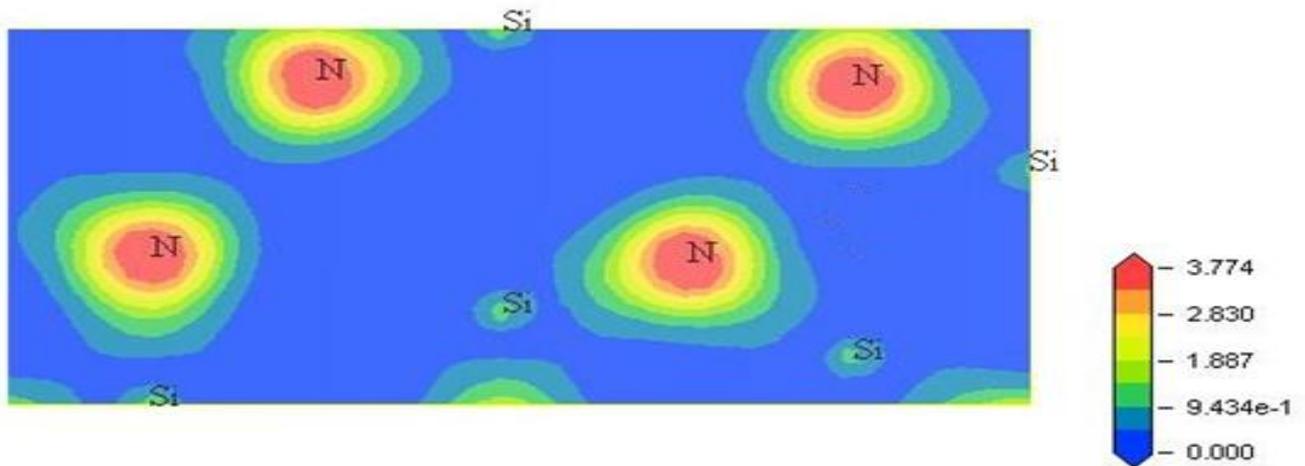


Figure IV.3.12 Densité de charge électronique du composé Si_3N_4 dans sa phase spinelle à $P = 9$ GPa dans le plan $(1\ 1\ 0)$.

IV.3.6 Effet de la pression sur la structure des bandes d'énergie (gaps énergétiques)

Pour voir l'effet de la pression sur la structure de bande électronique nous avons étudié la variation des gaps d'énergie en fonction de la pression des composés BeP_2N_4 et Si_3N_4 dans des gammes de pressions correspondantes aux phases de stabilités des deux structures.

Les résultats obtenus de la variation en fonction de la pression des gaps sont représentés par la **Figure IV.3.13 -a et b** pour le composé BeP_2N_4 et la **Figure IV.3.14-a et b** pour le composé Si_3N_4

A) Composé BeP_2N_4

D'après ces courbes représentées par la **Figure IV.3.13-a et b** illustrant les variations des différents gaps énergétiques, on constate que ces derniers montrent un comportement presque linéaire croissant avec la pression dans les deux phases phénakite ($0 < P < 16$ GPa) et spinelle ($20 < P < 40$ GPa) du composé considéré. On voit aussi que le long de la gamme de pression d'étude qu'il y a un changement de type du gap fondamental indirect $A - \Gamma$ ($A = \Gamma Z(\text{top})$) dans la phase phénakite vers un gap direct $\Gamma - \Gamma$ dans la phase spinelle .

Un fit linéaire de la forme : $E_g(P) = aP$ avec $a = \frac{\partial E_g}{\partial P}$

Où $E_g(P)$ et a représentent les gaps d'énergie et le coefficient de pression du premier ordre respectivement. Les résultats de ce fit sont dressés dans le **Tableau IV.3.1** pour les deux phases du composé BeP_2N_4 .

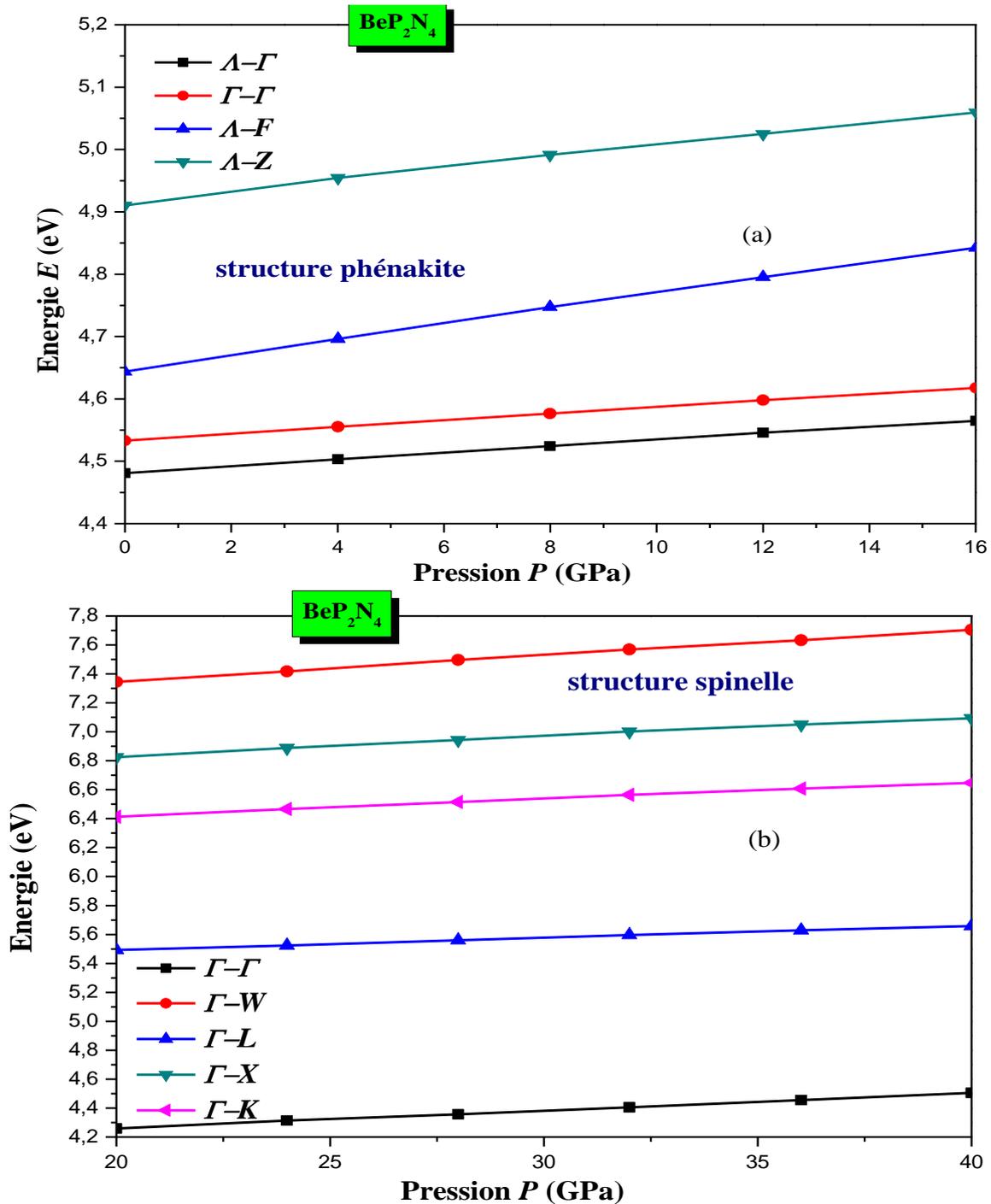


Figure IV.3.13 Variation des gaps d'énergie en fonction de la pression P du composé BeP_2N_4 dans ses deux phases : a) phénakite, b) spinelle.

Tableau IV.3.1 Gaps d'énergie direct et indirect (E_g en eV) et ($\partial E_g / \partial P$ in 10^{-3} eV/GPa) calculés pour le composé BeP_2N_4 dans la phase phénakite et spinelle.

Structure phénakite	Direction	$\Delta-\Gamma$	$\Delta-\Gamma-\Gamma$	$\Delta-F$	$\Delta-Z$	
E_g	Nos calculs (à 0 GPa)	4,48	4,62	4,64	4,91	
	Autres calculs		4.3 ^[1] GGA 3.9 ^[1] LDA 3.31 ^[2] 3.97 ^[2] *			
$\partial E_g / \partial P$	Nos calculs	5.25	6.7	12.4	9.22	
Structure Spinelle	Direction	$\Gamma-\Gamma$	$\Gamma-W$	$\Gamma-L$	$\Gamma-X$	$\Gamma-K$
E_g	Nos calculs (à 20 GPa)	4,26	7,35	5,49	6,82	6,41
	(0GPa)	3.96				
	Autres calculs à 0 GPa à 20 GPa	3.9 ^[1] 4.27 ^[12]				3.60 ^[2]
$\partial E_g / \partial P$	Nos calculs	12.16	18	8.36	13.49	11.81

- Utilisant la structure expérimentale

B) Composé Si_3N_4

La **Figure IV.3.14 a et b** présente la variation des différents gaps énergétiques en fonction de la pression du composé Si_3N_4 . De cette figure on peut remarquer que le comportement de ces gaps est presque monotone et linéaire en augmentant la pression dans les deux phases hexagonale ($0 < P < 6$ GPa) et spinelle ($9 < P < 30$ GPa). Un comportement semblable au composé BeP_2N_4 avec un changement de type du gap fondamental indirect $\Delta-\Gamma$ ($\Delta=\Gamma A(\text{top})$) dans la phase hexagonale vers un gap direct $\Gamma-\Gamma$ dans la phase spinelle le long de la gamme de pression d'étude.

Les valeurs des coefficients linéaires $\partial E_g / \partial P$ pour les deux phases du composé Si_3N_4 sont mentionnés dans le **Tableau IV.3.2**

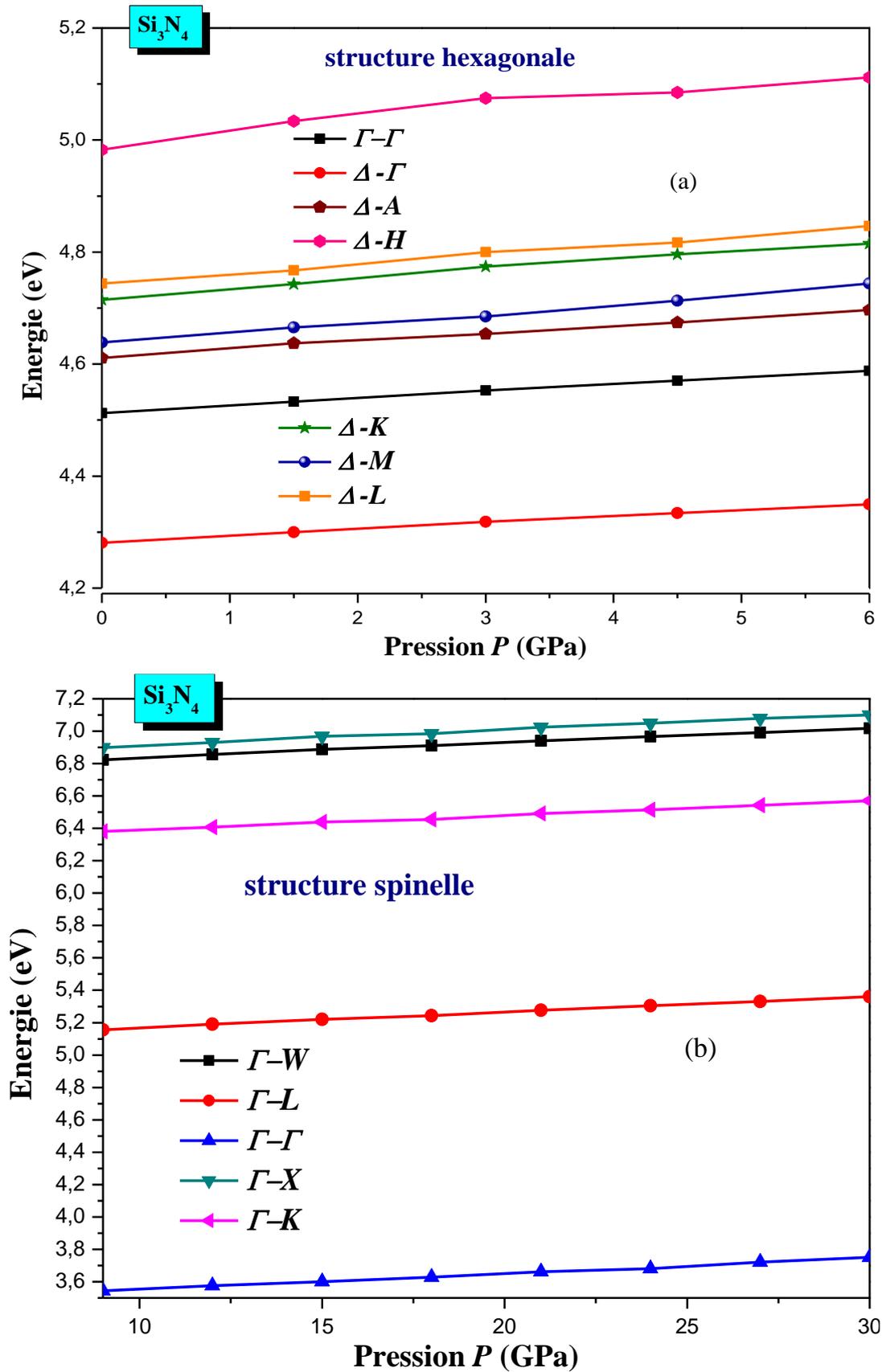


Figure IV.3.14 Variation des gaps d'énergie en fonction de la pression P du composé Si_3N_4 dans ses deux phases : a) hexagonale, b) spinelle.

Tableau IV.3.2 Gaps d'énergie direct et indirect (E_g en eV) et ($\partial E_g / \partial P$ in 10^{-3} eV/GPa) calculés pour le composé Si_3N_4 dans la phase hexagonale et phase spinelle.

structure hexagonale (β)	Direction	$\Delta-\Gamma$	$\Gamma-\Gamma$	$\Delta-A$	$\Delta-H$	$\Delta-K$	$\Delta-M$	$\Delta-L$	
E_g	Nos calculs (à 0 GPa)	4,28	4,51	4,62	4,98	4,69	4,62	4,73	
	Autres calculs théo	4.2 ^[4]							
		4.72 ^[5]							
		4.96 ^[7]							
4.15 ^[6]									
Exp	5.3 ^[10] 4.7-4.9 ^[9] 5.5-5.8 ^[9]								
$\partial E_g / \partial P$	Nos calculs.	11.43	12.57	12.35	20.11	20.71	20.27	19.53	
structure spinelle	Direction	$\Gamma-\Gamma$	$\Gamma-W$	$\Gamma-L$	$\Gamma-X$	$\Gamma-K$	$\Gamma-M$		
E_g	Nos calculs. (à 9 GPa)	3,54	6,82	5,16	6,90	6,38			
	(à 0 GPa)	3.45							
	Autres calculs théo	3.45 ^[13-15]						3.68 ^[17]	
		Exp	3.21 ^[16]						
$\partial E_g / \partial P$	Nos calculs.	9.67	9.12	9.63	9.7	9			

IV.3.7 Masses effectives

La masse effective des électrons et des trous est une quantité importante utilisée en physique des semi-conducteurs. Elle est liée à la mobilité des porteurs de charges sous l'effet d'un champ électrique. En général cette grandeur peut se présenter sous forme tensorielle.

Un électron dans la bande de conduction est caractérisé par une fonction d'onde qui est une somme de Bloch d'orbitales anti-liantes. En termes corpusculaires, c'est une particule dans un potentiel cristallin. On représente cette particule quasi-libre de charge $-e$ et de masse m_e , par

une quasi-particule libre de charge $-e$ et de masse m_e^* qu'on appelle *masse effective* de l'électron [18]. Le calcul de la masse effective se fait soit au minimum de la bande de conduction ou au maximum de la bande de valence respectivement pour les électrons et les trous, au voisinage d'un point de symétrie en utilisant la relation parabolique scalaire $E(k)$ [19]:

$$1/m_e^* = (2\pi/\hbar)^2 \partial^2 E / \partial k^2$$

où E et k sont respectivement l'énergie de l'électron et le vecteur d'onde dans un potentiel périodique.

Par le fit parabolique de l'énergie au voisinage du maximum de la bande de valence et au minimum de la bande de conduction évaluées suivant différentes directions dans la zone de Brillouin centrées en un point k de haute symétrie nous donne les valeurs des masses effectives des trous et des électrons respectivement des composés BeP_2N_4 et Si_3N_4 .

