

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



THÈSE

Présentée à la faculté des sciences

Département de Physique

Pour l'obtention du diplôme de

Doctorat LMD

Option : **Physique de la matière condensée**

Par :

HADJI Souad

THÈME

Prédiction théorique des propriétés physiques fondamentales de l'alliage quaternaire $Ba_3Ca_2Si_2N_6$: inspiration Ab Initio

Soutenu publiquement, le 08 / 06 /2021 devant le Jury composé de :

Dr. Baaziz Hakim	Pr. Université Mohamed Boudiaf, M'sila	Président
Dr. Cherrad djellal	MCA, Université de Sétif 1	Directeur de thèse
Dr. Derafa achour	MCA, Université de Sétif 1	Examineur
Dr. Boukelkoul mebarek	MCA, Université de Sétif 1	Examineur
Dr. Charifi zoulikha	Pr. Université Mohamed Boudiaf, M'sila	Examineur
Dr. Khelifa Haddadi	MCA, Université de Sétif 1	invité

Remerciements

Je remercie tout d'abord Allah le très-haut de m'avoir donné la force pour franchir un pas vers le chemin du savoir et de réaliser ce modeste travail. Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire : Elaboration de Nouveaux Matériaux et leurs Caractérisations (ENMC) à l'Université Ferhat Abbas Sétif 1, sous la direction de Monsieur le Docteur CHERRAD Djellal Mes vifs remerciements vont également à Monsieur le Docteur Cherrad Djellal, mon encadreur.

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

J'exprime ma profonde gratitude à monsieur T. Chihi, Maître de Conférences -A- à l'Université FERHAT ABBAS de Sétif, qui a honoré notre travail en acceptant la présidence du jury. Mes remerciements s'adressent également aux membres de jury : monsieur A. Derafa , Maître de Conférences -A- à l'Université FERHAT ABBAS de Sétif, madame Z. Cherifi Professeur à l'université Université Mohamed Boudiaf- M'sila

; et monsieur H. Baaziz Maître de Professeur à l'université Université Mohamed Boudiaf- M'sila qui ont apporté tous leurs soins dans l'évaluation de ce travail.

dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

A Mes Très Chers Parents

Tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je vous porte, ni la profonde gratitude que je vous témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé de consentir pour mon instruction et mon bien-être. C'est à travers vos encouragements que j'ai opté pour cette noble profession, et c'est à travers vos critiques que je me suis réalisée. J'espère avoir répondu aux espoirs que vous avez fondé en moi. Je vous rends hommage par ce modeste travail en guise de ma reconnaissance éternelle et de mon infini amour.

A Mes Très chère Frères

A Mes Très chère sœurs

Mes nieces

Mes Très Chère Amiees

Nomenclature

Liste des abréviations les plus couramment utilisées :

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

Liste des figures

Figure I.1 : <i>La structure cristalline du composé $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.</i>	03
Figure II.1 : <i>Organigramme du cycle auto-cohérent de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.</i>	22
Figure II.2 : <i>Illustration schématique de l'intérêt de remplacer un potentiel « tout électron » par un pseudopotentiel.</i>	26
Figure IV.1: <i>La structure monoclinique de $Ba_3Ca_2Si_2N_6$</i>	35
Figure IV.2: <i>Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans la structure triclinique de $Ba_3Ca_2Si_2N_6$, obtenue avec la GGA.</i>	39
Figure IV.3: <i>Equation d'état $P(V)$ pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$, obtenue avec la GGA.</i>	41
Figure IV.4: <i>Evolution des paramètres de réseau a, b et c avec la pression (a) et la variation l'angle β en fonction de la pression (b) pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.</i>	43
Figure IV.5 : <i>Variation de la distance normalisée des liaisons chimiques d/d_0 en fonction de la pression adaptée à un lissage polynômial.</i>	44
Figure IV.6: <i>La première zone de Brillouin d'un réseau cristallin monoclinique.</i>	47
Figure IV.7 : <i>Structure de bandes électroniques (à gauche) et densités d'états électroniques totales (à droite) de $Ba_3Ca_2Si_2N_6$ calculées à 0 GPa avec GGA et LDA.</i>	48
Figure IV.8: <i>Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.</i>	50
Figure IV.9: <i>Bande interdite de $Ba_3Ca_2Si_2N_6$ suivant les directions des hautes symétries en fonction de la pression.</i>	53
Figure IV.10: <i>Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$ obtenues en utilisant GGA.</i>	56
Figure IV.11: <i>Dépendance énergétique de l'absorption α pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.</i>	58
Figure IV.12: <i>Indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.</i>	61
Figure IV.13: <i>Spectre de réflectivité optique $R(\omega)$ et spectre de perte d'énergie d'électrons $L(\omega)$ pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.</i>	62
Figure IV.14: <i>L'indice de réfraction statique $n(0)$, l'indice de réfraction $R(0)$ et le coefficient diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ en fonction de la pression pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.</i>	64
Figure IV.15: <i>Variation des constantes élastiques C_{ij} avec la pression pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.</i>	75
Figure IV.16: <i>Effet de la pression sur le module de compression B, module de</i>	77

cisaillement G et le module de Young E de $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.

- Figure IV.17:** *Effet de la pression sur les rapports de Pugh et de Poisson de $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.* 77
- Figure IV.18 :** *Variation la température de Debye θ_D et les vitesses d'ondes élastiques (V_L , V_T et V_m) en pression pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$, obtenue avec la GGA.* 79
- Figure IV.19:** *Variation des facteurs d'anisotropies de cisaillement de $Ba_3Ca_2Si_2N_6$ en fonction de la pression par GGA.* 80
- Figure IV.20:** *Variation des coefficients d'anisotropies en compression A_{comp} , en cisaillement A_{shear} et anisotropie universel A^U de $Ba_3Ca_2Si_2N_6$ en fonction de la pression.* 81
- Figure IV.21:** *Variation du volume de la maille avec la température différentes pressions pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.* 85
- Figure IV.22:** *Variation du volume de la maille avec la pression différentes températures pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.* 85
- Figure IV.23:** *Variation du module de compressibilité avec la température à différentes pressions pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.* 87
- Figure IV.24:** *Variation du module de compressibilité avec la température à différentes pressions pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.* 87
- Figure IV.25:** *Variation du coefficient d'expansion α avec la température à différentes pressions pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.* 89
- Figure IV.26:** *Variation du coefficient d'expansion α avec la pression à différentes températures pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.* 89
- Figure IV.27:** *Variation de la capacité calorifique C_V avec la température à différentes pressions pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.* 90
- Figure IV .28:** *Variation de la capacité calorifique C_P avec la température à différentes pressions pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.* 91
- Figure IV.29:** *Variation de la capacité calorifique C_V avec la pression à différentes températures pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.* 91
- Figure IV.30:** *Variation de la capacité calorifique C_P avec la pression à différentes températures pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.* 92
- Figure IV.31:** *Variation de la température de Debye avec la température à différentes pressions pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.* 93

Figure IV .32: *Variation de la température de Debye avec la pression à différentes températures pour Ba₃Ca₂Si₂N₆.*

94

Liste des tableaux

Tableau IV.1: Les coordonnées atomiques de la structure monoclinique de $Ba_3Ca_2Si_2N_6$ calculés à 0 GPa et 0 K avec la GGA(a) et LDA (b)	36
Tableau IV.2: Paramètres structuraux d'équilibre (à 0 GPa et 0 K), le volume d'équilibre V_0 , la densité ρ et distances interatomiques d de $Ba_3CaSi_2N_6$, avec GGA et LDA en comparaison avec les mesure expérimentales. $\Delta\% = (x_{cal} - x_{exp}) / x_{exp}$	37
Tableau IV.3 : Energie d'équilibre E_0 , du volume d'équilibre V_0 , module de compressibilité B_0 et de sa dérivée en pression B' pour le composé $Ba_3Ca_2Si_2N_6$, telles qu'obtenues par méthodes différentes : l'ajustement de l'équation d'état (EOS) P-V et E-V Murnaghan (M.), l'ajustement EOS P-V et E-V Birch-Murnaghan (B.M.) et l'ajustement EOS P-V et E-V Vinet.(a) par méthode GGA, (b) par méthode LDA.	42
tableau IV.4 : La variation des longueurs de liaisons d/d_0 , La dureté, k , des liaisons de $Ba_3Ca_2Si_2N_6$, calculée par lissages des distances interatomique normalisées d/d_0 obtenues par méthode GGA avec une fonction polynomiale de deuxième ordre.	45
Tableau IV.5: Masse effective des électrons et des trous calculés (m_e^* et m_h^* , en unité de masse d'électrons libres m_0) pour le composé $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.	51
Tableau IV.6: Résultats de l'analyse de population de Mulliken : charges partielles et totales et charges transférées (e) de $Ba_3Ca_2Si_2N_6$ obtenus avec la GGA et LDA.	52
Tableau IV.7: Constante diélectrique statique calculée ($\epsilon_1(\omega \rightarrow 0)$), indice de réfraction statique ($n(\omega \rightarrow 0)$) et réflectivité statique ($R(\omega \rightarrow 0)$) pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.	57
Tableau IV.8: Constantes élastiques anisotropes C_{ij} (en GPa), et constantes de complaisance S_{ij} (en $10^{-4} GPa^{-1}$), pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$, calculées à 0 GPa dans le cadre des approximations GGA et LDA.	67
Tableau IV.9: Module de compression (B en GPa), module de cisaillement (G en GPa), module de Young isotrope et anisotrope (E en GPa), le rapport de Poisson isotrope et anisotrope (σ) et anisotropie élastique pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$, calculées à 0 GPa dans le cadre des approximations GGA et LDA.	72
Tableau IV.10: Vitesses de propagation des ondes acoustique isotropes longitudinales, transversales et moyennes du son (V_L , V_T et V_m respectivement, en m/s) et la température de Debye (θ_D en K) pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.	73

Tableau IV.11 : *variation des constantes élastiques en fonction de la pression $C_{ij}(P)$ du composé $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.*

74

Table des matières

Remerciements	I
Dédicaces	II
Résumé	III
Abstract	III
ملخص	IV
Nomenclature	V
Liste des figures	VI
Liste des tableaux	IX

Chapitre I : Introduction générale

I.1.Introduction	1
I.2. Synthèse des nitrures quaternaires	1
I. 3.Nitrures de silicium alcalino-terreux de baryum quaternaire $Ba_3Ca_2Si_2N_6$	2
I.4. Les objectifs de la thèse	3
I.5. L'état de l'art	4
I.6. Structure de la thèse	4
Bibliographies	5

Chapitre II: Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et La méthode des Pseudo potentiel (PP)

II.1.Théorie de la fonctionnelle de la densité	12
II.1.1 Introduction	12
II.1.2.Approximation de Born-Oppenheimer	13
II.1.3.Approximation de Hartree	14
II.1.4. Approximation de Hartree-Fock	14
II.1.5.Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	16
II.1.5. 1.Théorème de Thomas-Fermi	17
II.1.5.2.Théorie de Hohenberg et Kohn	17
II.1.5.2.3.Equations de Kohn et Sham	18
II.1 .6.Cycle d'auto-cohérence	20
II.1.7.Fonctionnelle d'échange et de corrélation	23
II.1.7.1.Approximation de la densité locale (LDA)	23
II.1.7.2. Approximation du gradient généralise (GGA)	24
II.2. Méthode des pseudopotentiels-ondes planes	25
Bibliographies	

Chapitre III: Détails des calculs

III.1.Détails des calculs	30
III.2. L'optimisation de la géométrie avec CASTEP	31
III .3. Paramètres de calculs	31
Bibliographies	

Chapitre IV: Résultats et Discussion

IV.1. Propriétés structurales	35
IV .1.1. Propriétés structurales à pression nulle	35
IV.1.1.1. Propriétés structurales à l'équilibre de $Ba_3Ca_2Si_2N_6$	36

IV.1.1.2. Equation d'état de $Ba_3Ca_2Si_2N_6$	38
IV .1.2. Effet de la pression sur les paramètres structuraux de $Ba_3Ca_2Si_2N_6$	42
IV.2. Les propriétés électroniques	46
IV.2.1. Propriétés électroniques à pression nulle	46
IV.2.1.1. Structure de bandes électroniques	46
IV.2.1.2. Densité d'états électroniques	48
IV.2.1.3. Masse effective des électrons et trous	51
IV .2.1.4. Analyse de population de Mulliken	51
IV.2.2. Effet de la pression sur les propriétés électroniques de $Ba_3Ca_2Si_2N_6$	53
IV.3. Les propriétés optiques	54
IV.3.1. Étude à pression nulle	54
IV.3.1.1. Fonction diélectrique	54
	57
IV.3.1.2. Coefficient d'absorption	59
IV.3.1.3. Indice de réfraction et coefficient d'extinction	61
IV.3.1.4. Réflectivité et fonction de perte d'énergie	63
IV.3.2. Étude de quelques paramètres optiques sous pression	63
IV.4. Les propriétés élastiques	65
IV.4.1. Propriétés élastiques du composé $Ba_3Ca_2Si_2N_6$ à pression nulle	65
IV.4.1.1 Constantes élastiques anisotropes C_{ij}	65
IV.4.1.2. Stabilité mécanique	67
IV.4.1.3. Les modules d'élasticités polycristallins	68
IV.4 .1.4. Anisotropie élastique	70
IV.4.1.5. Température de Debye et les vitesses d'ondes élastiques	72
IV.4.2. Effet de la pression sur les propriétés élastiques du composé $Ba_3Ca_2Si_2N_6$	73
IV.4.2.1. Effet de la pression sur les C_{ij}	74
IV.4.2.2. Stabilité mécanique sous pression	75
IV.4.2.3. Effet de la pression sur les modules d'élasticité isotropes	76
IV.4.2.4. Température de Debye et les vitesses d'ondes élastiques sous pression	78
IV.4.2.5. Anisotropie élastique sous pression	79
IV.5. Propriétés thermiques	82
IV.5.1. Modèle du quasi harmonique de Debye	82
IV.5.1. Effet de la température sur le volume	84
IV.5 .2. Effet de la température sur le module de compressibilité	86
IV.5.3. Coefficient d'expansion thermique	88
IV .5.4. Capacité Calorifique	90
IV.5.5. Température de Debye	93
Bibliographies	
Conclusion générale	99

CHAPITRE I

INTRODUCTION GÉNÉRALE

I.1.Introduction

Depuis le milieu des années 1980, Les semi-conducteurs à base de nitrure sont une classe importante de matériaux qui suscitent un intérêt croissant de la part des chercheurs théoriques et expérimentaux [1-36]. En raison de leurs nombreuses propriétés physiques et chimiques (tel que la faible compressibilité, la stabilité chimique et thermique élevées, une inertie chimique et aux rayonnements et des semi-conducteurs) utiles qui répondent aux exigences de vastes domaines technologiques. En effet, les semi-conducteurs à base de nitrure sont impliqués dans des dispositifs électroluminescents hautes performances, photodétecteurs ultraviolets, les diodes, lasers, [1,2] conversion de la lumière solaire en électricité, photocatalyse, production d'hydrogène, [3] batteries lithium-ion, [37] dispositifs magnétiques et électroniques, pièces d'usure de moteur automobile, outils de coupe [38,39] et ainsi de suite.

Dans la recherche d'autres matériaux de nitrure ayant les propriétés intéressantes du binaire et ayant en même temps d'autres nouvelles propriétés qui permettent de nouvelles applications limitées par les propriétés des nitrures binaires, telle qu'une bande interdite optimale pour une plus grande efficacité des dispositifs possibles, une inertie chimique et radiative de haute performance, l'attention a été attirée sur les nitrures ternaires et quaternaires [7- 25]. Ces nouveaux nitrures offrent un éventail plus large de propriétés mécaniques, électriques, électroniques, optiques et chimiques intéressantes qui en font des candidats potentiels pour de nouvelles applications technologiques probables.

I.2. Synthèse des nitrures quaternaires

Par diverses voies de synthèse, une gamme de nombreux nouveaux nitrures ternaires et quaternaires a été synthétisée et la compréhension des caractéristiques structurales des nitrures est en expansion [41-48]. En particulier, en utilisant du Na fondu comme fondant, de nombreux composés de nitrure contenant des alcalino-terreux avec des structures et des propriétés intéressantes ont été synthétisés [49-57]. Il a été suggéré que les éléments alcalino-terreux amélioreraient la solubilité de l'azote, un réactif majeur, dans le flux. Des monocristaux de nombreux composés nitrures ternaires et quaternaires contenant du Ge ou du Ga peuvent être obtenus lorsque Li a été ajouté à des mélanges réactionnels de leurs éléments constitutifs [29]. Lors de l'obtention de ces nitrures métalliques, du métal alcalino-terreux était souvent ajouté dans le Na fondu pour améliorer la solubilité de l'azote, et finalement incorporé dans les produits nitrures. Dans la plupart des cas, les produits nitrures contenaient des anions de nitrido- métalloïde dont la charge était contre balancée par des cations alcalino-terreux [57].

Une petite quantité de Li dans les mélanges de réactifs a apparemment facilité la croissance de monocristaux [58]. Des exemples de cristaux simples de nitrure synthétisés dans les mélanges réactionnels contenant du Li sont Sr_3GaN_3 [58], Sr_6GaN_5 [58], $\text{Sr}_6\text{Ge}_5\text{N}_2$ [59], $\text{Ba}_6\text{Ge}_5\text{N}_2$ [62], $\text{Ba}_9\text{Ge}_3\text{N}_{10}$ [63], $\text{Sr}_3\text{GeMgN}_4$ [59], Sr_2GeGaN [31].