Les résultats de calcul de ces différentes masses effectives des électrons m_e^* et celles des trous m_h^* des composés BeP_2N_4 et Si_3N_4 dans leurs différentes phases sont récapitulées dans les **Tableaux**

IV.3.3 et **IV.3.4** respectivement.

Tableau IV.3.3 Masses effectives des électrons m_e^* au minimum de la bande de conduction et masses effectives des trous m_h^* au maximum de la bande de valence du composé BeP_2N_4 .

Structure phénakite	$m_e^*/m_e (\Gamma \rightarrow F)$	$m_e^*/m_e (\Gamma \rightarrow Z)$	$m_h^*/m_e ((\Gamma - Z) \rightarrow \Gamma)$	$m_h^*/m_e ((\Gamma - Z) \rightarrow Z)$
0 GPa	1.86	1.24	2.8	1.342
Structure spinelles	$m_e^*/m_e (\Gamma \rightarrow L)$	$m_e^*/m_e (\Gamma \rightarrow X)$	$m_h^*/m_e (\Gamma \rightarrow L)$	$m_h^*/m_e (\Gamma \rightarrow X)$
20 GPa	0.4830 0.60 ^[2]	0.6039	4.287	1.15

Tableau IV.3.4 Masses effectives des électrons m_e^* au minimum de la bande de conduction et masses effectives des trous m_h^* au maximum de la bande de valence du composé Si_3N_4 .

Structure hexagonale (β)	$m_e^*/m_e (\Gamma \rightarrow A)$	$m_h^*/m_e ((\Gamma - A) \rightarrow \Gamma)$	$m_h^*/m_e ((\Gamma - A) \rightarrow A)$	
0 GPa	0.226	1.8188	1.3456	
	0.63 ^[5]	3.7 ^[5]		
	0.47	2.9		
	0.27	2.5		
	0.19	3.0		
Structure spinelles	$m_e^*/m_e (\Gamma \rightarrow L)$	$m_e^*/m_e (\Gamma \rightarrow X)$	$m_h^*/m_e (\Gamma \rightarrow L)$	$m_h^*/m_e (\Gamma \rightarrow X)$
9 GPa	0.5116 0.51 ^[13, 14]	0.57	3.317 Large ^[13]	0.9815

Conclusion

- i) L'analyse de la structure de bande indique que les deux composés BeP_2N_4 et Si_3N_4 à pression nulle, se comportent comme des semi-conducteurs à large gap fondamental (isolants). Ces composés ont des gaps indirects ($\Delta - \Gamma$) de 4.48 et ($\Delta - \Gamma$) de 4.28 eV, respectivement pour les composés BeP_2N_4 et Si_3N_4 .
- ii) L'étude de TDOS et PDOS rapporte que le haut des bandes de valence du composé BeP_2N_4 à $P = 0$ GPa constituée principalement par les états Be -p , N-p et une contribution de P-p plus faible. La bande de conduction du composé est due à la contribution des orbitales p en majorité des atomes Be et P. Pour le composé Si_3N_4 , la première bande de valence est dominé les états N-2p et une hybridation des états Si -p et Si -s, le bas de la bande de conduction est formé par les orbitales p des atomes Si et une très faible contribution des orbitales s et p des atomes N.
- iii) Le caractère de liaison est ionique pour les deux composés à $P = 0$ GPa. Le type de liaisons devient presque covalent dans la phase spinelle de ces deux composés traduisant en quelques sortes la dureté caractéristique des deux composés en phase spinelle.
- iv) Les différents gaps énergétiques des deux composés dans leurs différentes phases exhibent en fonction de la pression un comportement presque linéaire croissant.
- v) Les masses effectives des électrons et des trous sont estimées au voisinage du point Γ selon différentes directions dans la zone de Brillouin à partir de l'approximation parabolique pour les deux composés étudiés. On remarque que la mobilité des trous en général est plus faible que celle des électrons.

Références

- [1] Ding .Y.C, Xiao. B, *Electronic Structure, Mechanical Properties and Intrinsic Hardness of a New Superhard Material BeP₂N₄*, Acta Phys. -Chim. Sin. **27**,7. 1621 (2011).
- [2] W. Y. Ching, Sitram Aryal, Paul Rulis, and Wolfgang Schnick, *Electronic structure and physical properties of the spinel-type phase of BeP₂N₄ from all-electron density functional calculations* Phys. Rev.. B **83**, 155109 (2011).
- [3] F. J. Pucher, S. R. Römer, F.W. Karau, and W. Schnick, *Phenakite-Type BeP₂N₄—A Possible Precursor for a New Hard Spinel-Type* Chem Material Eur. J. J. **16**, 7208 (2010).
- [4] Amy Y. Liu and Marvin L. Cohen, *Structural properties and electronic structure of low-compressibility materials: β -Si₃N₄ and hypothetical β -C₃N₄*, Phys. Rev.**B 41**, 10 727(1990).
- [5] Shang- Yuan Ren* and W. Y. Ching *Electronic structures of β - and α -silicon nitride*, Phys. Rev.**B 23**, 5454 (1981).
- [6] Cem Sevik and Ceyhun Bulutay, *Theoretical study of the insulating oxides and nitrides: SiO₂, GeO₂, Al₂O₃, Si₃N₄, and Ge₃N₄*, J Mater Sci (2007) **42**:6555–6565.
- [7] Yong-Nian Xu and W. Y. Ching, *Electronic structure and optical properties of α and β phases of silicon nitride, silicon oxynitride, and with comparison to silicon dioxide* Phys. Rev. **B 51**, 17 379 (1995).
- [8] M. L. Cohen, *Pseudopotentials and Total Energy Calculations*, Phys. Scr. **T1**, 5 (1982).
- [9] Carson R D and Schnatterly S E, *Valence-band electronic structure of silicon nitride studied with the use of soft-x-ray emission*, Phys. Rev. **B 33** 2432 (1986).
- [10] A. Iqbal, W. B. Jackson, C. C. Tsai, J. W. Allen, and C. W. Bates Jr, *Electronic structure of silicon nitride and amorphous silicon/silicon nitride band offsets by electron spectroscopy* J. Appl. Phys. 61 2947(1987).
- [11] Yong-Nian Xu and W. Y. Ching, *Comparison of charge density distribution and electronic bonding in α -SiO₂ and β -Si₃N₄*, Physica **B 150** (1988) 32-36
- [12] DING.Y.C, LIU.H.J, JIANG.M.H, CHEN.M, CHEN.Y.M, *First-principles investigations on structural transformation and electronic properties of BeP₂N₄ under high pressure*, CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS **Vol.26**, N°6, Dec. (2012).
- [13] Mo S. D., Ouyang L., Ching W. Y., Tanaka I., Koyama Y. and Riedel R., *Interesting Physical Properties of the New Spinel Phase of Si₃N₄ and C₃N₄*, Phys. Rev.Lett., **83** (1999) 5046.
- [14] W. Y. Ching, Shang-DI MO, and Lizhi Ouyang, *Electronic and optical properties of the cubic spinel phase of c -Si₃N₄, c -Ge₃N₄, c -SiGe₂N₄, and c -GeSi₂N₄*, Phys. Rev. **B 63** 245110 (2001).

- [15] W. Y. Ching and Shang-Di Mo , *Prediction of spinel structure and properties of single and double nitrides*, Phys. Rev. **B** 63, 064102 (2001).
- [16] H Wang, Y Chen, Y Kaneta1 and S Iwata, *First-principles investigation of the structural, electronic and optical properties of olivine-Si₃N₄ and olivine-Ge₃N₄* ,J. Phys.: Condens. Matter **18** (2006) 10663–10676.
- [17] D.Bagayoko, G.L. Zhao, *predicted electronic properties of Si₃N₄*, Physica C 364-365 (2001) 261-264.
- [18] H. Mathieu, « *Physique des semiconducteurs et composants électroniques* » édition Dunod, Paris (2009).
- [19] Charles Kittel (trad. Nathalie Bardou, Évelyne Kolb), *Physique de l'état solide*, Dunod, (1998).

Chapitre IV.4
Propriétés optiques

IV.4.1 Introduction

En physique de l'état solide, Il est très important d'avoir des informations à partir de l'interaction de la lumière avec la matière via plusieurs propriétés optiques comme l'extinction (absorption), la réfraction, la réflexion ... qui sont caractérisées par différents indices optiques tel que le coefficient d'extinction k , de réfraction n et de réflexion R ... déduits d'une certaine constante ε appelée constante diélectrique. La connaissance des propriétés optiques des solides peut nous renseigner sur quelques propriétés électroniques caractéristiques tel que la structure de bandes électroniques, niveaux d'impuretés, excitons, défauts localisés..... [1]

Dans cette partie, nous allons étudier les propriétés optiques des composés BeP_2N_4 et Si_3N_4 dans leurs différentes phases structurales précisées précédemment.

IV.4.2 Fonction diélectrique

La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est le rapport de la permittivité d'une substance à la permittivité du vide. Cette grandeur traduit les propriétés électriques envers un champ électrique extérieur appliqué sur un matériau donné. Cette fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est définie comme étant la somme de deux fonctions diélectriques partielles réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ tel que : $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega)$ [1], avec ω est la fréquence du rayonnement (lumière) exciteur extérieur.

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ caractérise les transitions entre états énergétiques électroniques occupés et états vides des différents niveaux énergétiques donnée par [2] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int |\langle i | M | j \rangle|^2 f_i (1 - f_j) \delta(E_f - E_i - \omega) d^3k \quad (IV.4.1)$$

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ est obtenue à partir de $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant la relation de Kramers-Koning [3] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{(\omega'^2 - \omega^2)} \quad (IV.4.2)$$

Où P est la principale valeur de l'intégrale ($P = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega-\alpha} \frac{\varepsilon(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_{\omega+\alpha}^{+\infty} \frac{\varepsilon(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'$) [4],

M définit la matrice du moment dipolaire, i et j sont les états initiaux et finaux respectivement, f_i est la fonction de distribution de Fermi du $i^{\text{ème}}$ état et E_i est l'énergie de l'électron du $i^{\text{ème}}$ état énergétique [4].

A) Composé BeP_2N_4

Le spectre de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ du composé BeP_2N_4 dans sa phase phénakite à $P = 0$ GPa et spinelle à $P = 20$ GPa pour une gamme d'énergie allant de 0 à 38 eV est illustré par la **Figure IV.4.1 a et b**.

Puisque les structures phénakite(spinnelle) sont caractérisées par la symétrie trigonale rhomboédrique(cubique) ($a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma$), les fonctions $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ se réduisent à une seule composante non-nulle du tenseur diélectrique ε ($\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = \varepsilon$).

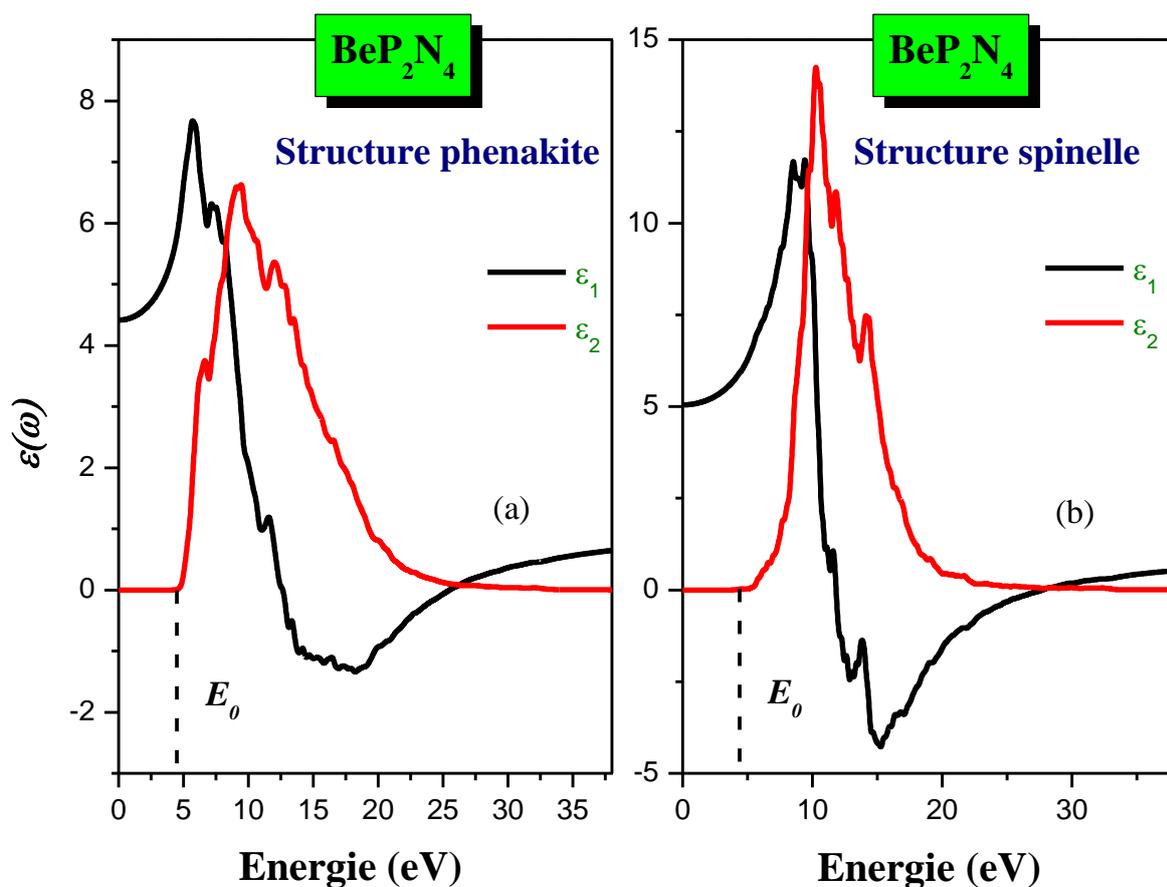


Figure IV.4.1 Partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ du composé BeP_2N_4 : a) structure phénakite, b) structure spinelle.

Les valeurs de $\varepsilon_1(0)$ (constante diélectrique statique) obtenues par nos calculs sont de 4.4 (5.1) respectivement pour la structure phénakite(spinnelle). Ces résultats sont presque en bon accord à celles déterminées par W. Y. Ching et al de 5.02 (5.3)[5].

Le spectre de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique est représentée dans la **Figure IV.4.1** a et b. De ce spectre on constate que le seuil (ou gap) optique E_0 est estimé à

4.18 eV (3.84 eV) respectivement pour la structure phénakite (spinelles). Ces valeurs se comparent bien avec les gaps électroniques calculés précédemment (propriétés électroniques) qui sont de l'ordre 4.18 eV (4.25 eV).

Le spectre de $\varepsilon_2(\omega)$ pour la structure phénakite du composé BeP_2N_4 exhibe quatre structures de pics principaux situés à 6.44, 9.43, 12 et 13.47 eV. Cette série de structures est située dans la gamme d'énergie inférieure à 20 eV.

La première structure est produite essentiellement de la transition des électrons des états p des atomes N vers les états p des atomes P et Be.

La deuxième structure est produite principalement de la transition des électrons des états p des atomes N et Be vers les états p des atomes P et des états p des atomes N vers les états p des atomes Be.

La troisième structure est due à la contribution importante de la transition des électrons des états s des atomes Be et des états p des atomes N vers les états p des atomes P et Be

La quatrième structure est le résultat de la transition des électrons des états p des atomes P et N vers les états p des atomes Be. Et des états p des atomes N vers les états p des atomes P.

Pour la structure spinelle, trois structures principales centrées aux énergies 10, 12 et 14 eV.

La première structure à 10 eV est produite essentiellement de la transition des électrons des états p des atomes N vers les états p des atomes Be et les états s et p des atomes P.

La deuxième structure à 12 eV est due principalement à la contribution de la transition des électrons des états p des atomes N et P vers les états s des atomes P.

La troisième structure à 14 eV est obtenue notamment de la transition des électrons des états s des atomes P vers les états p des atomes Be et des états p des atomes N vers les états s des atomes P.

Il est à noter que pour une structure de pics, peut correspondre à plusieurs transitions interbandes directes ou indirectes dans la structure bande énergétiques. [6]

B) Composé Si_3N_4

La **Figure IV.4.2** a , b, et c. illustre la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé Si_3N_4 dans sa phase hexagonale ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) à $P = 0$ GPa et phase spinelle à $P = 9$ GPa sur une gamme d'énergie de 0 à 35 eV. Les spectres des fonctions diélectriques présentent une anisotropie axiale entre les deux polarisations (xx , zz). les fonctions $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ se réduisent à deux composantes non-nulles du tenseur diélectrique ε ($\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} \neq \varepsilon_{zz}$). Les valeurs de $\varepsilon_1(0)$ de la fonction diélectrique pour la structure hexagonale

sont estimées à 4.15 et 4.23 selon les directions de polarisation (x et z) respectivement. Pour la structure spinelle $\varepsilon_1(0)$ est de l'ordre de 4.98eV. Nos valeurs sont légèrement supérieures à celles obtenues par Yong-Nian et al [7] pour la structure hexagonale qui sont estimées à 3.90, 4.01 et 3.67 correspondantes à ($\varepsilon_1(0)$ moyenne, $\varepsilon_1(0)\parallel(\text{axe } c : zz)$ et $\varepsilon_1(0)\perp(\text{axe } a : xx)$), et aussi celle de la structure spinelle obtenue par Shang-Di Mo et al évaluée à 4.70 [8] et 4 par CHEN DONG [9] calculée théoriquement à 30GPa.

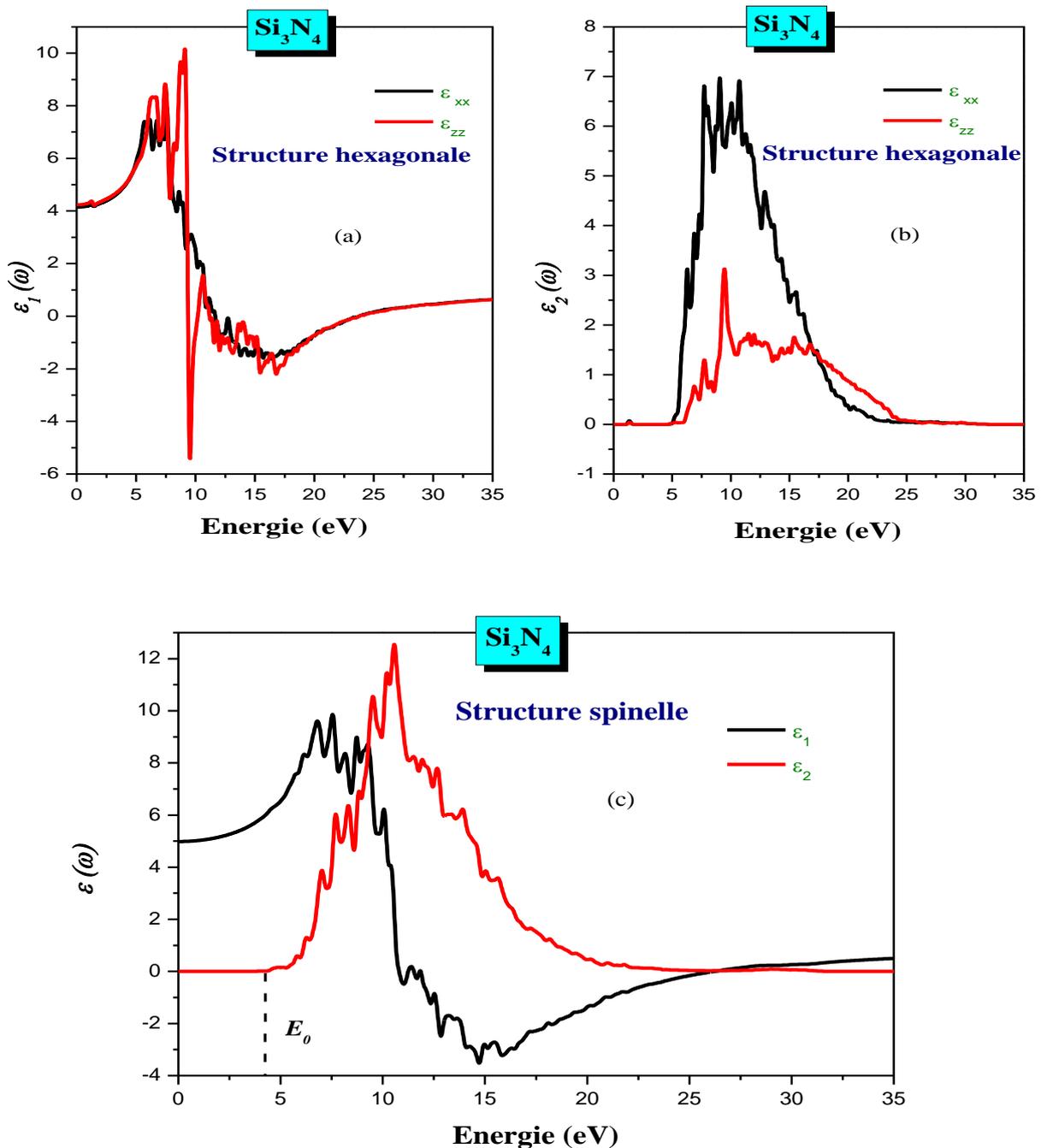


Figure IV.4.2 Partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ du composé Si_3N_4 : a) et b) structure hexagonale, c) structure spinelle.

Les valeurs calculées des seuils des transitions optiques $E_{0\ xx}$, $E_{0\ zz}$ entre la dernière bande de valence et première bande de conduction, obtenus à partir du spectre imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ sont estimées à 4.41 eV et 4.18eV selon les directions x et z respectivement pour la structure hexagonale. Pour la même grandeur E_0 des valeurs disponibles dans la littérature qui sont de l'ordre de 5.4-5.8 eV [7] calculés théoriquement et autres mesurées expérimentalement de 4.4 eV [10] et 5.5 eV [11], 5.1 eV[12],4.55,5.2,5.3 [13]. Un gap optique E_0 estimé à 3.32eV pour la structure spinelle qui est inférieur à celui obtenu expérimentalement par S Leitch et al[14] mesuré à 4.30 ± 0.25 eV.

Pour la structure hexagonale, plusieurs pics (structures) qui apparaissent dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ dans la gamme 0 à 35 eV. On constate qu'il y a différentes structures de pics centrés par des pics principaux situés approximativement aux énergies suivantes : la première structure à 6.5 eV, la deuxième est à 9.5 eV et la troisième à 13 eV.

La première structure est produite essentiellement de la transition des électrons des états p des atomes N vers les états p en majorité et s en minorité des atomes Si.

La deuxième structure est principalement due à la contribution de la transition des électrons des états p des atomes Si vers les états s des atomes Si. des états p des atomes N vers les états p en des atomes Si.

La dernière structure provient essentiellement d'une transition hybride des électrons des états s des atomes Si et p des atomes N vers les états p des atomes Si.

Pour la structure spinelle, quatre structures de pics qui apparaissent dans le spectre de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$, situées approximativement à :8, 10, 12, 14 eV.

La première structure à 8 eV est due essentiellement de la transition des électrons des états p des atomes N vers les états p en majorité des atomes Si.

La deuxième structure à 10 eV est formée principalement par la contribution de la transition des électrons des états p des atomes Si vers les états s des atomes Si. Et des états p des atomes N vers les états p et s des atomes Si.

La troisième structure à 12 eV est formée notamment par la transition des électrons des états p des atomes N et les états s de Si vers les états p des atomes Si.

La dernière structure située au voisinage de 14 eV est constituée par la transition des électrons des états s des atomes N vers les états p des atomes Si.

IV.4.3 Indice de réfraction et coefficient d'extinction

L'indice de réfraction $n(\omega)$ d'un milieu donné traduit le pouvoir de ce milieu, de dévier la direction ainsi que la vitesse de propagation d'une onde électromagnétique de fréquence (ω) dans ce milieu donné par rapport au vide. Comme il est connu que lors de sa propagation dans un milieu donné, toute onde subit des pertes d'énergie (absorption, extinction) caractérisées par un coefficient $k(\omega)$ appelé coefficient d'extinction.

Ces deux grandeurs en fonction de la fréquence ω sont données [2] par les expressions suivantes :

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (IV.4.3)$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (IV.4.4)$$

A) Composé BeP₂N₄

L'indice de réfractons $n(\omega)$ et les coefficients d'extinction $k(\omega)$ obtenus pour le composé BeP₂N₄ à $P = 0$ GPa pour la phase phénakite et à 20 GPa pour la phase spinelle sont illustrées dans la **Figure IV.4.3 a et b**.

D'après cette figure, on constate une faible variation de l'indice de réfraction dans le domaine visible avec des pics localisés à environ 5.79 eV (9.48 eV) pour la phase phénakite (spinelle) respectivement, puis une diminution subite par l'indice $n(\omega)$ dans la gamme de l'ultraviolet.

Le coefficient d'extinction $k(\omega)$ qui décrit l'absorption du matériau, présente un seuil d'absorption environ 4.18 eV (3.85eV) pour les deux phases respectivement phénakite et spinelle.

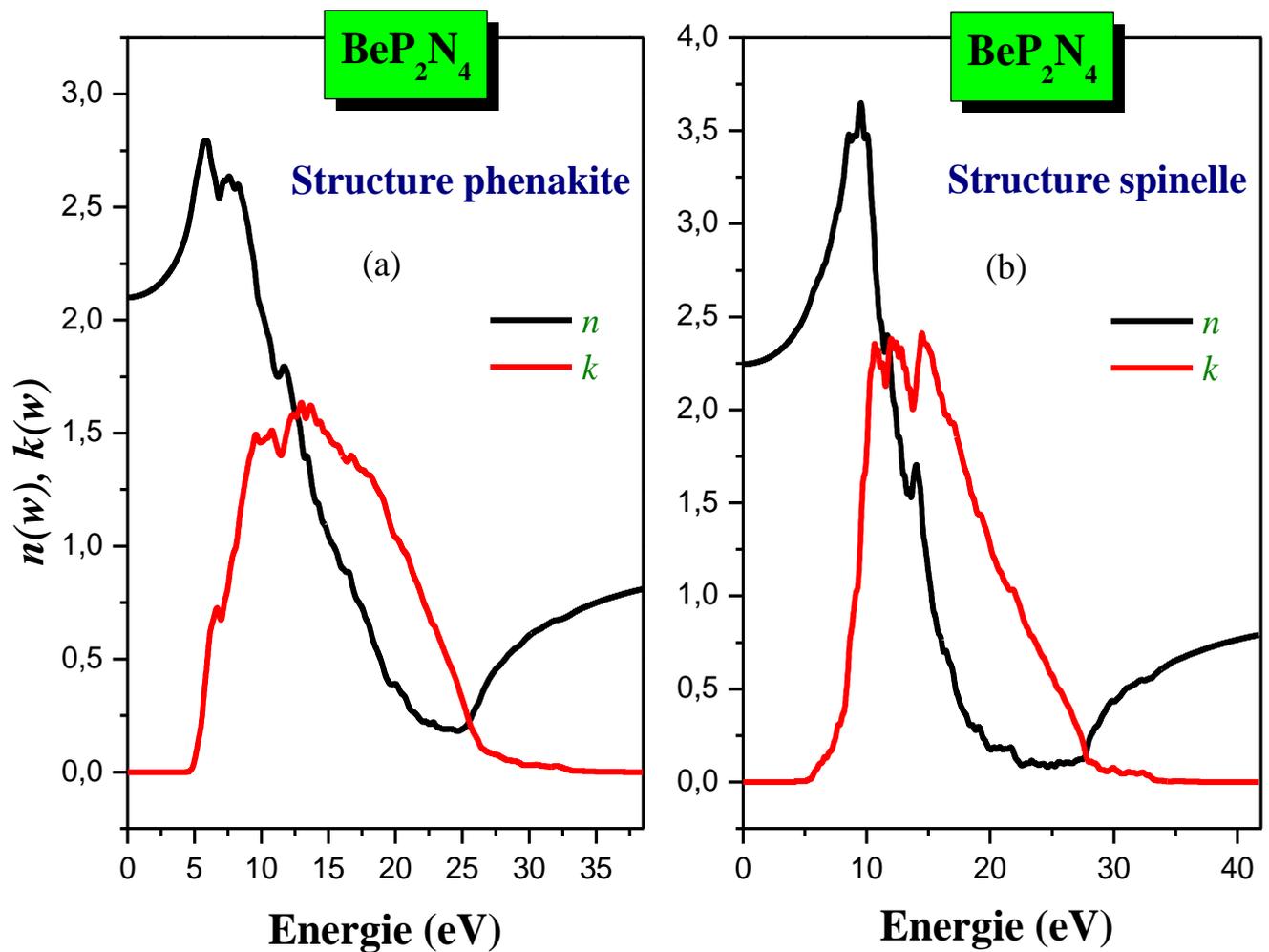


Figure IV.4.3 Indice de réfraction $n(\omega)$ et coefficient d'extinction $k(\omega)$ du composé BeP_2N_4 :
a) phase phénakite, b) phase spinelle.

B) Composé Si_3N_4

La **Figure IV.4.4** a, b et c illustre la variation des composantes de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ obtenus pour le composé Si_3N_4 à $P = 0$ GPa pour la phase hexagonale selon la polarisation xx et zz et à $P = 9$ GPa pour la phase spinelle.

D'après cette figure on remarque que l'indice de réfraction de ce composé présente un maximum variant entre 2 et 3.65 selon la direction axiale pour la structure hexagonale et 3.24 pour la structure spinelle valeur comparable à celle de [9] avec un maximum de 2.8 obtenue à 30GPa. Le spectre $n(\omega)$ présente des pics principaux localisés dans le domaine ultraviolet au voisinage de 9eV (8.5eV) respectivement pour les structures hexagonale (spinelle). Ce spectre diminue avec l'augmentation d'énergie des photons. Le coefficient d'extinction $k(\omega)$ présente un

seuil optique E_0 estimé à 4.41 eV et 4.179 eV (3.32 eV) selon les polarisations xx et zz pour la structure hexagonale (spinelles) respectivement du composé Si_3N_4

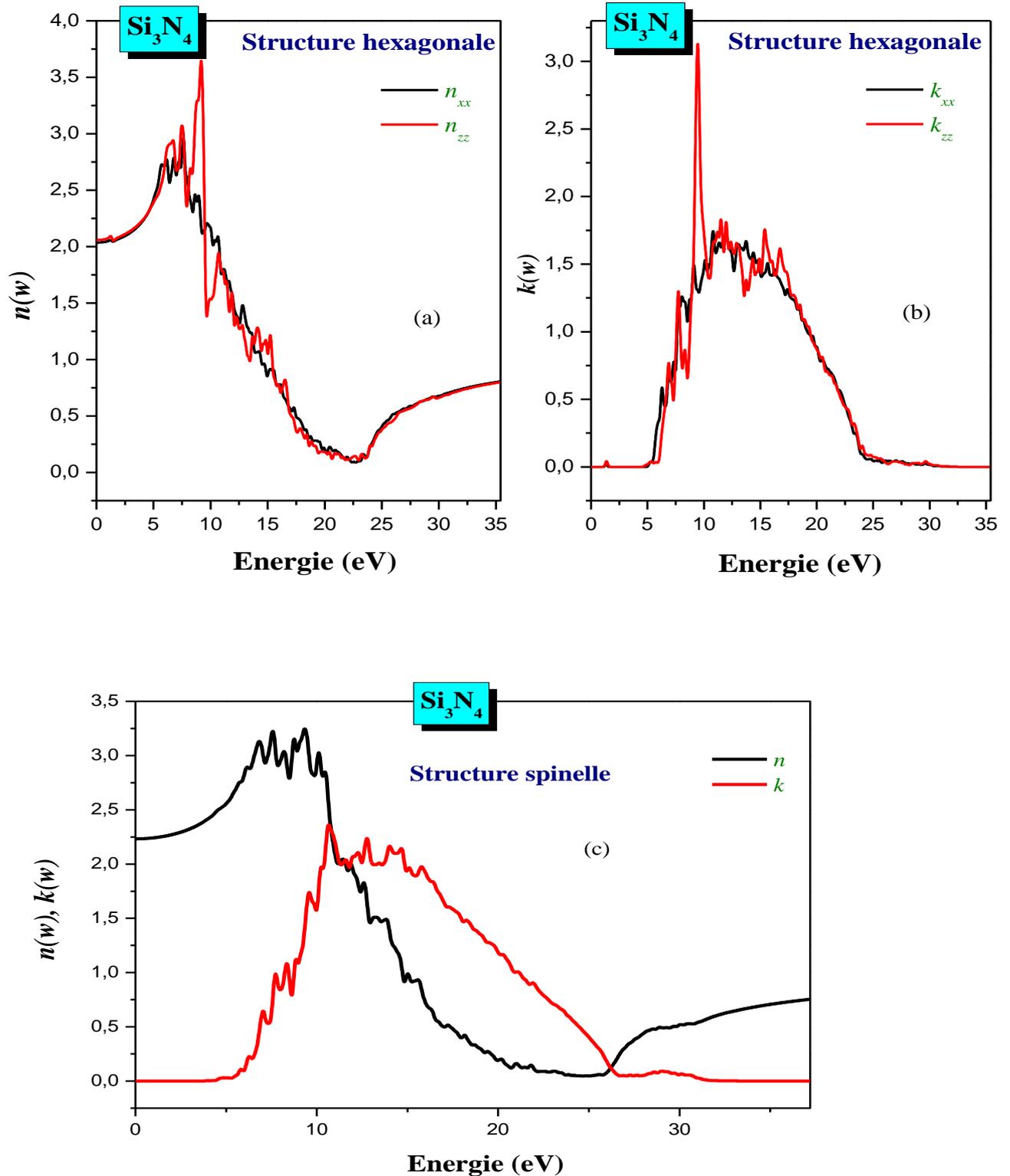


Figure IV.4.4 Indice de réfractions $n(\omega)$ et coefficient d'extinction $k(\omega)$ du composé Si_3N_4 :
(a), (b) structure hexagonale, (c) structure spinelle.