Il est intéressant de noter que les métaux alcalino-terreux lourds et de grande taille (Sr et Ba) sont prévalant, et le Ca contenant des quaternaires Le nitrure est rare. En outre, les produits contenant du Sr ou du Ba Les nitrures quaternaires sont généralement obtenus sous forme de paires isostructurales. Cette caractéristique isostructurale a également été observée dans les nitrures obtenus par nos soins, tels que $\text{Sr}_6\text{Ge}_5\text{N}_2$ [62], $\text{Ba}_6\text{Ge}_5\text{N}_2$ [62], $\text{Sr}_3\text{GeMgN}_4$ [59], et $\text{Ba}_3\text{GeMgN}_4$ [65]. Une paire isostructurale a également été obtenue sous forme de sous-nitrures, comme Sr_2GeGaN [64], et Ba_2GeGaN [53]. Pour ces exemples, Leurs efforts n'étaient pas de synthèse d'un analogue du Ca n'a pas été aussi productif qu'on pourrait l'espérer .

Dans notre travail, nous nous intéressons à étudier les propriétés physiques du matériau quaternaire à base d'azote et de alcalino-terreux (Ba et Ca) contenant un élément métalloïde du groupe principal IV (Si). A notre connaissance et à part l'élaboration et la détermination de paramètres structurales de ce matériau quaternaire $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ [66], leurs propriétés physiques fondamentales n'ont pas encore été étudiées expérimentalement ou théoriquement. Le $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ par H. Yamane and H. Morito en 2013 [66] a été synthétisé dans des tubes scellés et ils utilisent les matériaux de départ sont Ba, Ca, Si, NaN_3 et du Na et chauffé à 900°C dans un four électrique.

I. 3. Quaternaire nitrure $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$

Le nitrure de silicium calcium baryum $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ est constitué par :

- Baryum Ba : est un métal alcalino-terreux, Il a été découvert par Hope en 1791. où ($Z = 56$, configuration électronique : $[\text{Xe}] 6s^2$, Il existe souvent sous forme d'anion Ba^{2+} , température de fusion 725k, les composés du baryum très nocif à la santé.
- Calcium Ca : ($Z= 20$, $[\text{Ar}] 4s^2$) a été découvert par Davy en 1808.
- Silicium Si: ($Z= 14$, $[\text{Ne}] 3s^23p^2$: Le silicium est le matériau semiconducteur le plus utilisé pour la fabrication des dispositifs microélectroniques ainsi que des cellules photovoltaïques , Le silicium existe sous différentes formes :sous forme multicristalline et monocristalline La bande interdite (gap $E_g=1,12\text{ eV}$) pour les couches massives, sous forme amorphe et polycristalline pour les couches minces.il est combiné par

d'autres éléments du groupe V comme par exemple l'azote N [67] pour former des matériaux binaires présentant un grand intérêt en raison de leurs propriétés physique.

➤ Azote N ($Z=7$, [He] $2s^2 2p^3$) a été découvert en 1772 par Rutherford, L'Azote est un élément en état d'oxydation (-3) avec deux isotopes naturels (^{14}N et ^{15}N).

Le composé $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ se cristallise dans la structure monoclinique à température ambiante [66], sous un groupe d'espace $C12/c1$ (no. 15), et avec quatre unités de formule ($Z = 4$) par maille unitaire [66]. La Figure I.1 représente la structure cristalline du composé $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$. Les positions atomiques sont comme suit : Ba1 : 4e (0,0.59819, 1/4), Ba2 : 8f (0.061,0.263,0.494), Ca1 : 8f(0.152,0.064,0.217), Si1 : 8f(0.279,0.353,0.079), N1 8f:(0.436,0.453 ,0.129), N1 8f:(0.284,0.089,0.055) et N 3 8f:(0.165,0.040,0.158). Les valeurs expérimentales des paramètres de maille de $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ sont : $a=10.0561\text{Å}$, $b=6.7375\text{Å}$ et $c=13.3373\text{Å}$. De nouveaux nitrures quaternaires de $\text{Ba}_3\text{Ca}_2 [\text{Si}_2\text{N}_6]$ contenant des groupes anioniques isolés de $[\text{Si}_2\text{N}_6]^{10-}$ tétraèdres doubles ont été synthétisés en utilisant un flux de Na. Une nouvelle structure de type $\text{Ba}_3\text{Ca}_2 [\text{Si}_2\text{N}_6]$ obtenue par combinaison d'atomes Ba et Ca s'est avérée être isostructurale avec $\text{Ca}_5 [\text{Si}_2\text{N}_6]$ (monoclinique, $C2 / c$) [66].

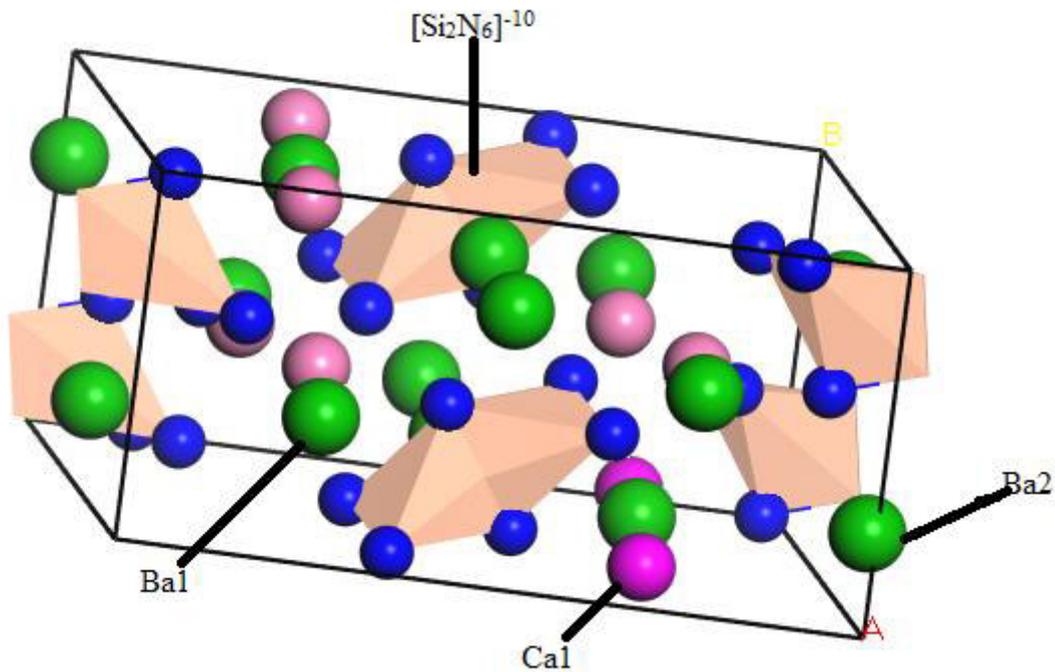


Figure .I.1 : La structure cristalline du composé $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$.

I.4. Les objectifs de la thèse

A notre connaissance, il n'y a pas d'étude théorique ou expérimentale des propriétés électroniques, optiques, élastiques et thermodynamiques du matériau quaternaire à base d'azote $Ba_3Ca_2Si_2N_6$. D'autre part, aucune étude théorique de propriété structurale. Ce composé a été synthétisé sous forme de monocristal et sa structure cristalline a été déterminée par Yamane et Morito [66]. Par conséquent, le présent travail vise à prédire, pour la première fois, certaines des propriétés inexplorées de $Ba_3Ca_2Si_2N_6$, à savoir les propriétés thermodynamiques, élastiques, électroniques et optiques, en utilisant le formalisme des pseudo potentiels et les ondes planes (PP-PW) basé sur la DFT comme elle est implémentée dans le code CASTEP[68,70]. Nous avons utilisé les deux approximations GGA-PBESol et LDA-PZ [69] Dans cette étude, les différentes propriétés étudiées pour ce matériau investis ont été examinées sous l'effet de la pression entre 0 et 20 GPa. Etude des propriétés thermodynamiques de composé considéré dans une plage de température allant de 0 à 850K en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye moyennant le programme Gibbs [71].

I.5. L'état de l'art

- Boudrifa et al [73] ont étudié les propriétés structurales, électroniques, optiques, élastique et thermodynamiques de nitrure quaternaire $Li_4Sr_3Ge_2N_6$ sous l'effet de pression (0 à 30 GPa) en utilisant l'approche des pseudo-potentiels-ondes planes (PP-PW: *Pseudopotential-Plane Wave*) basée sur la DFT. Ils ont montré que $Li_4Sr_3Ge_2N_6$ a un gap indirect A- Γ égale à 2.14 eV. Ils ont trouvé que la valeur du rapport de Pugh B/G est égale à 1.5 ce qui classe $Li_4Sr_3Ge_2N_6$ comme matériau fragile. Concernant les propriétés thermodynamique ; ils ont calculé les variations du coefficient de dilatation volumique et la capacité calorifique en fonction de la température pour une gamme allant de 0 à 1000K. Ils ont montré qu'aux basses températures, les capacités calorifiques à volume constant C_V et à pression constante C_P augmentent rapidement avec l'augmentation de la température (T) comme T^3 , et à des hautes températures, C_V s'approche de la limite de Dulong-Petit et C_P s'écarte du C_V .
- Haddadi et al [72] ont étudié les propriétés structurales, électroniques, optiques, élastique de nitrure quaternaire $CaLiAlN_2$ sous l'effet de pression (de 0 à 20 GPa) en utilisant la méthode PP-PW via l'approximation Approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation). Ils ont montré que $CaLiAlN_2$ possède un gap indirect (Γ -Z) est égal à 2.725 eV et qu'à pression nulle le B/G est de 1.24, ce qui classe $CaLiAlN_2$ comme matériau fragile. Leur étude a montré que $CaLiAlN_2$ est mécaniquement stable, Ils ont

calculé les propriétés optiques telles que les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique, les indices de réfraction, le coefficient d'absorption, le spectre de réflectivité et la fonction de perte d'énergie électronique sont prédits pour un monocristal avec des radiations incidentes polarisées le long des trois directions cristallographiques principales et également pour le matériau polycristallin. Les propriétés optiques sont présentées une anisotropie notable.