Des valeurs des constantes diélectriques statiques $\varepsilon(0)$ et $n(0)$ sont reportées dans le tableau récapitulatif **Tableau IV.4.1**

Tableau IV.4.1 constantes diélectriques statiques $\varepsilon(0)$ et $n(0)$

	$\varepsilon(0)$		$n(0)$	
	BeP₂N₄	<i>Structure phénakite</i>	<i>Structure spinelle</i>	<i>Structure phénakite</i>
	4.4	5.1	2.1	2.25
	5.02 ^[5]	5.3 ^[5]		
Si₃N₄	<i>Structure hexagonale</i>		<i>Structure spinelle</i>	
	$\varepsilon_{(xx)}$	$\varepsilon_{(zz)}$	$n_{(xx)}$	$n_{(zz)}$
	4.15	4.23	2.04	2.06
	4.01 ^[7]	3.67 ^[7]	4.98	2.23
			4.70 ^[8]	2 ^[9]
			4 ^[9]	
			$n_{(moy)}$	
			2.05	
			1.97 ^[7]	
			2.0 ^[18]	
			1.99 ^[19]	
			2.1 ^[20]	
			2.04 ^[21]	

IV.4.4 Fonction de perte d'énergie et réflectivité

La réflectivité $R(\omega)$ ainsi que la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ sont des fonctions optiques importantes calculées à partir des indices de réfraction $n(\omega)$ et d'extinction $k(\omega)$ ou les constantes diélectriques ε_1 et ε_2 [15, 1] :

$$R(\omega) = \frac{[(1 - n)^2 + k^2]}{[(1 + n)^2 + k^2]} \quad (IV.4.5)$$

$$L(\omega) = -\text{Im} \left(\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (IV.4.6)$$

A) Composé BeP₂N₄

Dans la **Figure IV.4.5** a, b, c et d, on reporte les spectres de perte d'énergie électronique $L(\omega)$ de la phase phénakite et (spinelle) du composé BeP₂N₄ ainsi que les spectres de réflectivité $R(\omega)$, de cela on constate que le spectre de la variation de la fonction de perte $L(\omega)$ du composé BeP₂N₄ exhibe un pic situé à 25,59 eV (27.75 eV) respectivement

pour la structure phénakite (spinelle) qui correspond à la fréquence plasma ω_p [16]. A cette fréquence la réflectivité $R(\omega)$ subit une brusque réduction d'intensité. La fonction de la réflectivité $R(\omega)$ atteint un maximum de 57% (82%) pour la structure phénakite (spinelle) respectivement, dans l'intervalle énergétique entre 20 et 27 eV. Ce large intervalle énergétique de $R(\omega)$ recouvre la totalité de la gamme ultraviolette (UV). Pour $\omega = 0$, la réflectivité $R(0)$ atteint 12.6 % (14.7%).

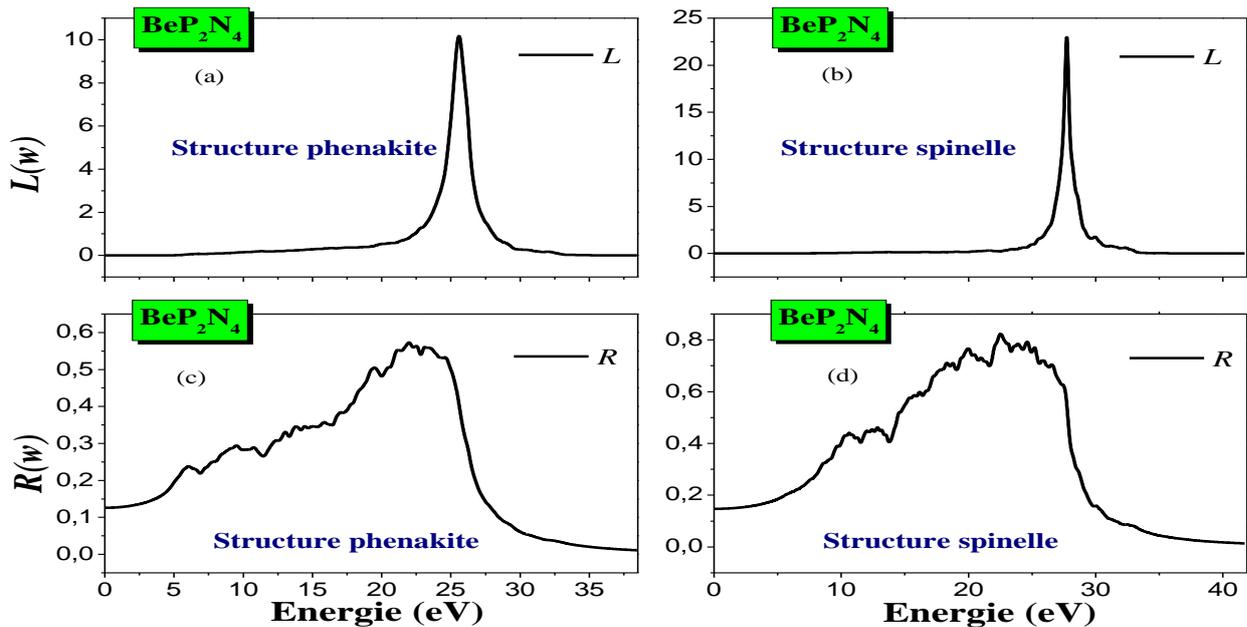


Figure IV.4.5 Fonction de perte d'énergie électronique $L(\omega)$ et réflectivité $R(\omega)$ du composé BeP_2N_4 : a), c) phase phénakite , b), d) phase spinelle.

B) Composé Si_3N_4

Les spectres de $L(\omega)$ et $R(\omega)$ du composé Si_3N_4 sont reportés dans la **Figure IV.4.6** a, b, c, et d. Le maximum de la fonction $L(\omega)$ est positionné approximativement à 23.77 eV (26.2 eV) dans sa structure hexagonale (spinelle) qui s'accorde bien avec les travaux de Shu Xia Tao et al [17] avec un maximum pour la structure hexagonale localisé au voisinage de 24 eV (déduite du graphe) ainsi que ceux de Chen DONG et al [9] pour la structure spinelle avec un pic situé à 22 eV. La valeur maximale de $L(\omega)$ s'explique par une diminution brutale de l'intensité optimale du spectre $R(\omega)$. Le spectre de $R(\omega)$ recouvre presque la totalité de la gamme énergétique d'ultraviolet.

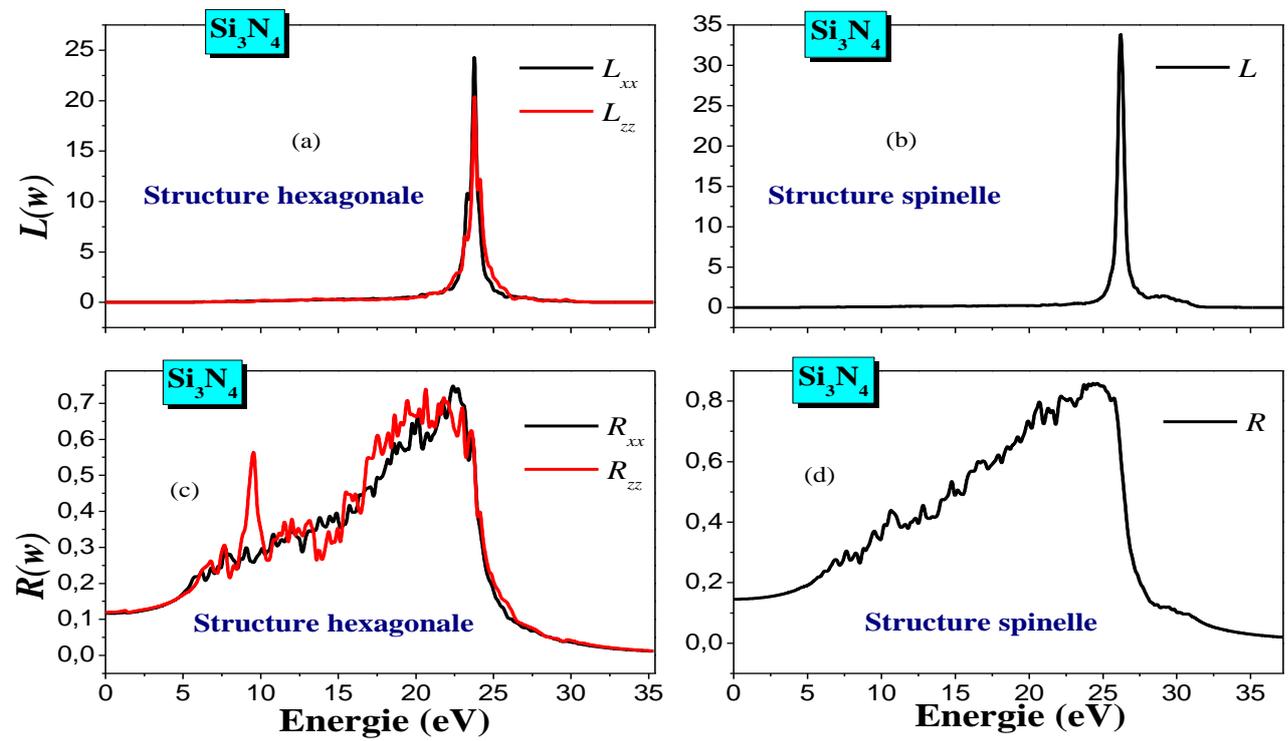


Figure IV.4.6 Fonction de perte d'énergie d'électrons $L(\omega)$ et réflectivité $R(\omega)$ du composé Si_3N_4 : a), c) phase hexagonale, b), d) phase spinelle.

Conclusion

Dans cette partie on a étudié les propriétés optiques en analysant les différents spectres des différentes grandeurs optiques calculées, telles que : la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, la réflectivité et la fonction de perte d'énergie des composés BeP_2N_4 et Si_3N_4 dans leurs phases stables et à haute pression. On résume les points conclus de notre investigation par les remarques suivantes :

- i) Gaps optiques comparables aux valeurs des gaps fondamentaux et s'accordent bien avec les résultats disponibles dans la littérature des deux composés étudiés.
- ii) Une anisotropie remarquable dans les spectres optiques des matériaux étudiés.
- iii) Les différentes transitions optiques principales obtenues à partir des spectres de la partie imaginaire de la fonction diélectrique sont interprétées par les courbes de PDOS des deux composés BeP_2N_4 et Si_3N_4 .
- iv) Une absorption importante des deux composés étudiés entre 15 eV et 20 eV.
- v) Le spectre de la variation de la fonction de perte $L(\omega)$ des composés BeP_2N_4 et Si_3N_4 dans leurs différentes phases structurales présente un pic maximal correspondant à la fréquence plasma ω_p . Cette dernière coïncide avec la fréquence de chute brutale de l'intensité de la fonction de la réflectivité $R(\omega)$.

Références

- [1] . F.Wooten, *Optical Properties of Solid*, Academic, New York, (1972).
- [2] C M I Okoye, *Theoretical study of the electronic structure, chemical bonding and optical properties of KNbO₃ in the paraelectric cubic phase*, J. Phys.: Condens. Matter **15** 5945.(2003)
- [3] M. S. Dresselhaus, *Optical Properties of Solids, Solid State Physics, Part II*,; MIT Solid State Physics Course. (2001).
- [4] Qi-Jun Liu , Zheng-TangLiu, Ji-ChaoChen, Li-PingFeng, HaoTian, *First- rinciple sstudy of structural ,mechanical, electronic and optical properties of 3R-and 2H-CuGaO₂*. Physica **B 406**, 3377–3382 (2011).
- [5] W. Y. Ching, Sitram Aryal, Paul Rulis, and Wolfgang Schnick, *Electronic structure and physical properties of the spinel-type phase of BeP₂N₄ from all-electron density functional calculations* Phys. Rev.. B **83**, 155109 (2011).
- [6] M.Q. Cai, Z. Yin, M.S. Zhang, *First-principles study of optical properties of barium titanate*, Appl. Phys. Lett. **83**, 2805 (2003)
- [7] Yong-Nian Xu and W. Y. Ching, *Electronic structure and optical properties of α and β phases of silicon nitride, silicon oxynitride, and with comparison to silicon dioxide* Phys. Rev. **B 51**, 17 379 (1995).
- [8] Mo S. D., Ouyang L., Ching W. Y., Tanaka I., Koyama Y. and Riedel R., *Interesting Physical Properties of the New Spinel Phase of Si₃N₄ and C₃N₄*, Phys. Rev.Lett., **83** (1999) 5046..
- [9] CHEN Dong a and XIONG Bao-Ku b, *Theoretical Investigations of the High-Pressure Optical Properties of γ -Si₃N₄*, Advanced Materials Research Vols **490-495** (2012) pp 3874-3877.
- [10] Senemaud, M. Driss-khodja, A. Gheorghin, S. Harel, G. Dufour, and H. Roulet, *Electronic structure of silicon nitride studied by both soft xray spectroscopy and photoelectron spectroscopy*, J. Appl. Phys. **74**, 5042 (1993).
- [11] H. Kurata, M. Hirose, and Y. Osaka, Jpn, *Wide Optical-Gap, Photoconductive α -Si_xN_{1-x}:H*, J. Appl. Phys. **20**,L811 (1981).
- [12] Alvin M. Goodman, *PHOTOEMISSION OF ELECTRONS AND HOLES INTO SILICON NITRIDE*, Appl. Phys. Lett. **13**, 275 (1968).
- [13] J. BAUER: *Optical Properties, Band Gap, and Surface Roughness of Si₃N₄*, phys. stat. sol. (a) **39**, 411 (1977)
- [14] S Leitch¹, A Moewes, L Ouyang, W YChing and T Sekine, *Properties of non-equivalent sites and bandgap of spinel-phase silicon nitride*, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 6469 (2004).

- [15] Jai Singh, *Optical Properties of Condensed Matter and Applications*, Charles Darwin University, Darwin, Australia, John Wiley, Ltd, Copyright © 2006
- [16] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York, 1972.
- [17] Shu Xia Tao, Anne M. M. G. Theulings, Violeta Prodanović, John Smedley and Harry Van der Graaf, *Optical properties of silicon rich silicon nitride (SixNyHz) from first principles*, Computation (2015), 3(4), 657-669.
- [18] J. T. Milek, *Handbook of Electronic Materials* (IFI/Plenum, New York, 1971), Vol. **3**.
- [19] R. W. Knoll and C. H. Henager, Jr., *Optical and physical properties of sputtered Si: Al: O: N films*, J. Mater. Res. **7**, 1247 (1992).
- [20] A. L. Shabalov, M. S. Feldman, and M. Z. Bashirov, *Optical Properties of SiNx Films of Variable Composition*, Phys. Status Solidi (b) **145**, K71 (1988).
- [21] B. G. Bovard, J. Ramm, R. Hora, and F. Hanselmann, *Silicon nitride thin films by low voltage reactive ion plating: optical properties and composition*, Appl. Opt. **28**, 4436 (1989).

Chapitre IV.5
Propriétés thermodynamiques

IV.5.1 Introduction

Les propriétés thermodynamiques jouent un rôle important dans la compréhension de la réaction des solides vis-à-vis de l'effet de la température. Dans cette partie de notre travail on a étudié conjointement l'effet des deux paramètres extérieures qui sont la température et la pression hydrostatique sur certaines grandeurs thermodynamiques à savoir le volume (V), le module de compression (B), les capacités calorifiques à pression et volume constant (C_p et C_v), la température de Debye (θ_D) et le coefficient d'expansion thermique (α) de nos deux composés BeP_2N_4 et Si_3N_4 dans leurs phases phénakite, hexagonale et spinelle. Pour réaliser ce travail on a utilisé l'approximation quasi-harmonique de Debye implémentée dans un programme de calcul appelé Gibbs [1, 2].

IV.5.2 Composé BeP_2N_4

L'étude des propriétés thermodynamiques de ce composé a été effectuée dans la gamme de pression allant de 0 à 36 GPa tel que ($P = 0, 4, 8, 12$ et 16 GPa) pour la phénakite et ($P = 20, 24, 28, 32$ et 36 GPa) pour la spinelle et dans une marge de température variant de 0 à 2400 K. L'énergie totale en fonction de volume ($E-V$) déterminée précédemment (chapitre IV.1) a été employée pour obtenir les propriétés macroscopiques en fonction de la pression (P) et température (T) à partir des relations thermodynamiques standards entre différentes grandeurs thermodynamiques.

A. Volume

Les résultats du calcul de la dépendance du volume moléculaire en fonction de la pression appliquée, à différentes valeurs de température du composé BeP_2N_4 dans ses deux phases phénakite et spinelle sont illustrés dans la **Figure IV.5.1**.

A partir de cette figure, on observe que pour une pression donnée, le volume V augmente avec l'augmentation de la température T au delà de 150 K et presque constant pour les températures au dessous de 150 K. Par contre lorsque la pression augmente, le volume diminue pour une température donnée. Le rapport de changement du volume avec la température diminue avec l'augmentation de la pression. Donc, cela indique que l'augmentation de la température cause l'augmentation de la compressibilité (baisse de la dureté) du composé concerné. Puisque la pression provoque une compression alors que la température induit une dilatation du matériau.

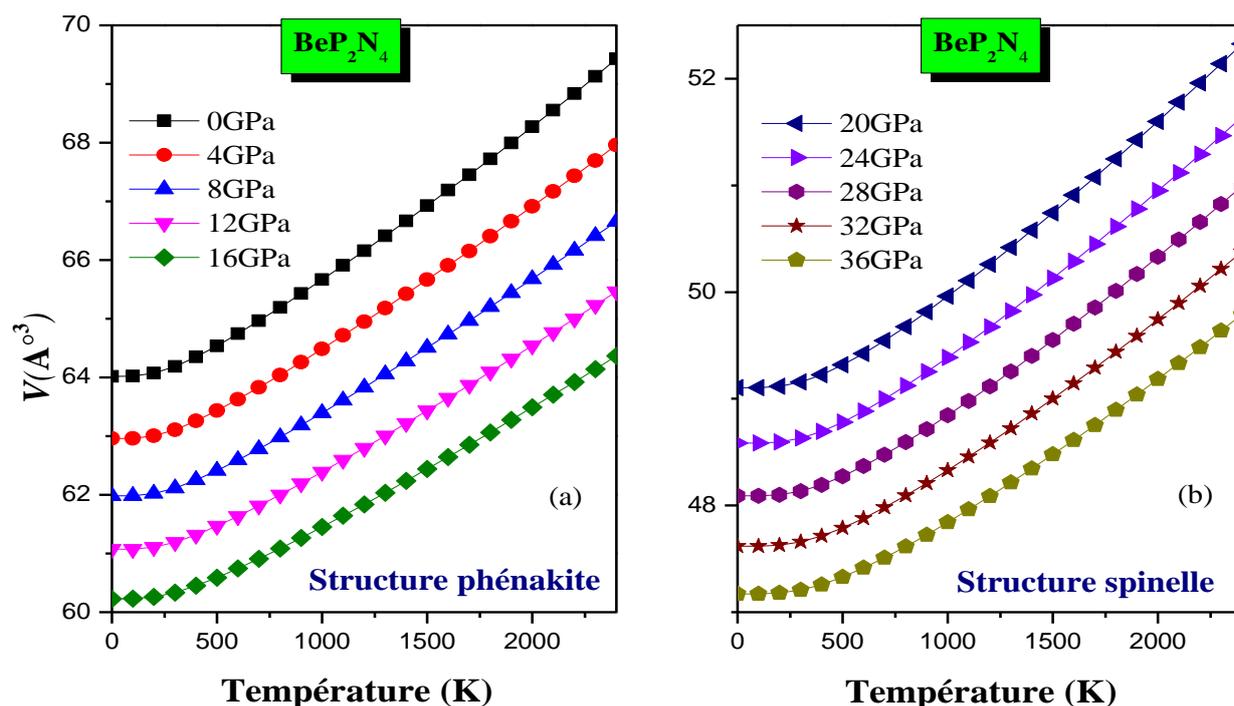


Figure IV.5.1 Variation du volume V en fonction de la température à différentes valeurs de pressions P du composé BeP_2N_4 : a) Structure phénakite, b) Structure spinelle.

B. Module de compression

La **Figure IV.5.2** illustre la variation du module de compression B en fonction de la température du composé BeP_2N_4 à différentes valeurs de pressions correspondantes à chaque phase. On peut voir pour les deux structures phénakite et spinelle que le module de compression qui définit la résistance au changement de volume lorsqu'un matériau est comprimé, il est presque constant de 0 à 150 K et décroît linéairement avec l'augmentation de température ($T > 150\text{K}$) en maintenant la pression constante, ce qui confirme la réduction de la dureté de BeP_2N_4 avec l'augmentation de la température. La décroissance du module de compression avec l'augmentation de la température est due aussi à l'augmentation du volume du matériau induit par l'augmentation de la température. A une température donnée, le module de compression augmente avec l'augmentation de la pression. (i.e) le module de compression est inversement proportionnel au volume et à la température. On remarque aussi que l'effet de la pression sur le module de compression est plus important que celui la température.

A $T = 300\text{ K}$ et à pression nulle ($P = 0\text{ GPa}$), la valeur du module de compression B du composé BeP_2N_4 est égale à 228,53 GPa pour la structure phénakite et à 287,19 GPa pour la structure spinelle ce qui est en accord avec les résultats précédents (**chapitre IV.1**) de B tirés de la

compressibilité linéaire estimée à 246,31 GPa et 305,81 GPa, et ceux tirés du fit de Birch-Murnaghan de E (V) évalués à 236,94 GPa et 298,58 GPa pour les structures phénakite et spinelle respectivement.

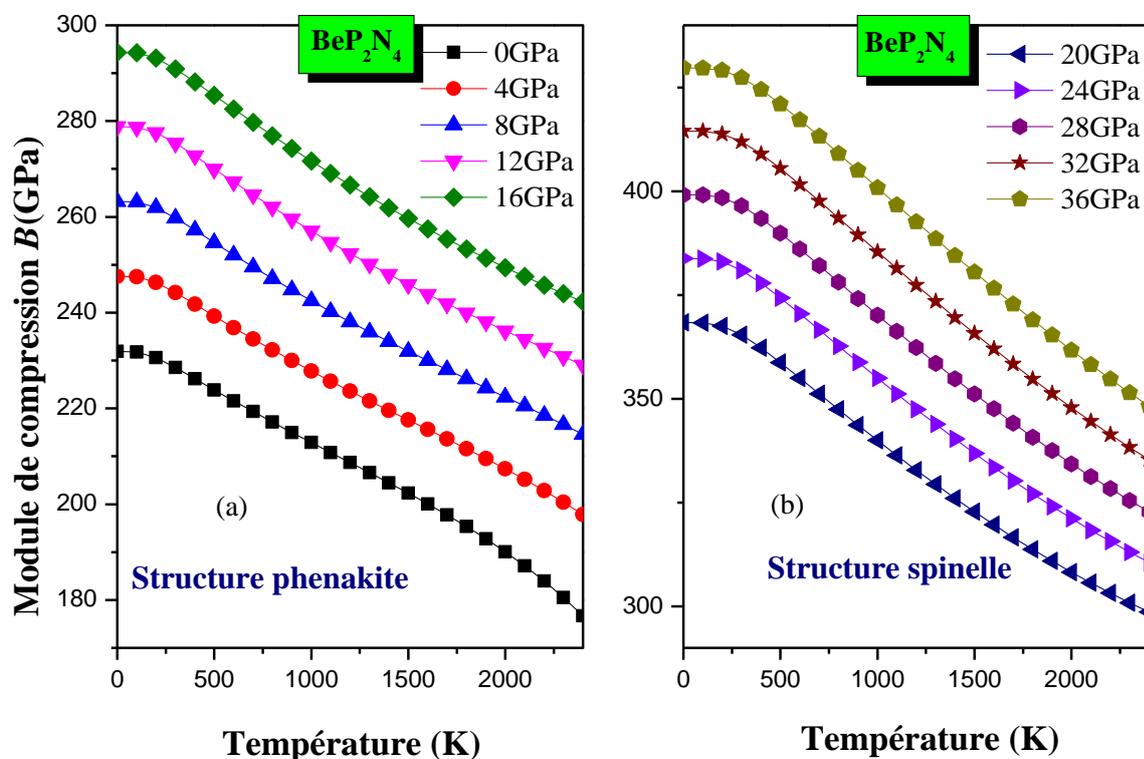


Figure IV.5.2 Module de compression B en fonction de la température à différentes valeurs de pressions P du composé BeP_2N_4 : a) Structure phénakite, b) Structure spinelle.

C. Température de Debye

La température de Debye (θ_D) est un paramètre important puisqu'elle mesure la réponse vibrationnelle du matériau aux effets extérieurs, donc elle est étroitement liée à de nombreuses constantes thermiques.

La **Figure IV.5.3** représente la variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température pour le composé BeP_2N_4 dans ses deux phases phénakite et spinelle. De cette figure, on constate qu'à une pression donnée, la température de Debye est presque inchangée jusqu'à $T = 150$ K et au-delà de 150 K, elle décroît linéairement avec la température.

A température constante, θ_D croît avec l'augmentation de la pression indiquant une tendance similaire à celle de B , ce qui confirme l'idée qu'un matériau dur possède une température de Debye élevée.

La valeur de température de Debye θ_D calculée à température nulle et à pression nulle est de l'ordre de 1024,32 K et 1343,4 K pour la structure phénakite et la structure spinelle

respectivement. Ce résultat correspond bien aux valeurs estimées des constantes élastiques de 1046,92 K et 1379,78 K pour la phase phénakite la phase spinelle respectivement. Les valeurs de la température de Debye calculées à $P = 0$ GPa et $T = 0$ K, 300K pour les deux phases phénakite et spinelle du composé BeP_2N_4 sont mentionnés au **Tableau IV.5.1**.

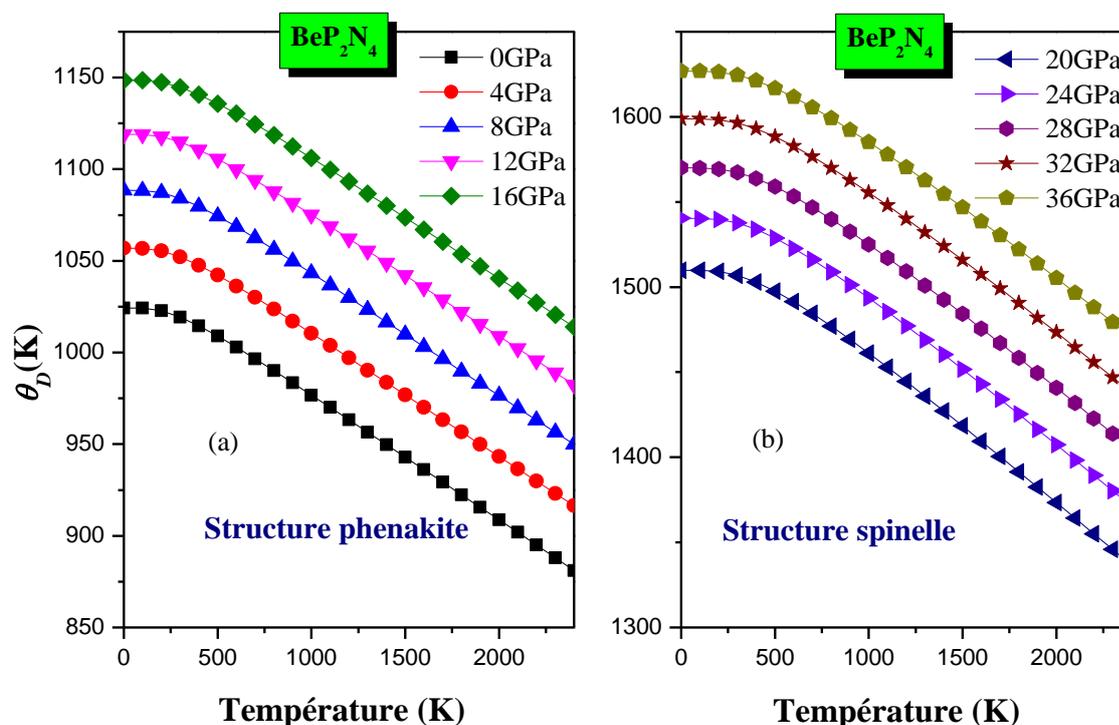


Figure IV.5.3 Température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes valeurs de pressions P du composé BeP_2N_4 : a) Structure phénakite, b) Structure spinelle.

D. Capacité calorifique

La capacité calorifique d'un matériau est un paramètre thermique important puisqu'il décrit sa capacité à perdre ou retenir la chaleur. La capacité calorifique peut être exprimée soit à volume constant C_V ou à pression constante C_P . Pour un solide, C_V et C_P se définissent comme les dérivées de son énergie interne U par rapport à la température, respectivement à volume constante et à pression constante. Elles sont exprimées par les relations suivantes :

$$C_V = (\partial U / \partial T)_V \text{ et } C_P = (\partial U / \partial T)_P$$

D.1. Capacité calorifique à volume constant

L'évolution de la capacité calorifique à volume constant C_V des deux phases phénakite et spinelle étudiées du composé BeP_2N_4 en fonction de la température à différentes pressions sont illustrées dans la **Figure IV.5.4**. A partir de cette figure, on voit que pour chaque phase, la

variation de la capacité calorifique à volume constant et en fonction de la température à des pressions constantes suit la relation du modèle de Debye $C_V(T) \propto T^3$ [3] jusqu'à 500 K. À haute température ($T > 600$ K) la capacité calorifique C_V atteint la valeur de saturation connue sous le nom de limite de Dulong-Petit ($C_V = 3nN_A k_B = 3nR \approx 174,6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) [4] qui indique la suppression des effets anharmoniques sur la capacité calorifique.

n nombre d'atome par molécule, N_A nombre d'Avogadro et k_B constante de Boltzmann.

À une température donnée, C_V décroît faiblement avec l'augmentation de la pression. Cela implique que l'effet de la température sur la capacité calorifique est plus important que l'effet de la pression, surtout à basse température.

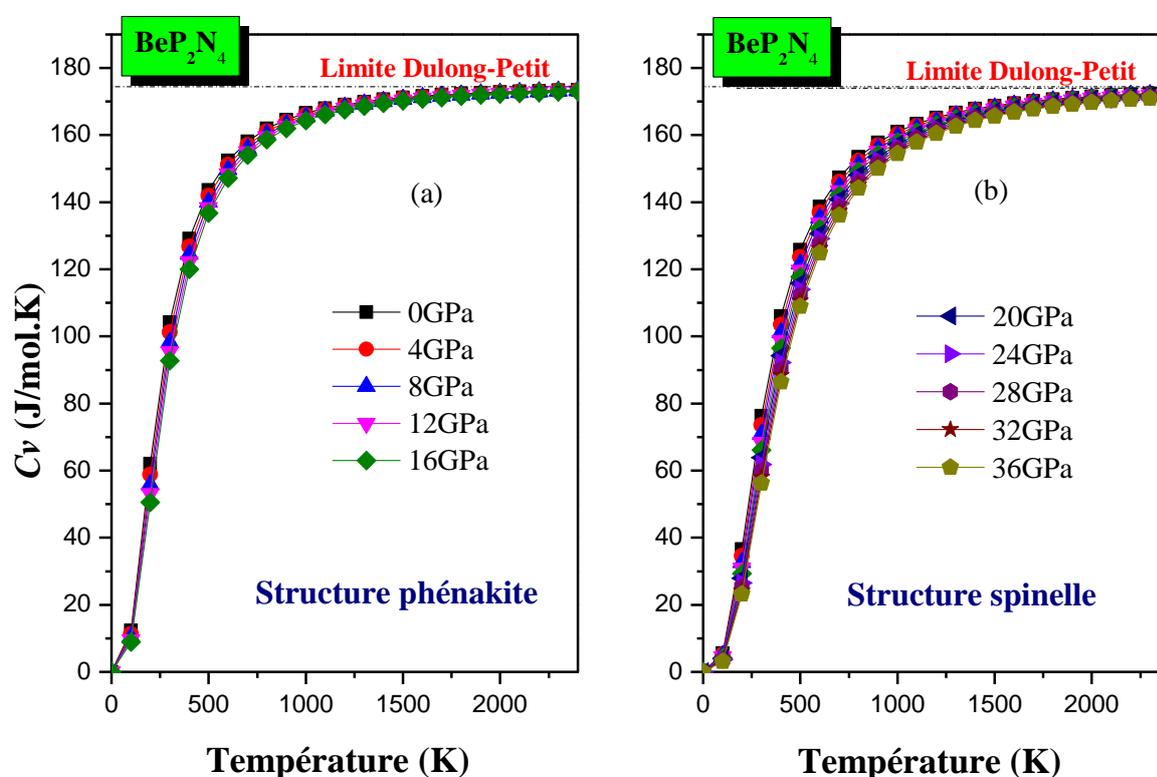


Figure IV.5.4 Capacité calorifique C_V en fonction de la température à différentes valeurs de pressions P du composé BeP_2N_4 : a) Structure phénakite, b) Structure spinelle.