Bouhemadou et al [4], ont étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques de LiCaGaN_2 sous l'effet de pression (0 à 20 GPa), en utilisant l'approche des pseudo-potentiels-ondes planes (PP-PW: *Pseudopotential-Plane Wave*) basée sur la DFT. Ils ont montré que LiCaGaN_2 a un gap direct Γ - Γ égale à 2.19 eV, se transforme en un indirect (Γ - Z) à $P= 8.61$ GPa. Ils ont trouvé que la valeur du rapport de Pugh B/G est égale à 1.27 ce qui classe LiCaGaN_2 comme matériau fragile, avec une anisotropie élastique.

I.6. Structure de la thèse

Dans le cadre de cette thèse, nous représentons :

- ❖ **Chapitre I** est consacré à l'introduction générale.
- ❖ **Chapitre II** est dédié aux fondements du cadre théorique de nos calculs; nous rappelons et exposons les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des Pseudo potentiels (PP)
- ❖ **Chapitre III** est consacré à présenter la méthode de calcul
- ❖ **Chapitre IV** expose nos résultats concernant les propriétés structurales, électronique, optique, élastiques et thermodynamiques du matériau étudié à pression et température nulles, ensuite nous montrons l'effet de la pression hydrostatique sur ces propriétés. Enfin une conclusion générale résumant nos résultats.

Référence

- [1] T. Matsuoka, Progress in nitride semiconductors from GaN to InN-MOVPE growth and characteristics, *SuperlatticeMicrostructure* 37 (2005) 19-32.
- [2] K.T. Lam, P.C. Chang, S.J. Chang, C.L. Yu, Y.C. Lin, Y.X. Sun, C.H. Chen, Nitride-based photodetectors with inactivated Mg-doped GaN cap layer, *Sens. Actuators A* 143 (2008) 191-195.
- [3] H. Yan, Y. Chen, S. Xu, Synthesis of graphitic carbon nitride by directly heating sulfuric acid treated melamine for enhanced photocatalytic H₂ production from water under visible light, *Int. J. Hydrog. Energy* 37 (2012) 125-133.
- [4] A. Bouhemadou, K. Haddadi, S. Bin-Omran, R. Khenata, Y. Al-Douri, S. Maabed, Structural, elastic, electronic and optical properties of the quaternary nitridogallate LiCaGaN₂: First-principles study, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 40 (2015) 64–76
- [5] K. Beldjoudi, F.A. Sahraoui, A. Bouhemadou, Pressure effect on the structural, elastic and thermodynamic properties of the BeP₂N₄ compound: First-principles investigation, *Comput. Condens. Mat.* 21 (2019) e00408.
- [6] A.J. Ghazai, W.J. Aziz, H. Abu Hassan, Z. Hassan, Quaternary n-Al_{0.08}In_{0.08}Ga_{0.84}N/p-Si-based solar cell, *Superlattices Microstruct.* 51 (2012) 480-485.
- [7] M. Jetter, C. Wächter, A. Meyer, M. Feneberg, K. Thonke, P. Michler, Quaternary Al_xIn_yGa_{1-x-y}N layers deposited by pulsed metal-organic vapor-phase epitaxy for high efficiency light emission, *J. Cryst. Growth* 315 (2011) 254-257.
- [8] P. Pust, S. Pagano, W. Schnick, Ca[LiAlN₂]: A Quaternary Nitridoaluminate, *Eur. J. Inorg. Chem.* 7 (2013) 1157-1160.
- [9] M.S. Bailey, Francis J. DiSalvo, Synthesis and crystal structure of LiCaGaN₂, *J. Alloys Compd.* 417 (2006) 50-54.
- [10] E. Orisakwe, B. Fontaine, D.H. Gregory, R. Gautier, J.F. Halet, Theoretical study on the structural, electronic and physical properties of layered alkaline-earth-group-4 transition-metal nitrides AEMN₂, *RSC Adv.* 4 (2014) 31981-31987.
- [11] G. Farault, R. Gautier, C.F. Baker, A. Bowman, D.H. Gregory, Crystal Chemistry and Electronic Structure of the Metallic Ternary Nitride, SrTiN₂, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3922-3929.
- [12] A. Kaur, E.R. Ylvisaker, Y. Li, G. Galli, W.E. Pickett, First-principles study of electronic and vibrational properties of BaHfN₂, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 155125-9.

- [13] M.Y. Chern, F.J. DiSalvo, Synthesis, structure, electric, and magnetic properties of CaNiN, *J. Solid State Chem.* 88 (1990) 459-464.
- [14] J.Y. Huang, L-C Tang, M.H. Lee, Ab initio study of the structural and optical properties of orthorhombic ternary nitride crystals, *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001) 10417–10431
- [15] A. Haddou, H. Khachai, R. Khenata, F. Litimein, A. Bouhemadou, G. Murtaza, Elastic, optoelectronic, and thermal properties of cubic CSi_2N_4 : an ab initio study, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 8235-8243
- [16] M. Moakafi, R. Khenata, A. Bouhemadou, N. Benkhattou, D. Rached Elastic, electronic and optical properties of SiGe_2N_4 under pressure: An ab initio study, *Phys. Lett. A* 373 (2009) 2393-2398.
- [17] A. Bedjaoui, A. Bouhemadou, S. Bin-Omran, Structural, elastic and thermodynamic properties of tetragonal and orthorhombic polymorphs of Sr_2GeN_2 : an ab initio investigation *High Pressure Research* 36 (2016) 198-219
- [18] R.S. Ningthoujam, N.S. Gajbhiye, Synthesis, electron transport properties of transition metal nitrides and applications, *Progress in Materials Science* 70 (2015) 50-154.
- [19] K. Haddadi, A. Bouhemadou, S. Bin-Omran, Structural, elastic, electronic, chemical bonding and thermodynamic properties of CaMg_2N_2 and SrMg_2N_2 : First-principles calculations, *Comput. Mater. Sci.* 53 (2012) 204-213
- [20] P.E. Schmid, R. Sanjinés, M. Diserens, C. Wiemer, Electronic states and mechanical properties in transition metal nitrides, F. Lévy, P. Hones, *Surface and Coatings Technology* 120–121 (1999) 284–290.
- [21] F. Arab, F. Ali Sahraoui, K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, Phase stability, mechanical and thermodynamic properties of orthorhombic and trigonal MgSiN_2 : an *ab initio* study, *Phase Transitions*, 89 (20) 480-513.
- [22] N.T. Ruiz, M. Segalés, D.H. Gregory, The chemistry of ternary and higher lithium nitrides, *Coordination Chemistry Reviews* 257 (2013) 1978-2014.
- [23] W. Schnick, *Angew. Chem., Solid-State Chemistry with Nonmetal Nitrides*, Int. Ed. 32 (1993) 806-818.
- [24] W. Schnick and H. Huppertz, Nitridosilicates-A Significant Extension of Silicate Chemistry, *Chem.–Eur. J.* 3 (1997) 679-683.
- [25] M. O'Keeffe, P. Rauch, F. J. DiSalvo, Structure of Ta_3N_5 at 16 K by time-of-flight neutron diffraction, *Acta Cryst.* C47 (1991) 2291-2294.