D.2. Capacité calorifique à pression constante

La **Figure IV.5.5** reporte l'évolution de la capacité calorifique à pression constante C_P des deux structures étudiées de BeP_2N_4 phénakite et spinelle en fonction de la température à différentes pressions. De cette figure, on peut remarquer là aussi qu'à une pression donnée la variation de C_P en fonction de la température présente le même comportement que C_V en suivant une loi cubique en T jusqu'à environ $T = 500$ K et cela pour les deux structures étudiées. À haute température ($T > 600$ K) la capacité calorifique C_P augmente lentement en augmentant

la température. Même comportement observé pour la variation de C_V , à une température donnée, C_P décroît aussi légèrement avec l'augmentation de la pression.

Les valeurs de capacité calorifiques C_V et C_P calculées à $P = 0$ GPa et $T = 0$ K, 300 K pour les deux phases phénakite et spinelle du composé BeP_2N_4 sont citées dans le **Tableau IV.5.1**.

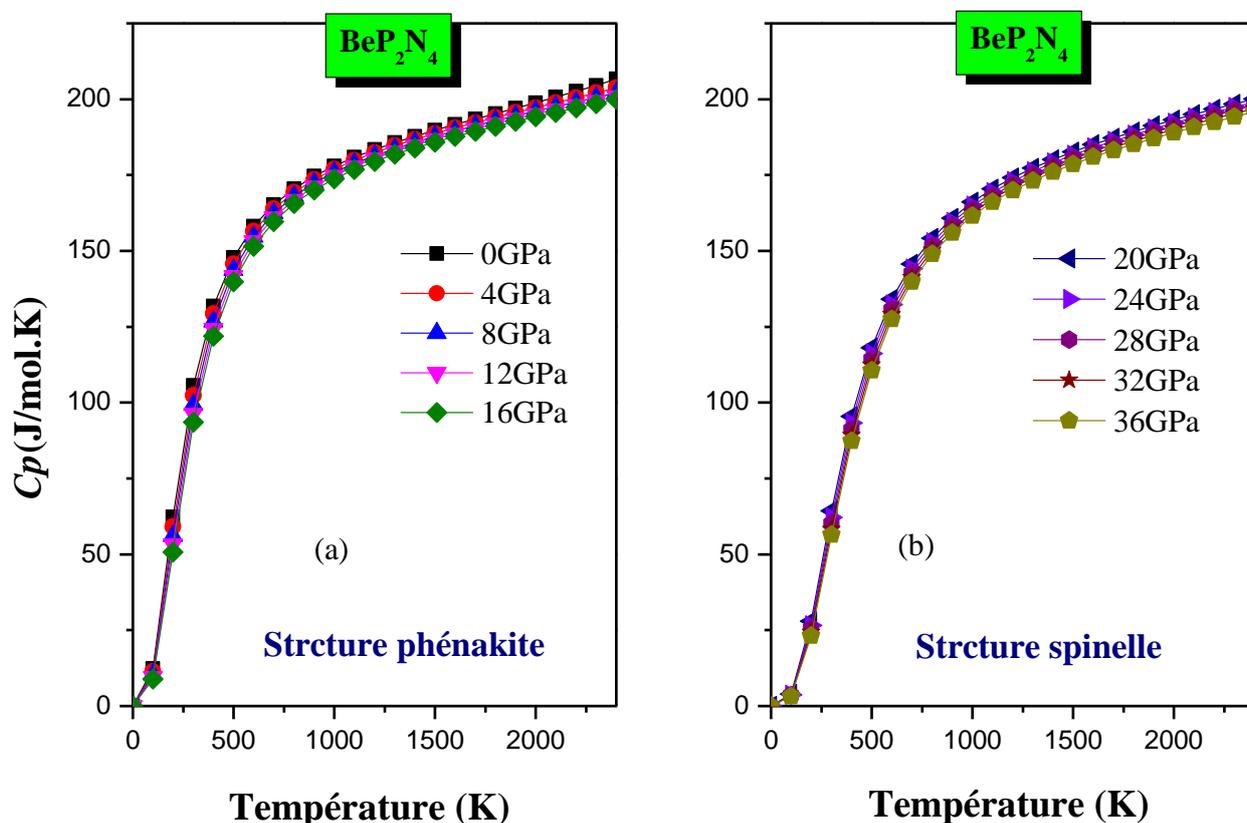


Figure IV.5.5 La capacité calorifique C_P en fonction de la température à différentes valeurs de pressions P du composé BeP_2N_4 : a) Structure phénakite, b) Structure spinelle.

E. Coefficient d'expansion thermique

Le coefficient de dilatation α mesure l'augmentation relative de volume d'un système lorsque l'on ne fait varier qu'un seul paramètre (la pression ou la température).i.e cette augmentation de volume provient des distances qui augmentent entre les atomes vibrant suite à une énergie thermique reçue, donc c'est bien la force des liaisons atomiques qui influent sur le coefficient de dilatation, si ces liaisons sont fortes par conséquent on obtient une petite valeur par contre si les liaisons sont moins fortes ce coefficient sera grand.

La **Figure IV.5.6** présente la variation du coefficient d'expansion thermique calculé α en fonction de la température à différentes valeurs de pression pour BeP_2N_4 dans ses structures de type

phénakite et spinelle. On peut voir, pour chaque structure que le coefficient de dilatation thermique augmente fortement suivant une loi cubique (T^3) jusqu'à environ 500 K, et exhibe une augmentation progressive linéaire à haute température pour une pression donnée. Il est clair que le coefficient d'expansion est plus important à pression nulle qu'à haute pression. À une température donnée, α décroît avec l'augmentation de la pression comme le montre la **Figure IV.5.6**, il est très sensible à l'effet de la pression à haute température. Dans le **Tableau IV.5.1** sont rapportés les divers paramètres thermodynamiques calculés à $T = 0$ K et 300 K à pression nulle. Malheureusement, il n'y a pas de résultats théoriques et expérimentaux sur les propriétés thermodynamiques de ce composé BeP_2N_4 pour faire une comparaison avec le présent travail. Donc, on peut considérer que nos résultats peuvent servir de prédiction pour de futures investigations.

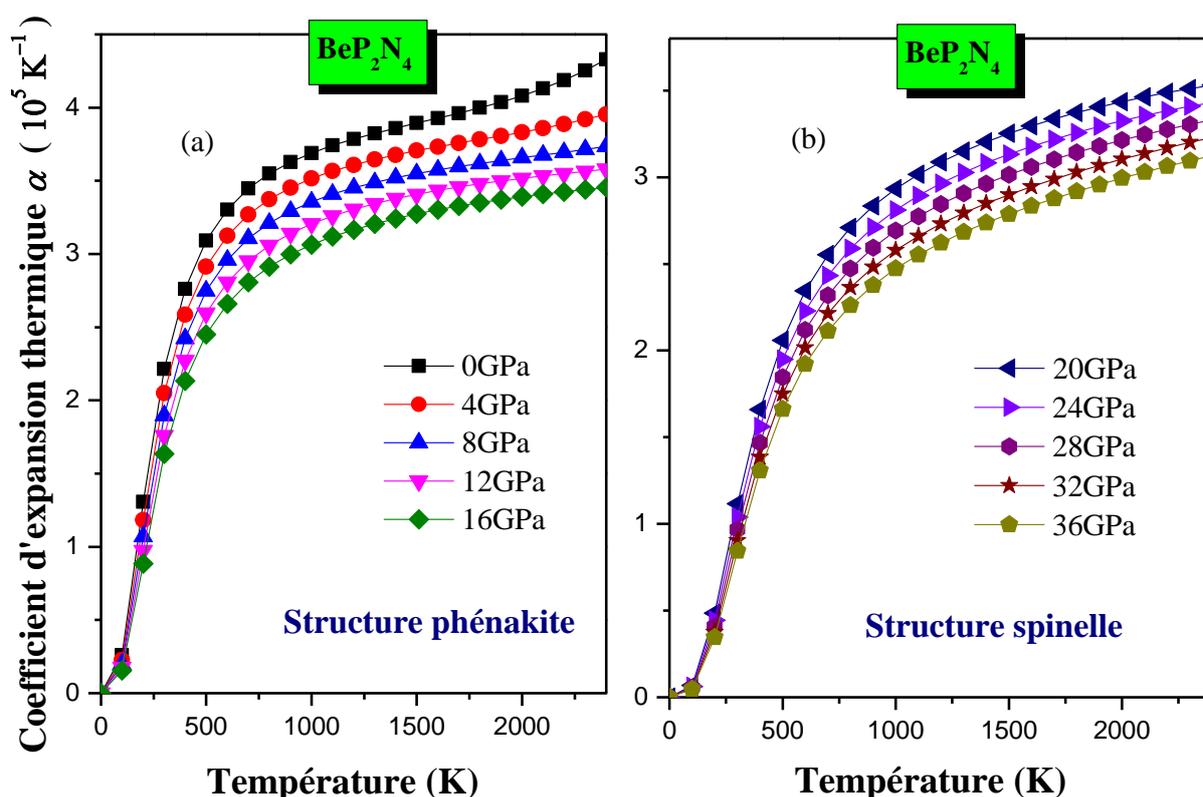


Figure IV.5.6 Coefficient d'expansion thermique α en fonction de la température à différentes valeurs de pressions P du composé BeP_2N_4 : a) Structure phénakite, b) Structure spinelle.

Tableau IV.5.1 Volume calculé par molécule $V_{f.u.}$, capacités calorifiques C_P et C_V , module de compression B et sa dérivée première B' , coefficient d'expansion thermique α et température de Debye θ_D pour le composé BeP_2N_4 dans les deux structures phénakite et spinelle à $P = 0$ GPa et $T = 0$ K, 300K.

BeP₂N₄	$V_{f.u.}$ (Å ³)	C_P (J/mol.K)	C_V (J/mol.K)	B_0 (GPa)	B'	α (10 ⁵ K ⁻¹)	θ_D (K)
Structure phénakite							
$T=0$ K	64.01	0	0	231.89	3.93	0	1024.32
$T=300$ K	64.18	105.57	104.27	228.53	3.92	2.21	1019.31
Structure spinelle							
$T=0$ K	52.19	0	0	290.42	3.92	0	1343.40
$T=300$ K	52.27	77.00	76.28	287.19	3.92	1.63	1339.11

IV.5.3 Composé Si₃N₄

Pour ce composé Si₃N₄ notre étude des propriétés thermodynamiques a été effectuée à des pressions de 0, 3 et 6 GPa pour la phase hexagonale et de 9, 15, 21 et 27 GPa pour la phase spinelle. Pour la gamme de température, elle était de 0 à 2000 K pour les deux phases

A. Volume

L'effet de la température sur le volume à différentes valeurs pressions correspondantes à chaque phase du composé Si₃N₄ est illustré sur la **Figure IV.5.7**. On remarque que dans cette figure, le volume V croit en augmentant la température au-delà de 200 K présentant une légère diminution du rapport de changement du volume avec la température (pente de la courbe) en élevant la pression (même constatation avec le composé BeP₂N₄).

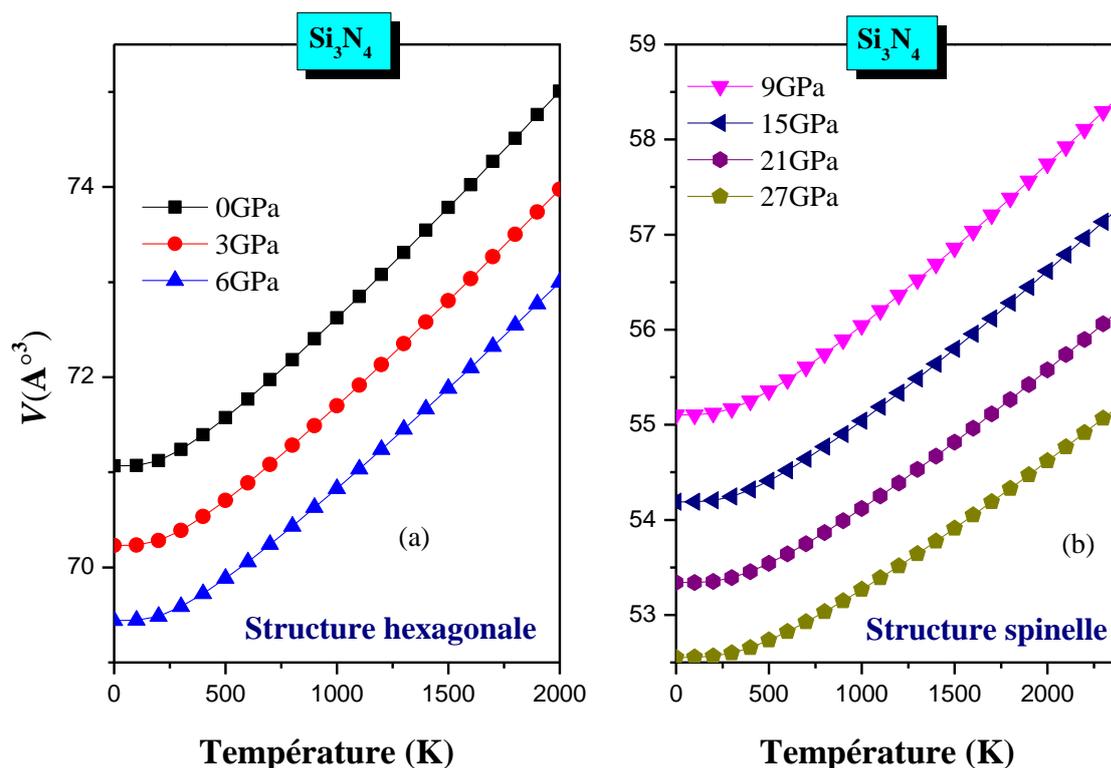


Figure IV.5.7 Variation du volume V en fonction de la température à différentes valeurs de pressions P du composé Si_3N_4 : a) structure hexagonale (β), b) structure spinelle.

B. Module de compression

On représente dans la **Figure IV.5.8** la variation du module de compression B à différentes valeurs de pressions mentionnées précédemment pour chaque phase en fonction de la température du composé Si_3N_4 . A une pression donnée, le module de compression demeure presque constant pour des températures variant de 0 à 200 K puis il subit une décroissance linéaire avec l'augmentation de température ($T > 200\text{K}$) ce qui traduit la diminution en dureté du composé Si_3N_4 à haute température (même constatation pour le composé BeP_2N_4).