- [26] F. J. DiSalvo and S. J. Clarke, Ternary Nitrides - A Rapidly Growing Class of New Materials, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 1 (1996) 241-249.
- [27] D. H. Gregory, Structural families in nitride chemistry, *Dalton Trans.* (1999) 259-270.
- [28] R. Kniep, Ternary and Quaternary Metal Nitrides: A New Challenge for Solid State Chemistry, *Pure Appl. Chem.* 69 (1997) 185-192.
- [29] R. Niewa and H. Jacobs, Group V and VI Alkali Nitridometalates: A Growing Class of Compounds with Structures Related to Silicate Chemistry, *Chem. Rev.* 96 (1996) 2053-2062.
- [24] A. Simon, Group 1 and 2 suboxides and subnitrides-metals with atomic size holes and tunnels, *Coord. Chem. Rev.* 163 (1997) 253-270.
- [30] D.H. Gregory, Nitride chemistry of the s-block elements, *Coord. Chem. Rev.* 215 (2001) 301-345.
- [31] D.A. Headspith and M.G. Francesconi, Transition metal pnictide-halides: A class of under-explored compounds, *Top. Catal.* 52 (2009) 1611-1627.
- [32] L. Hongmei, W. Haiyan, Z. Guifu, B. Eve, M. M. Thomas, K. B. Anthony, J. Quanxi, A review of epitaxial metal-nitride films by polymer-assisted deposition, *Trans. Electr. Electron. Mater.* 11 (2010) 54-60.
- [33] J.M. Cameron, R.W. Hughes, Y. Zhao and D.H. Gregory, Ternary and higher pnictides; prospects for new materials and applications, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 4099-4118.
- [34] N.T. Ruiz, M. Segalés, D.H. Gregory, The chemistry of ternary and higher lithium nitrides, *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 1978-2014.
- [35] Z.A. Gál, P.M. Mallinson, H.J. Orchard, S.J. Clarke, Synthesis and Structure of Alkaline Earth Silicon Nitrides: BaSiN_2 , SrSiN_2 , and CaSiN_2 , *Inorganic Chemistry* 2004 43 (13), 3998-4006.
- [36] S.K. Deb, J. Dong, H. Hubert, P.F. McMillan, and O.F. Sankey, *Solid State Commun.* 114 (2000) 137.
- [37] Wen Z, Wang K, Chen L, Xie J. A new ternary composite lithium silicon nitride as anode material for lithium ion batteries. *Electrochem Commun.* 2006;8:1349–1352.
- [38] Chen XZ, Eick HA. J. A new quaternary nitride, $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{NbN}_4$. *Solid State Chem.* 1994;113:362–366.
- [39] Herle PS, Vasanthacharya NY, Hegde MS, Gopalakrishnan J. Synthesis of new transition metal nitrides, MWN_2 (M = Mn, Co, Ni). *J. Alloys Compd.* 1995;217:22–24.
- [40] Paul M. O'Meara, Marten G. Barker, Alexander J. Blake, Paul A. Cooke and Duncan H. Gregory, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 633–638

- [41] Schnick, W.; Huppertz, H. *Chem. Eur. J.* 1997, 3, 679.
- [42] Simon, A. *Coord. Chem. Rev.* 1997, 163, 253.
- [43] Kniep, R. *Pure & Appl. Chem.* 1997, 69, 185.
- [44] Niewa, R.; Jacobs, H. *Chem. Rev.* 1996, 96, 2053.
- [45] Röhr, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 1199.
- [46] Schnick, W. *Intl. J. Inorg. Mater.* 2001, 3, 1267.
- [47] Yamane, H.; Shimada, M.; DiSalvo, F. J. *Mater. Sci. Forum* 2000, 3, 325.
- [48] Gregory, D. H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1999, 259
- [49]. Yamane, H.; DiSalvo, F. J. *J. Alloys Comp.* 1996, 241, 69.
- [50] Clarke, S. J.; Kowach, G. R.; DiSalvo, F. J. *Inorg. Chem.* 1996, 35, 7009.
- [51] Yamane, H.; DiSalvo, F. J. *Acta Cryst.* 1996, C52, 760.
- [52] Clarke, S. J.; DiSalvo, F. J. *Inorg. Chem.* 1997, 36, 1143.
- [53] Clarke, S. J.; DiSalvo, F. J. *J. Alloys Comp.* 1997, 259, 158.
- [54] Clarke, S. J.; DiSalvo, F. J. *Inorg. Chem.* 2000, 39, 2631.
- [55] Gal, Z. A.; Clarke, S. J. *Chem. Commun.* 2005, 728.
- [56] Park, D. G.; Gal, Z. A.; DiSalvo, F. J. *J. Solid State Chem.* 2003, 172, 166.
- [57] Dong Gon Park, Zoltán A. Gál, and Francis J. DiSalvo, *Bull. Korean Chem. Soc.* 2005, Vol. 26, No. 10.
- [58] Dong Gon Park and Francis J. Di Salvo, *Bull. Korean Chem. Soc.* 2012, Vol. 33, No. 5.
- [59] Park, D. G.; Gal, Z. A.; DiSalvo, F. J. *Inorg. Chem.* 2003, 42, 1779.
- [60] Park, D. G.; DiSalvo, F. J. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2008, 29, 2413.
- [61] Park, D. G.; DiSalvo, F. J. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2009, 30, 1379.
- [62] Park, D. G.; Gal, Z. A.; DiSalvo, F. J. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2005, 26, 1543.

- [63] Park, D. G.; Dong, Y.; DiSalvo, F. J. *Solid State Sciences* 2008, 10, 1846.
- [64] Park, D. G.; DiSalvo, F. J. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2009, 30, 1379.
- [65] Park, D. G.; DiSalvo, F. J. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2011, 32, 355.
- [66] H. Yamane, H. Morito, Ba₄Mg[Si₂N₆], Ba₃Ca₂[Si₂N₆] and Ba_{1.6}Sr_{3.4}[Si₂N₆] – Quaternary barium alkaline-earth silicon nitrides containing isolated nitridosilicate anions of [Si₂N₆]¹⁰⁻, *J. Alloys Compd.* 555 (2013) 320-324.
- [67] G. Petzow and G. Herrmann, *M. Struct. Bonding.* 102 (2002) 47.
- [68] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, First principles methods using CASTEP, *Zeitschrift für Kristallographie.* 220 (2005) 567-570.
- [69] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 10 (2008) 1-4.
- [70] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark and M. C. Payne, *J. Phys. Cond. Matter.* 14 (2002) 2717.
- [71] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña. GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamique of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57-72.
- [72] K. Haddadi, A. Bouhemadou, S. Bin-Omran, S. Maabed, R. Khenata, *Philos. Mag.* 95 (2015) 41.
- [73] O. Boudrifa, A. Bouhemadou, N. Guechi, S. Bin-Omran, Y. Al-Douri, R. Khenata, First-principles prediction of the structural, elastic, thermodynamic, electronic and optical properties of Li₄Sr₃Ge₂N₆ quaternary nitride, *Journal of Alloys and Compounds* 618 (2015) 84–94.

CHAPITRE II

THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ ET LA MÉTHODE DU PSEUDO POTENTIEL

II.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité

II.1.1. Introduction

L'étude à l'échelle atomique des propriétés physico-chimiques d'un cristal est l'un des sujets traditionnels de la physique du solide. Actuellement, plusieurs méthodes théoriques ont été proposées pour interpréter les mesures expérimentales, prédire de nouveaux effets et modéliser de nouveaux matériaux à partir de calculs ab initio (de premier principe), qui utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètre d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes permettent de calculer pratiquement toutes les propriétés physiques des cristaux.

Un solide est constitué d'électrons (particules légères N) et de noyaux (particules lourds P) en interaction simultanée. forme des liaisons et participent à des réactions chimiques. Un solide est donc un système quantique comportant $(P + N)$ particules en interactions. Ces particules vérifient l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II.1})$$

Où H est l'Hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et potentielle). E est l'énergie totale du cristal, et ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du système.

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (\text{II.2})$$

$r_i = (1 \dots N)$ Représente les coordonnées des électrons, N est le nombre d'électrons et $R_i = (1 \dots P)$ sont les coordonnées des noyaux, P est le nombre d'atomes dans le système.

L'opérateur hamiltonien H d'un cristal qui englobe :

$$H = T_e + T_n + V_{n-e} + V_{n-n} + V_{e-e} \quad (\text{II.3})$$

Où:

$$\text{L'énergie cinétique des électrons : } T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$$

$$\text{L'énergie cinétique des noyaux : } T_n = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{k=1}^P \nabla_k^2$$

L'énergie potentielle d'attractive électrons-noyaux : $V_{n-e} = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^P U_{i,k} = - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|}$

L'énergie potentielle de répulsive noyaux-noyaux : $V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{K,L \neq k}^P U_{k,l} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{Z_l Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|}$

L'énergie potentielle de répulsive électron-électron : $V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j}^N U_{i,j} = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$

e : est la charge de l'électron.

m : est la masse de l'électron.

M : est la masse du noyau.

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

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

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

II.1.2 .Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927 , Born-Oppenheimer [1] ont publiés une méthode théorique simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger . L'approximation de Born-Oppenheimer Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, elle est justifiée par la masse d'électron sa nulle par rapport à celle de noyau. Par conséquent, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé. En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger (II.1). L'hamiltonien se réduit alors au terme de l'énergie cinétique des électrons, T_e , le potentiel dû à le répulsive électron-électron, V_{e-e} et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel extérieur engendré par les noyaux gelé, V_{n-e} .Ceci est formellement écrit comme suit

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.4})$$

Où H_e est l'hamiltonien électronique, nous pouvons définir une fonction d'onde φ_e comme fonction d'onde des électrons. L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit:

$$H_e \varphi_e = E_e \varphi_e \quad (\text{II.5})$$

Les fonctions propres ainsi obtenues conduisent directement à celles du système

$$\Psi_{\text{sys}}(r, R) = \chi_n(R) \varphi_e(r, R) \quad (\text{II.6})$$

Où $\chi_n(R)$ est la fonction d'onde des noyaux et $\varphi_e(r, R)$ est la fonction d'onde des électrons avec les noyaux fixes dans la position R . La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixes des noyaux. L'énergie du système sera:

$$E_{\text{sys}} = E_e + V_{n-n} \quad (\text{II.7})$$

L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger. Mais cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de l'interaction d'un nombre élevé d'électrons entre eux-mêmes. Par conséquent, des approximations supplémentaires sont nécessaires. De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger multiélectronique en décrivant par exemple l'approximation de Hartree-Fock et l'approximation de Hartree. La DFT fournit une méthode alternative en considérant comme quantité de base pour la description du système la densité électronique.

II.1.3. Approximation de Hartree

Pour résoudre le problème des interactions électron-électron, nous sommes obligés de faire des approximations. En 1928, Hartree [2] simplifie le problème à N électrons en interaction à un système d'électron unique, où chaque électron se déplace seul dans le champ moyen généré par les noyaux et les autres électrons. L'hamiltonien peut être écrit comme une somme d'hamiltoniens décrivant un seul électron.

$$H^{\text{elec}} = \sum_i^{N_e} H_i \quad (\text{II.8})$$

Avec

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + V(r) \quad (\text{II.9})$$

Tel que

L'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k) :

$$U_i(r_i) = -\sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k^0 - \vec{r}_i|}$$

R_k^0 : La position fixe des noyaux (k).

L'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les électrons (j) :

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Donc l'équation (II.9) s'écrit:

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(r) \tag{II.10}$$

Où $V(r)$ est le potentiel effectif (le champ effectif de Hartree), il contient le potentiel périodique dû aux ions et les effets dû aux interactions de l'électron avec tous les autres électrons. La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonctions d'onde des électrons.

$$\varphi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \varphi_e(r_1) \varphi_e(r_2) \varphi_e(r_3) \dots \varphi_e(r_n) \tag{II.11}$$

L'énergie de ce système égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$E = E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots E_n \tag{II.12}$$

$$\text{Avec: } H_i \varphi_i = E_i \varphi_i \tag{II.13}$$

$$H_e \varphi_e = E_e \varphi_e \tag{II.14}$$

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \varphi_i = E_i \varphi_i \tag{II.14}$$

L'approximation de Hartree obtenue sera simple à résoudre, mais ne fournit en général pas de bons résultats elle ne tient pas compte du principe d'exclusion de Pauli. Ce défaut est corrigé dans la méthode de Hartree-Fock.

II.1.4. Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock [3], tient compte de l'effet du spin électronique «principe d'exclusion de Pauli» pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Fock exprima la

fonction d'onde multiélectronique antisymétrique comme un déterminant de Slater [4] construit à partir de N fonctions d'ondes mono électroniques.

$$\varphi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \dots & \varphi_1(r_N) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \dots & \varphi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n(r_1) & \varphi_n(r_2) & \dots & \varphi_n(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.15})$$

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

L'approximation d'Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un seul corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif généré par les autres électrons. C'est pourquoi il faut résoudre l'hamiltonien mono-électronique de façon auto-cohérente en partant d'une fonction d'onde. Cependant, on montre que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant comme une somme de déterminants de Slater, cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pour ce là la fonctionnelle de la densité vient pour simplifier considérablement et de manière étonnante les calculs

II.1 .5. Théorie de la fonctionnelle de la densité

La DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) est la théorie qui a permis le grand développement que l'on connaît du calcul ab initio. La DFT a été développé pour résoudre le problème des nombreux corps. Du point de vue historique, la DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi [5, 6] à la fin des années 1920 qui proposent un modèle électronique à plusieurs corps basé sur la densité des électrons. , mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn [7] d'une part et Kohn et Sham [8] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT que l'on utilise aujourd'hui.

II.1.5. 1. Théorème de Thomas-Fermi

En réalité, La théorie de la fonctionnelle de la densité tire ses origines des travaux de Thomas et Fermi [5, 6] qui ont exprimé pour la première fois l'énergie d'un système en fonction de sa

densité électronique $\rho(\vec{r})$. Dans leur modèle qui repose sur la statistique de Fermi-Dirac, Thomas et Fermi divisent l'espace en éléments de volume dans lesquels les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité électronique constante et calculent l'énergie cinétique totale du système en intégrant sur toute l'espace l'énergie cinétique calculée dans chaque élément de volume. L'expression qu'ils obtiennent pour l'énergie cinétique totale est la suivante :

$$T_{TF} = C_F \int d\vec{r} \rho^{5/3}(\vec{r}) \quad (\text{II.16})$$

$$\text{Avec } C_F = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3}, \quad \rho(r) = \frac{N}{V} = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

Si cette expression de l'énergie cinétique est combinée avec les expressions classiques des énergies d'interaction électron-noyau et électron-électron, on obtient l'expression de Thomas-Fermi pour l'énergie totale d'un atome :

$$E_{TF}[\rho] = T_{TF}[\rho] + \frac{1}{2} \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} - Z \int d\vec{r} \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{R} - \vec{r}|} \quad (\text{II.17})$$

Voilà ainsi la première formulation de l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique. Cependant, à cause de l'approximation grossière de l'énergie cinétique exacte dans cette équation et de la négligence complète des effets d'échanges et de corrélation, le modèle de Thomas-Fermi n'a pas pu avoir de succès. Dirac (1930) [7], a proposé d'ajouter un terme de correction représentant les effets d'échange à la fonctionnelle de Thomas-Fermi. Mais malgré ces efforts le modèle de Thomas-Fermi-Dirac reste inutilisable.

II.1.5.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Deux théorèmes développés par Hohenberg et Kohn en 1964 [8] sont la fondamentale de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT. Ils ont remplacé la théorie de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie d'un système à plusieurs corps. Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn sont applicables pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Nous présentons dans ce qui suit leurs énoncés et nous essayons de les expliquer brièvement:

• **Premier théorème**

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe V_{ext} est donné: $E = E(\rho)$

$$E_{HK}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (II.18)$$

Le terme $\int \rho(r)V_{ext}(r)dr$ représente l'interaction noyaux-électrons et $F[\rho]$ est la fonction universelle qui contient les contributions à l'énergie notamment, cinétiques et coulombiennes. En tenant compte de l'approximation de Hartree. Nous pouvons décomposer $F[\rho]$ sous la forme :

$$F_{HK}[\rho] = T_{HK}[\rho] + \frac{1}{2} \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + E_{KS}(\rho) \quad (II.19)$$

Où T est l'énergie cinétique et le deuxième terme représente l'énergie électrostatique de répulsion des électrons (énergie de Hartree).

Le terme d'énergie $E_{xc}(\rho)$ (énergie d'échange et de corrélation) contient tous les effets multiélectroniques.

• **Deuxième théorème**

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité des particules de l'état fondamental: $E(\rho_0) = \min E(\rho)$

Malgré que les théorèmes de Hohenberg-Kohn confirment l'écriture de l'énergie totale d'un système électronique comme fonctionnelle de la densité mais ils ne donnent pas son expression exacte. C'est le formalisme de Kohn-Sham qui va le faire.

II.1.5.3 Equations de Kohn et Sham

Les équations de Kohn et Sham ont été publiées en 1965[9], rendent la DFT comme un outil pratique pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ils proposèrent d'écrire la fonctionnelle $F_{KS}[\rho]$ comme suit:

$$F_{KS}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (II.20)$$

Où:

T_0 : L'énergie cinétique du système sans interaction

V_H : Potentiel de Hartree ($V_H = V_{e-e}$).

V_{ext} : Inclut l'interaction coulombienne des électrons - noyaux et celle des noyaux-noyaux.

V_{xc} : Potentiel d'échange et corrélation.

Supposons que nous connaissons la fonctionnelle d'échange-corrélation V_{xc} nous pouvons maintenant écrire:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.21})$$

Cette équation peut être interprétée comme la fonctionnelle de l'énergie des particules non interagissant entre elles soumises à deux potentiels extérieurs V_{xc} et V_{ext} avec l'hamiltonien de Kohn et Sham correspondant.

$$H_{KS} = T_0 + V_H + V_{xc} + V_{ext} \quad (\text{II.22})$$

Où:

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.23})$$

$$V_{ext} = \frac{\delta E_{ext}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.24})$$

$$V_H = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{II.25})$$

La somme des trois termes $V_H + V_{xc} + V_{ext}$ représente un potentiel effectif local, V_{eff} . La densité de l'état fondamental est donnée par la somme sur l'ensemble des orbitales occupées.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.25})$$

Où les fonctions d'onde d'une seule particule $\Psi_i(\vec{r})$ ont les N solutions de l'énergie la plus basse de l'équation de Kohn et Sham.

$$\underbrace{(T_0 + V_H + V_{xc} + V_{ext})}_{H_{KS}} \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.24})$$

Où:

T_0 : L'énergie cinétique déterminée par un calcul relativiste ou non relative.

V_{ext} : Potentiel externe en \vec{r} .