Le module de compression à $T = 300\text{K}$ et $P = 0\text{GPa}$, obtenu pour la structure hexagonale du composé Si_3N_4 est de 244.1 GPa et de 309.19 GPa pour la structure spinelle ce qui rejoint nos résultats précédents (**chapitre IV.1**) de B obtenus à partir de la compressibilité linéaire estimée à 259.07 GPa et 330.03 GPa, et ceux calculés du fit de Birch-Murnaghan de $E(V)$ évalués à 250.79 GPa et 319.23 GPa pour les structures hexagonale et spinelle respectivement. En parallèle ces valeurs se comparent bien avec les valeurs expérimentales obtenues par . Z. JIANG *et al* [5] de 278 GPa et G. A. Slack *et al* [6] de 309 GPa, 317 GPa pour les structures hexagonale et spinelle respectivement

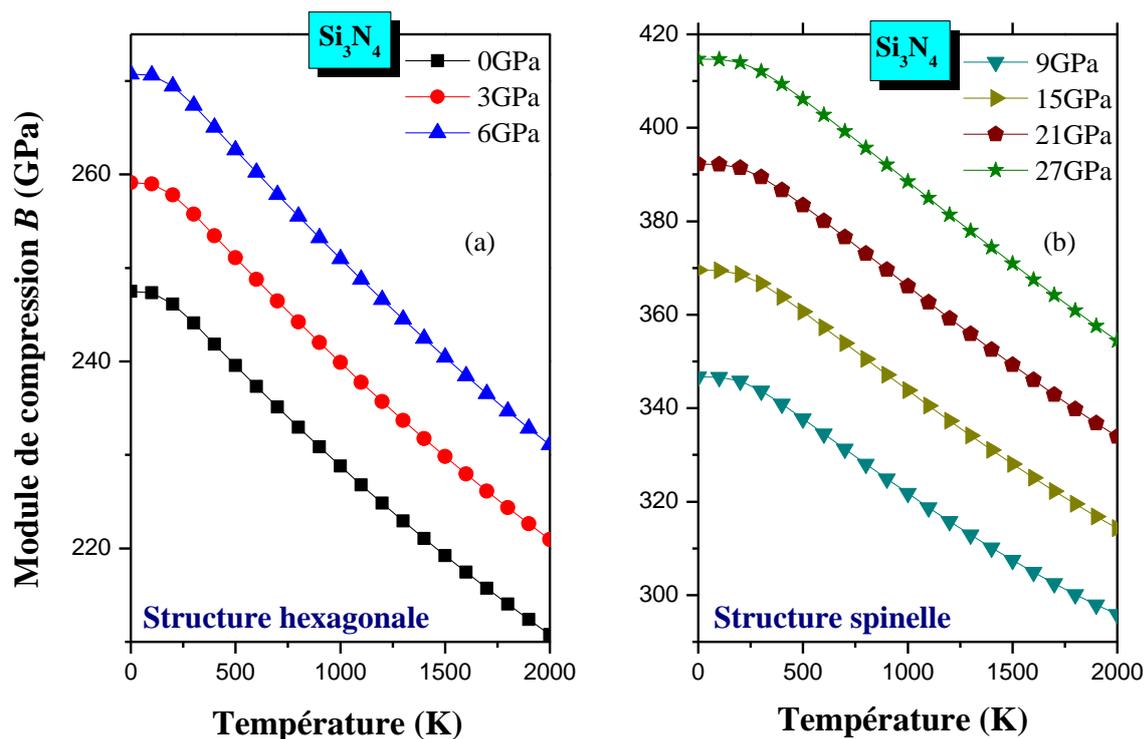


Figure IV.5.8 Module de compression B en fonction de la température à différentes valeurs de pressions P du composé Si_3N_4 : a) structure hexagonale (β), b) structure spinelle.

C. Température de Debye

La dépendance en température de la température de Debye θ_D à différentes pressions pour les deux phases du composé Si_3N_4 hexagonale et spinelle représentée dans la **Figure IV.5.9**. Même constatation pour le composé BeP_2N_4 , à une pression donnée, la température de Debye est pratiquement constante jusqu'à $T = 200$ K. Quand la température augmente, la température de Debye θ_D décroît avec la température à chaque valeur de pression donnée. En contre partie, à une température donnée, θ_D augmente avec l'accroissement de la pression (le matériau devient plus dur).

La valeur de température de Debye θ_D calculée à température nulle et à pression nulle est évaluée à 947.78 K pour la phase hexagonale qui est inférieure à celle obtenue par G. A. Slack estimée de 1160 K [6] et à 1300.93 K pour la phase spinelle qui est supérieure à celle du résultat de Robert C et al [7] qui est de l'ordre de 1200 K. Ces valeurs de θ_D obtenues rejoignent celles estimées par le calcul des constantes élastiques de 966.75 K pour la phase hexagonale et de 1320.82 K pour la phase spinelle. Les valeurs de température de Debye calculées à $T = 0$ K, 300 K et à $P = 0$ GPa sont dressées dans le **Tableau IV.5.2** avec d'autres résultats disponibles dans la littérature.

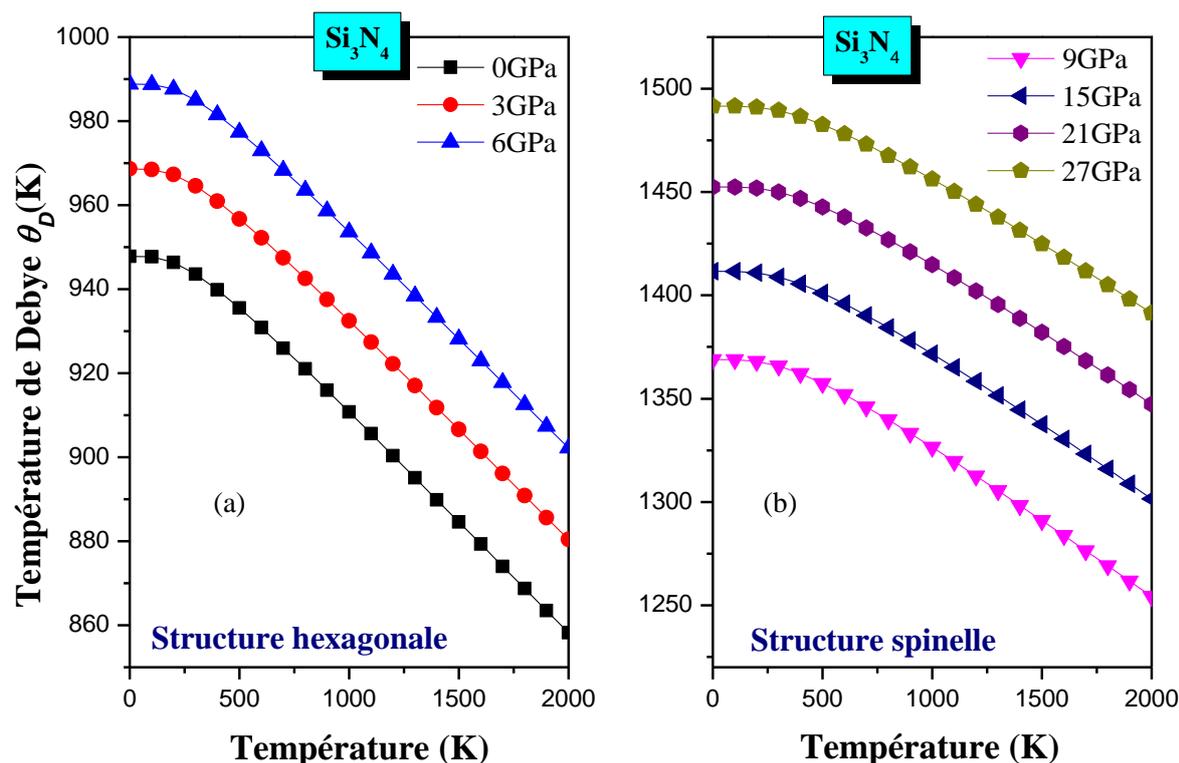


Figure IV.5.9 Température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes valeurs de pressions P du composé Si_3N_4 : a) structure hexagonale, b) structure spinelle.

D. Capacité calorifique

D.1. Capacité calorifique à volume constant

La **Figure IV.5.10** représente la variation de la capacité calorifique à volume constant C_V du composé Si_3N_4 dans ses deux phases hexagonale et spinelle étudiés en fonction de la température à différentes valeurs de pressions. La capacité calorifique à volume constant C_V à une pression donnée en fonction de la température suit la loi cubique de Debye $C_V(T) \propto T^3$ [3] pour les températures inférieures à 500 K ($T < 500$ K). A $T = 300$ K la valeur de C_V obtenue est de $111.52 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour la structure hexagonale qui est supérieure à celle obtenue par [8] estimée à $85.66 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et celle de [9] qui est de l'ordre de $82.25 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Pour la structure spinelle C_V est évaluée à $79.64 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ qui est inférieure à celle du résultat de Fang et al [10] qui est estimée à $92.39 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (voir **Tableau IV.5.2**)

À haute température ($T > 600$ K) la capacité calorifique C_V atteint la valeur limite de Dulong-Petit qui est de $173 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

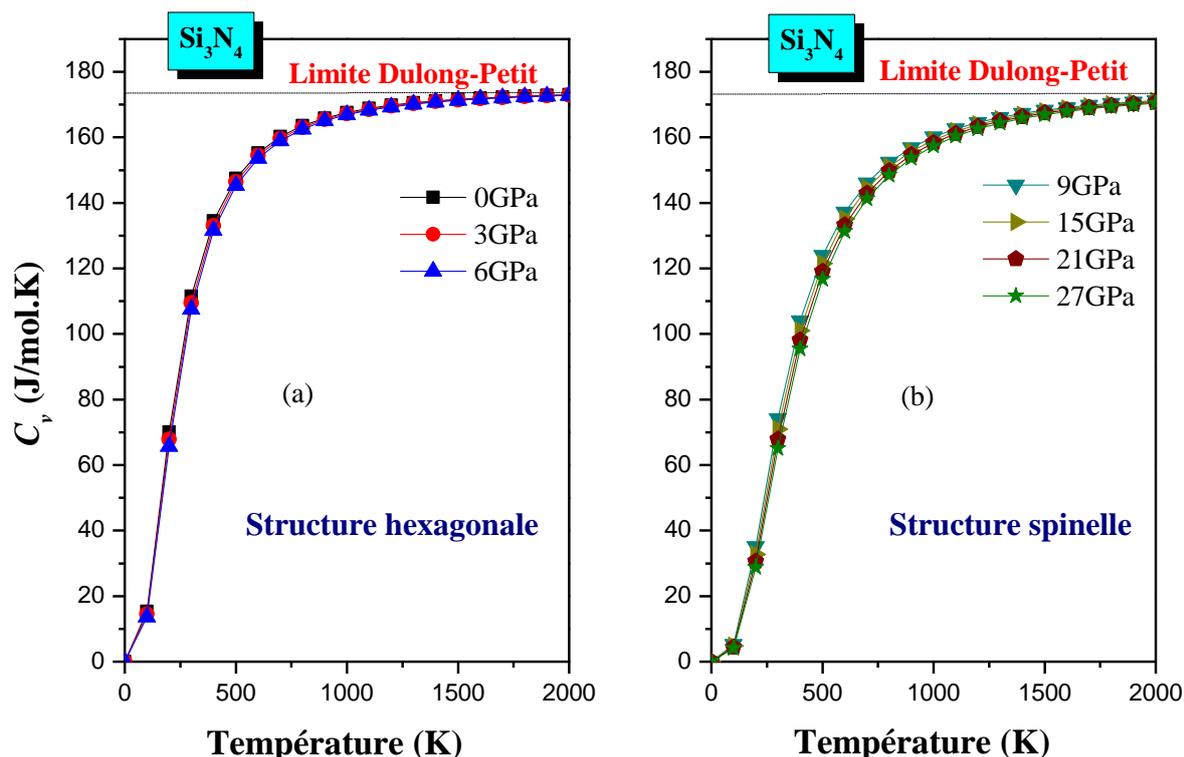


Figure IV.5.10 Capacité calorifique C_V en fonction de la température à différentes valeurs de pressions P du composé Si_3N_4 : a) structure hexagonale, b) structure spinelle.

D.2. Capacité calorifique à pression constante

Les résultats de la variation de la capacité calorifique à pression constante C_P du composé Si_3N_4 dans ses deux phases étudiées en fonction de la température à différentes pressions sont représentés par la **Figure IV.5.11**. La capacité calorifique à pression constante C_P présente le même comportement en fonction de la température que la variation de la capacité calorifique à volume constant C_V en suivant la loi cubique de Debye [3] jusqu'à 500 K. A des températures supérieures à 600K la capacité calorifique C_P augmente lentement en augmentant la température, en présentant un comportement similaire au composé BeP_2N_4 étudié précédemment. Nos valeurs obtenues à pression $P = 0$ GPa, et $T = 0$ K, 300 K, pour les deux phases du composé Si_3N_4 avec d'autres valeurs de la littérature sont mentionnées dans le **Tableau IV.5.2**.

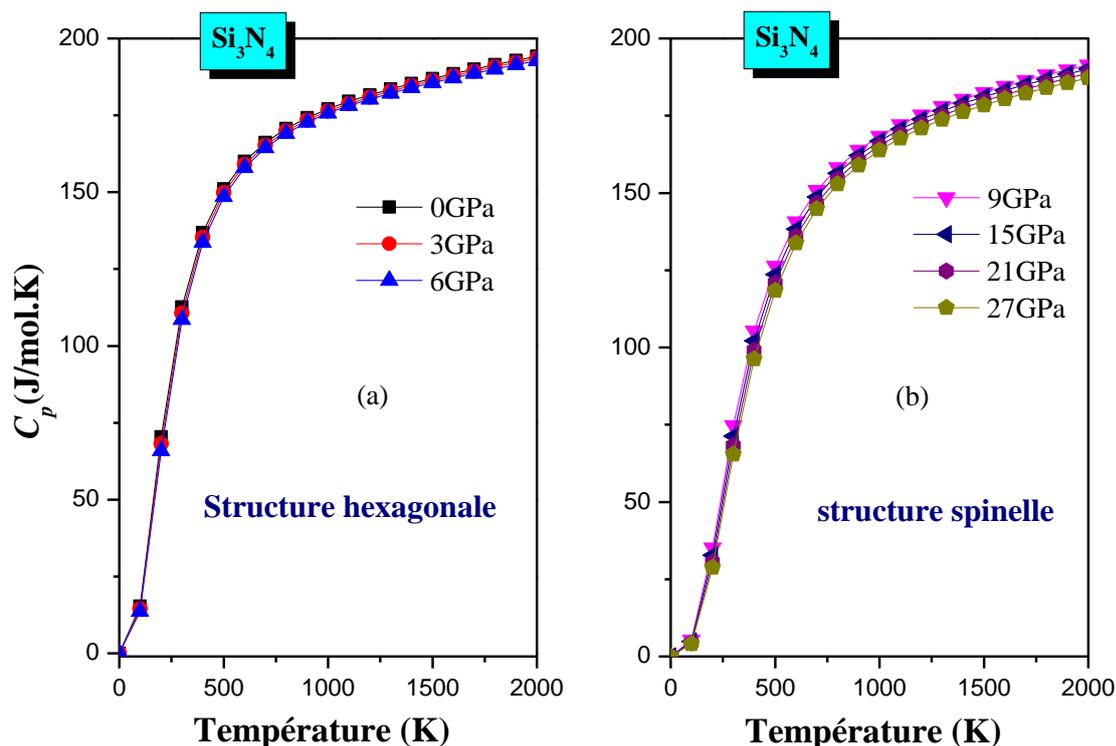


Figure IV.5.11 Capacité calorifique C_p en fonction de la température à différentes valeurs de pressions P du composé Si_3N_4 : a) structure hexagonale, b) structure spinelle.

E. Coefficient d'expansion thermique

La variation du coefficient d'expansion thermique α en fonction de la température à différentes valeurs de pression citées précédemment du composé Si_3N_4 dans ses deux phases hexagonale et spinelle est illustrée dans la **Figure IV.5.12**. Le coefficient de dilatation thermique révèle un comportement similaire au composé BeP_2N_4 avec un effet faible de la pression à basse température. Comme le montre la **Figure IV.5.12**, à $T < 500$ K le coefficient d'expansion thermique augmente rapidement en T^3 . Pour des températures élevées ($T > 600$ K) la variation du coefficient α adopte progressivement une augmentation linéaire à pression constante donnée. A haute température, une décroissance remarquable du coefficient d'expansion α avec l'augmentation de la pression. Dans le **Tableau IV.5.2** sont dressés les divers paramètres thermodynamiques calculés à $T = 0$ et 300K à pression nulle ($P = 0$ GPa) avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux disponibles.