V_{xc} : Potentiel d'échange-corrélation qui peut être déterminé par des approximations comme l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Ψ_i : La fonction d'onde de la particule i .

ε_i : Est la valeur propre qui correspond à la fonction propre Ψ_i , on utilise le cycle d'auto-cohérence.

II.1.6 . Cycle d'auto-cohérence

Dans les approximations que nous avons utilisées, La recherche des énergies ε_i ainsi que les fonctions d'ondes ψ_i correspondantes et la détermination de la densité électronique sont séparées et exécutées de façon organisée. Il est donc nécessaire de déterminer de façon répétée les couples (ψ_i, ε_i) qui résolvent les équations de Kohn et Sham pour une densité de charge fixée. La Figure II.1 représente le cycle d'auto-cohérence.

- La première étape consiste, de façon générale, à la superposition des densités atomique (ρ^{at}) en vue de générer la densité de la charge cristalline initiale:

$$\rho^i = \rho^{cristal} = \sum_{at} \rho^{at} \quad (\text{II.25})$$

- Résoudre (diagonaliser) les équations de Kohn-Sham à potentiel fixe pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham.
- Calculez la nouvelle densité de charge ρ_{out} à partir de Kohn-Sham orbitales.

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélangeant les deux densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.26})$$

i : représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α : un paramètre de mixage (mélange) . Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

Dans une approche de minimisation globale, les opérations sont fondamentalement le même, puisqu'il faut les gradients de la fonctionnelle énergétique.

Les opérations sont regroupées dans le diagramme ci-dessous :

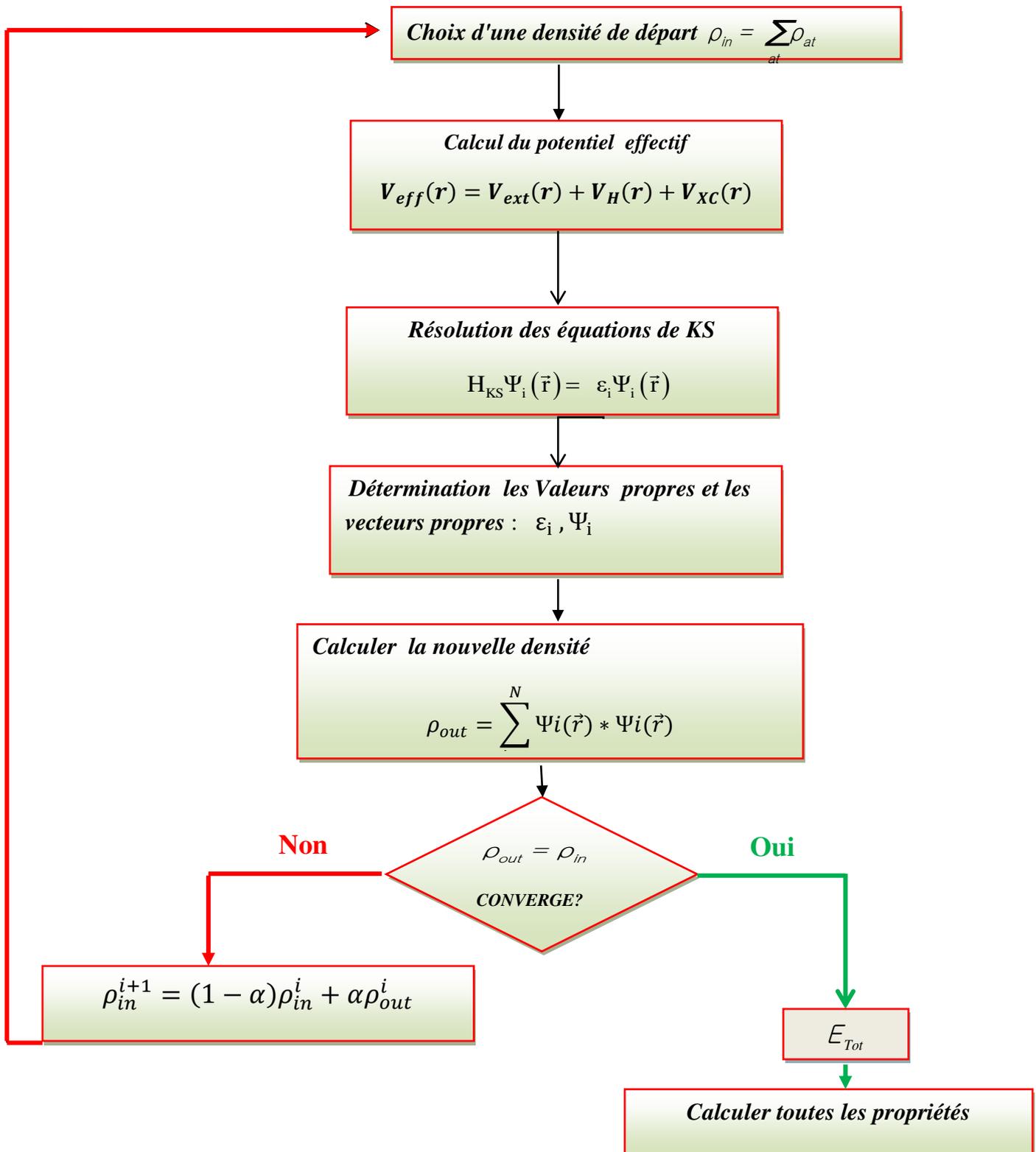


Figure II.1: Organigramme du cycle auto-cohérent de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.

II.1.7 .Fonctionnelle d'échange et de corrélation

II.1.7.1. Approximation de la densité locale

En 1965 [10, 11], Kohn et Sham ont proposé l'approximation de la densité locale (LDA pour Local Density Approximation). L'idée de cette approximation est de considérer le potentiel d'échange et de corrélation comme une quantité locale, définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point. Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(r)$, il sera associé un potentiel d'échange et de corrélation comparable à celui d'un gaz d'électrons homogène de même densité $\rho(r)$. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$, c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange corrélation E_{xc} totale du système peut s'écrire :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(r)) d^3r \quad (\text{II.26})$$

Où

ε_{xc}^{hom} est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(r)$.

$\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho)$ peut être divisée en contributions d'échange $\varepsilon_x^{hom}(\rho)$ et de corrélation $\varepsilon_c^{hom}(\rho)$

$$\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho) = \varepsilon_x^{hom}(\rho) + \varepsilon_c^{hom}(\rho) \quad (\text{II.27})$$

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

$$\varepsilon_x^{hom}(\rho(r)) = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.28})$$

La partie corrélation $\varepsilon_c^{hom}(\rho(r))$ ne peut être exprimée de manière exacte, même dans l'approximation du gaz homogène. Elle était tirée pour des gaz d'électrons homogènes grâce à des simulations de type Monte-Carlo réalisées par Ceperley et Alder [11]. Une expression analytique a été déduite par interpolation par Vosko, Wilk et Nusair [12]. C'était la

fonctionnelle locale, la plus utilisée pour la corrélation jusqu'en 1992 où il y a eu l'apparition de la fonctionnelle de Perdew et Wang [13]

Il existe également une version de la LDA qui permet de prendre en compte le spin électronique: c'est l'approximation de la densité de spin locale (Local Spin Density Approximation ou LSDA). L'énergie d'échange et de corrélation E_{XC} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et spin bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (\text{II.29})$$

Par sa construction, on s'attend à ce que la LDA soit une bonne approximation pour des densités qui varient lentement dans l'espace. Bien que cette condition ne soit pas toujours vérifiée pour des systèmes réels, la LDA s'est avérée remarquablement appropriée pour une grande variété de systèmes. Néanmoins, la LDA donne une très mauvaise estimation du gap des isolants et des semi-conducteurs, ce qui n'est pas très surprenant, car cette grandeur partiellement de l'état fondamental. Il a été également noté que les énergies de cohésion des solides sont systématiquement surestimées, et que l'erreur augmente au fur et à mesure que la taille et/ou la dimensionnalité du système diminuent [14]. En plus les distances de liaison à l'équilibre sont souvent faiblement sous-estimées, mais l'erreur peut atteindre 10 % dans les petits systèmes.

II.1.7.2. Approximation du gradient généralise

L'Approximation du gradient généralise GGA (*Generalized gradient approximation*) permet de la prise en considération le système sous sa forme réelle, non uniforme et non locale par introduire le gradient de la densité (sa dérivée première en un point donné). Cette approximation GGA est réalisé dans l'objectif d'améliorer la LDA (approximation de la densité local) par tenir compte des variations locales de la densité [15,16]. En générale L'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}^{GGA}[\rho]$ est définie dans l'approximation GGA comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (\text{II.30})$$

Où

$\nabla\rho(r)$: exprime le gradient de la densité électronique.

$\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$: représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'approximation GGA améliore un certain nombre de propriétés, comme l'énergie de liaison et l'énergie de cohésion. Par exemple, la LSDA a montré que l'état fondamental du fer est non magnétique et de structure à face centrée. Ce résultat est en contradiction avec les observations expérimentales qui montre que l'état fondamental du fer est ferromagnétique et de structure cubique centrée (CC). La GGA donne l'état fondamental correct observé expérimentalement [17].