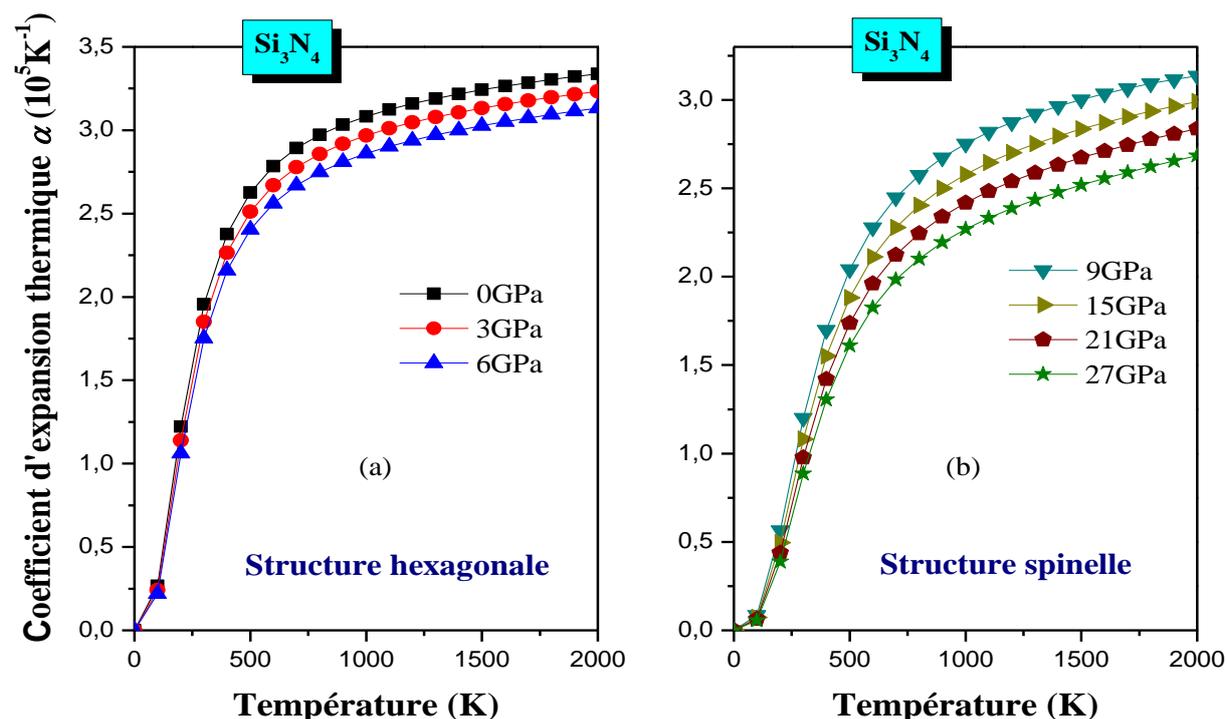


Figure IV.5.12 Coefficient d'expansion thermique α en fonction de la température à différentes valeurs de pressions P du composé Si_3N_4 : a) structure hexagonale, b) structure spinelle.

Tableau IV.5.2 Volume calculé par molécule $V_{f.u.}$, capacités calorifiques C_P et C_V , module de compression B et sa dérivée première B' , coefficient d'expansion thermique α et température de Debye θ_D pour le composé Si_3N_4 dans les deux structures hexagonale et spinelle à $P = 0$ GPa et $T = 0$ K, 300K.

Si_3N_4	$V_{f.u.}$ (Å^3)	C_P (J/mol.K)	C_V (J/mol.K)	B_0 (GPa)	B'	α (10^5K^{-1})	θ_D (K)
Structure hexagonale							
$T = 0$ K	71,07	0	0	247,49	3.889	0	947,7 1159.65 ^g 1160 ^e
$T = 300$ K	71,24	112,72 90.68 ^d	111,52 85.66 ^a 82.25 ^g	246,13 278 ^e (exp)	3.886	1,95 0.119 ^d	943,51 1159.57 ^g
Structure spinelle							
$T = 0$ K	56,63	0	0	312,26	3.829	0	1300,93
$T = 300$ K	56,71	80,27 92.72 ^b	79,64 92.39 ^b	309,19 309±3 ^c (exp) 317±11 ^c (exp)	3.832 4.0 ^c (exp) 2.3±2.1 ^c (exp)	1,41 0.33 ^b 0.389 ^c (exp)	1297,37 1200 ^h

^aRef[8] ^bRef[10] ^cRef[5] ^dRef[7] ^eRef[6] ^g[9] ^h[7]

Conclusion

En utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye on a investigué les paramètres thermodynamiques suivants : volume, module de compression, capacités calorifiques, température de Debye et coefficient d'expansion thermique en fonction de différentes gammes de pressions et de température selon chaque phase de nos deux composés considérés à savoir BeP_2N_4 et Si_3N_4 .

- i) Les résultats de nos calculs ont montré que l'effet de la pression sur les différentes grandeurs thermodynamiques est plus sensible que l'effet de la température.
- ii) Les valeurs de calcul du volume, du module de compression et de la température de Debye à partir du modèle QHD donne des résultats comparables à ceux obtenus à partir des constantes élastiques dans les mêmes conditions de pression et de températures.
- iii) Les deux composés étudiés BeP_2N_4 et Si_3N_4 , présentent les mêmes comportements des grandeurs thermodynamiques en fonction de la pression et la température.
- iv) À notre connaissance, il n'existe aucune étude précédente sur les propriétés thermodynamiques sur le composé BeP_2N_4 , nous espérons que nos résultats peuvent servir comme de prédiction aux futurs travaux expérimentaux ou théoriques.

References

- [1] M.A. Blanco, A. Martin Pendh, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: applications to MgF₂ and Al₂O₃*, Journal of Molecular Structure (Theochem) **368** (1996) 245-255.
- [2] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, Comput, *GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model* Phys. Commun. **158**, 57 (2004).
- [3] P. Debye, *Zur theorie der spezifischen warmen von P. Debye*, Ann. Phys. **39**, 789 (1912).
- [4] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Recherches sur quelques points importants de la Théorie de la Chaleur*, Annales de Chimie et de Physique **10**, 395-413 (1819); contemporary translation from Annals of Philosophy **14**, 189-198 (1819).
- [5] J. Z. JIANG, H. Lindelov, and L. Gerward, K. Stahl, J. M. Recio* and P. Mori-Sanchez, S. Carlson, M. Mezouar, E. Dooryhee, and A. Fitch, D. J. Frost. *Compressibility and thermal expansion of cubic silicon nitride*, Phys Rev **B 65** 161202(R).
- [6] G.A. Slack, I.C. Huseby, *Thermal Grueneisen parameters of CdAl₂O₄, β-Si₃N₄, and other phenacite-type compounds*, J. Appl. Phys. **53** (1982) 6817.
- [7] R Robert C. Brown, and Pazhayannur K. Swaminathan, *Silicon nitride equation of state*, AIP Conference Proceedings **1793**, 050013 (2017).
- [8] John A. Wendel and William A. Goddard, *The Hessian biased force field for silicon nitride ceramics: Predictions of thermodynamic and mechanical properties for α- and β-Si₃N₄*, J. Chem. Phys. **97** (7), (1992) 5048.
- [9] Yu Ben-Hai and Chen Dong Chin. *Predictions of pressure-induced structural transition, mechanical and thermodynamic properties of α- and β-Si₃N₄ ceramics: ab initio and quasi-harmonic Debye modeling*, Phys. B Vol. **21**, No. 6 (2012) 060508.
- [10] C. M. Fang, G. A. de Wijs, H. T. Hintzen and G. de With, *Phonon spectrum and thermal properties of cubic Si₃N₄ from first-principles calculations*, J. Appl. Phys. **93**, 5175 (2003).
- [11] R.J. Brulsa, H.T. Hintzen, G. de With, R. Metselaar, J.C. van Miltenburg, *The temperature dependence of the Grueneisen parameters of MgSiN₂, AlN and β-Si₃N₄*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **62** (2001) 783-792

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre travail constitue une contribution à l'étude ab-initio des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques des polymorphes des composés BeP_2N_4 et Si_3N_4 sans et sous pression hydrostatique dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT via la méthode des pseudopotentiels et ondes planes (PPW) sous l'approximation de la densité locale LDA implémentée dans le code CASTEP.

La pression d'étude a été étalée dans une gamme allant jusqu'à 40 GPa. Pour les propriétés thermodynamiques, elles sont calculées en employant le modèle quasi-harmonique de Debye par le moyen du programme connu GIBBS où la température d'étude a été variée de 0 K à 2000 K.

Les résultats de calculs se concluent comme ainsi.

- ✓ Les paramètres structuraux d'équilibre optimisés à pression et température nulles sont en bon accord avec les résultats des travaux théoriques et expérimentaux existants.
- ✓ Le module de compression et sa dérivée première par rapport à la pression tirés des fits de l'équation d'état EOS (Birch Murnaghan, Murnaghan et Vinet) sont similaires avec les valeurs théoriques et expérimentales disponibles et celles déduites du calcul des compressibilités linéaires et volumiques.
- ✓ Le composé BeP_2N_4 se cristallise dans la structure stable de type phénakite (trigonale) tandis que le Si_3N_4 présente une phase stable de structure de type hexagonal. Ce résultat est confirmé par la voie thermodynamique (H), énergétique (E_{coh}) et mécanique (C_{ij})
- ✓ Les composés BeP_2N_4 , Si_3N_4 subissent une transition de leurs phases structurales stables vers une phase de structure de type spinel à 16.21 GPa et 6.8 GPa respectivement et qui se comparent bien avec les données des recherches théoriques et expérimentales précédentes.
- ✓ Les constantes élastiques (C_{ij}) obtenues pour le cas du monocristal, satisfont aux conditions de stabilité mécanique des deux polymorphes du composé BeP_2N_4 et celles du composé Si_3N_4 sur toute la gamme de pression d'étude considérée.
- ✓ Pour le cas du polycristal, les modules élastiques caractéristiques (B , G , E , σ) déduits des constantes (C_{ij}) montrent que :
 - le rapport B / G des deux composés BeP_2N_4 et Si_3N_4 indique qu'ils sont de nature plutôt fragile dans leurs phases spinelles et ductile notamment pour le composé Si_3N_4 , dans sa phase structurale hexagonale.

Conclusion générale

- Les valeurs du coefficient de Poisson (σ) obtenues à pression et température nulles, exhibent un caractère presque ionique (covalent) des liaisons chimiques respectivement pour les structures phénakite, hexagonale (spinelles) des deux composés BeP_2N_4 et Si_3N_4 , ce qui se concorde bien avec les calculs antérieurs.
 - Les valeurs du minimum de la conductivité thermique κ_{\min} calculé en utilisant les modèles de Clarke et de Cahill sont faiblement sensibles à la pression où celles estimées par le modèle de Cahill sont supérieures à celles de Clarke pour les deux composés dans leurs différentes phases structurales.
 - Il y a une forte anisotropie élastique dans le module de Young pour les polymorphes des deux composés BeP_2N_4 et Si_3N_4 .
 - Les deux composés exhibent une dureté remarquable notamment dans leurs phases cristallines spinelles.
-
- ✓ Les structures de bandes électroniques montrent que les composés BeP_2N_4 et Si_3N_4 à $P = 0$ GPa, sont des semiconducteurs à large gap fondamental (isolants) de type indirect $A-\Gamma$ et $\Delta-\Gamma$ respectivement dans leurs phases stables, et de type direct $\Gamma-\Gamma$ dans leurs phases spinelles à haute pression.
 - ✓ Les différents gaps énergétiques calculés pour les deux composés BeP_2N_4 et Si_3N_4 présentent un comportement presque linéaire et croissant en fonction de la pression dans leurs différentes phases structurales en préservant les mêmes types des gaps électroniques fondamentaux.
 - ✓ Différentes quantités optiques ont été calculées et analysées telles que l'anisotropie optique, gap optique, constantes diélectriques statiques ainsi que les transitions électroniques inter-bandes.
 - ✓ En utilisant le modèle quasi harmonique de Debye (QHDM), les propriétés thermodynamiques des deux composés BeP_2N_4 et Si_3N_4 ont été traitées en fonction de la température et la pression. Les résultats obtenus par nos calculs sont en bon accord avec ceux des travaux disponible dans la littérature ce qui concerne le matériau Si_3N_4 . Tandis que pour le composé BeP_2N_4 ces propriétés sont pour la première fois investiguées que ce soit à basse et haute pression ou température.
 - ✓ Nous espérons que les données obtenue par notre travail pourront être un soutien théorique pour les expérimentateurs et servent comme une base pour de futures

Conclusion générale

expériences et études théoriques afin d'avoir un aperçu sur les applications technologiques éventuelles sur les matériaux concernés dans notre étude.

- ✓ En perspective une étude sera envisagée sur des systèmes appartenant à la même famille des nitrures ternaires contenant les éléments alcalino-terreux lourds à savoir (XP_2N_4 où $X = Ba, Ca, Sr$ et Ra) qui ont des propriétés structurales différentes à celles de BeP_2N_4 engendrant donc des propriétés physiques nouvelles et intéressantes où le rôle de la pression et la température sur ces propriétés aura un effet primordial et important.

باستعمال طريقة شبه الكمون والموجات المستوية (PPW) واعتمادا على نظرية DFT مع تقريب LDA و المسجلة في برنامج الحساب CASTEP قمنا بدراسة أولية للخصائص البنيوية، المرنة، الإلكترونية، البصرية والديناميكية الحرارية للمركبات Si_3N_4 و BeP_2N_4 . معاملات البنية البلورية، التوازن البنيوي والانتقال الطوري (phenakite، hexagonal و spinel) للأشكال المتعددة لهذه المركبات تمت معالجتها وهي تتوافق جيدا مع نتائج الأبحاث العلمية المتوفرة. تم حساب ثوابت مرونة أحادية البلورة ومتعدد البلورات المرنة وخصائصها بدلالة الضغط. كما تم حساب الحد الأدنى للناقلية الحرارية للمركبات BeP_2N_4 و Si_3N_4 بواسطة نماذج Cahill و Clarke. تمت معالجة التباين المرن لمتعددي الأشكال السابق ذكرهما. مجالات طاقة إلكترونية أساسية غير مباشرة $A - \Gamma$ و $\Delta - \Gamma$ تم استنتاجها بالنسبة لكل من Si_3N_4 و BeP_2N_4 على الترتيب. تم أيضا حساب دالة العازلية الكهربائية، معامل الإنكسار، معامل الإخماد، معامل الإمتصاص، الإنعكاسية، دالة فقدان الطاقة بدلالة تواتر الطاقة. بتوظيف نموذج شبه التوافقي لـ Debye (QHDM) تمت دراسة بعض المقادير الديناميكية الحرارية العيانية للمرة الأولى بدلالة الضغط و الحرارة لطوري المركب BeP_2N_4 .

كلمات مفاتيح: نظرية دالية الكثافة، تأثير الضغط، التحول الطوري، الخصائص البنيوية، خصائص المرونة، الخصائص الإلكترونية، الخصائص البصرية و الخصائص الديناميكية الحرارية

Abstract

Using the pseudopotential plane wave (PPW) method based on the density functional theory (DFT) with the local density approximation functional (LDA) implemented CASTEP package, an ab initio study of the structural, elastic, electronic, optical and thermodynamic properties of compounds BeP_2N_4 and Si_3N_4 has been realised. Calculated lattice parameters, structural stability and phase transition pressure (phenakite, hexagonal and spinel) of both polymorphs of these compounds have been treated and are in good agreement with available data. Pressure dependence of the single-crystal and polycrystalline elastic moduli and their related properties has been investigated. Thermal conductivity minimums for both BeP_2N_4 and Si_3N_4 polymorphs have been estimated through Clarke's and Cahill's models. Elastic anisotropy has been analyzed for both considered polymorphs. Indirect electronic fundamental band gaps $A - \Gamma$ and $\Delta - \Gamma$ have been deduced for BeP_2N_4 and Si_3N_4 respectively. Dielectric function, refractive index, extinction coefficient, absorption coefficient, reflectivity and energy loss function have been calculated as function of frequency. Employing the quasi-harmonic Debye model (QHDM), pressure and temperature dependence of some macroscopic thermodynamic parameters have been estimated and predicted for the first time for both phases of the title compound BeP_2N_4 .

Keywords: Density functional theory, pressure effect, phase transition, structural properties, elastic properties, electronic properties, optical properties and thermodynamic properties.

Résumé

En utilisant la méthode du pseudopotentiel et ondes planes (PPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation de la densité locale (LDA) implémentée dans le code CASTEP, une étude ab initio des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés BeP_2N_4 et Si_3N_4 a été réalisée. Les paramètres structuraux, la stabilité structurale ainsi que la transition de phase (phénakite, hexagonale et spinelle) des polymorphes de ces composés ont été traités et sont en bon accord avec les travaux disponibles dans la littérature. La dépendance en fonction de la pression des modules élastiques monocristallins et polycristallins et leurs propriétés associées a été investiguée. Les valeurs des minimums de la conductivité thermique des polymorphes BeP_2N_4 et Si_3N_4 ont été estimées par les modèles de Clarke et de Cahill. L'anisotropie élastique a été analysée pour les deux polymorphes. Des gaps électroniques fondamentaux indirects $A - \Gamma$ et $\Delta - \Gamma$ ont été déduits pour BeP_2N_4 et Si_3N_4 respectivement. La fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption, la réflectivité et la fonction de perte d'énergie ont été calculés en fonction de la fréquence. En employant le modèle quasi-harmonique Debye (QHDM), certains paramètres thermodynamiques macroscopiques ont été estimés et prédits pour la première fois en fonction de la pression et la température pour les deux phases structurales du composé BeP_2N_4 .

Mots clés: théorie de la fonctionnelle de la densité, effet de la pression, transition de phase, propriétés structurales, propriétés élastiques, propriétés électroniques, propriétés optiques et propriétés thermodynamiques.