II.2. Méthode des pseudopotentiels-ondes planes

Dans les composées solides et les molécules, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques. Les électrons du cœur, qui sont sur les couches les plus internes, proches du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement, ne participent pas aux liaisons chimiques et en outre il est difficile de représenter leurs fonctions d'onde sur une base d'ondes planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. Dans l'approximation des pseudopotentiels, le potentiel coulombien du noyau et des électrons de cœur $V_{e-n}(r)$ est fixé. Cette approximation consiste à regrouper les électrons de cœur avec leur noyau en un ion rigide dont les états électroniques resteront inchangés quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé (appelés approximation du cœur gelé). D'autre par l'approximation des pseudopotentiels permet de développer les fonctions d'onde de valence sur un nombre réduit d'ondes planes.

L'application essentiel dans la structure électronique consiste à remplacer le potentiel fort de Coulomb provenant des noyaux et des effets d'électrons du cœur étroitement liés par un potentiel ionique effectif agissant sur un ensemble de pseudo-fonctions d'onde, plutôt que sur les vraies fonctions d'onde de valence. Le potentiel ionique, $V_{e-n}(r)$ provenant des noyaux et des électrons du cœur est remplacé par un pseudo potentiel, $V_{pp}(r)$ qui agit sur un ensemble de pseudo fonctions d'onde φ_{pseud} qui remplacent les vraies fonctions d'ondes φ . Au-delà de la région du cœur, le pseudopotentiel se réduit au potentiel ionique, de façon à ce que la pseudo-fonction d'onde soit égale à la vraie fonction d'onde, ce qui s'écrit par la condition: pour $\|r\| \geq r_c$, $V_{pp}^v = V_{e-n}$ et $\varphi_{ps}^v = \varphi^{AE}$. La Figure II.2 illustre schématiquement l'intérêt de remplacer un potentiel « tout électron » par un pseudopotentiel.

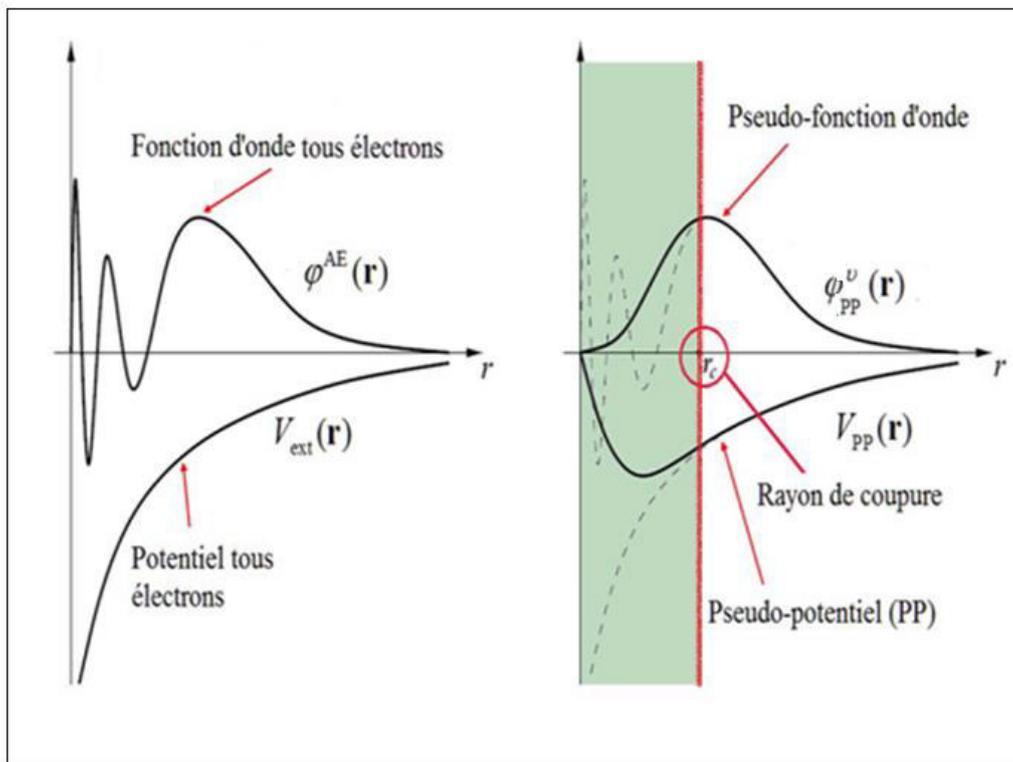


Figure II.2: Illustration schématique de l'intérêt de remplacer un potentiel « tout électron » par un pseudopotentiel.

On distingue deux types de pseudo-potentiels :

❖ **Le pseudopotentiel à norme conservée**

Le pseudopotentiel de norme conservée qui a été introduit par Hamann et al [18-20]. Le concept de "norme conservée" occupe une place spéciale dans le développement des pseudopotentiels *ab initio* car l'efficacité du pseudopotentiel à norme conservée a évolué considérablement et cette évolution a été motivée par les objectifs suivants:

- Le pseudopotentiel de norme conservée doit être plus doux, ce qui signifie qu'il doit permettre de représenter la pseudo-fonction d'onde en utilisant le plus petit nombre d'ondes planes possible.
- Il doit être le plus transférable possible, c'est-à-dire le pseudopotentiel généré pour une configuration atomique doit reproduire exactement d'autres configurations où le potentiel cristallin est nécessairement différent de celui d'un seul atome.

- La densité de charge construite en utilisant la pseudo-fonction doit reproduire la densité de charge de valence construite en utilisant la fonction d'onde réelle avec une grande exactitude.

- **Le pseudopotentiel ultra-soft (US-PP)**

Le pseudopotentiel ultra-doux (ultra-soft), une autre classe de pseudopotentiel dits « ultra-doux (US-PP: *ultrasoft pseudopotentials*), Ce pseudo potentiel formulé par Vanderbilt en 1990 [21]. Le pseudopotentiel ultra-doux ne respecte pas la conservation de la norme car la conservation de la norme trouve ses limites dans l'étude des systèmes ayant des orbitales de valence localisées (plusieurs ondes planes sont nécessaires pour les décrire au voisinage du noyau). L'utilisation du pseudopotentiel ultra-soft permet de réduire le nombre d'ondes planes nécessaires (réduction de l'énergie de coupure) aux calculs et par conséquent de conserver un temps de calcul raisonnable. La relation qui donne le nombre d'ondes planes est défini comme suit:

$$N_{pw} \cong N_k \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{\text{cut}}^{\frac{3}{2}} \quad (\text{II.31})$$

Où

N_k est le nombre de vecteurs k utilisé pour échantillonner la zone de Brillouin de volume Ω .

Références

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Zur Quanten theorie der Molekel*, Annalen der Physik, 87 (1927) 457-484.
- [2] D.R. Hartree, *The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field*. Part I. Theory and methods, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 24 (1928) 89-110.
- [3] V. Fock, D.R. Hartree, *Näherungsmethode zur Lösung des quanten mechanischen Mehrkörperproblems*, Zeitschrift für Physik, 61 (1930) 126-148.
- [4] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, *Charge distribution and electric-field gradients in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$* , Physical Review B 42 (1990) 2051-2061.
- [5] L. H. Thomas. Proc. Camb. Philos. Soc. 23 (1927) 542.
- [6] E. Fermi, Z. Phys. 48 (1928) 73.
- [7] P.A.M. DIRAC, Proc. Cambridge Philos. Soc., 26 (1930) 376
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, Physical Review B 136 (1964) 864-870.
- [9] W. Kohn, L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Physical Review, 140 (1965) A1133-A1138.
- [10] J.P. Perdew, Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron- gas correlation energy*, Physical Review B 45 (1992) 244-249.
- [11] D.M. Ceperley, B.J. Alder, *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*, Physical Review Letters, 45 (1980) 566-569.
- [12] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200.
- [13] Perdew J. P. and Wang Y., Phys. Rev. B. 45 (1992) 13244.
- [14] G. Ortiz, P. Ballone, *Pseudopotentials for non-local-density functionals*, Physical Review B 43 (1991) 6376-6387.J.P.
- [15] W. Kohn, *An essay on condensed matter physics in the twentieth century*, Reviews of Modern Physics, 71 (1999) 59-77.
- [17] F. Tran, P. Blaha, *Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semi local Exchange-Correlation Potential*, Physical Review Letters, 102 (2009)226401-1226401-4.

- [18] D.R. Hamann, M. Schluter, C. Chiang, *Norm-Conserving Pseudopotentials*, Applied Physics Letters, 43 (1979) 1494-1497.
- [19] G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schluter, *Pseudopotentials that work: From H to Pu*, Physics Review B 26 (1982) 4199-4228.
- [20] W.E. Pickett, *Pseudopotential Methods in Condensed Matter Applications*, Computer Physics Reports, 9 (1989) 115-198.
- [21] D. Vanderbilt, *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*, Physics Review B 41 (1990) 7892-7895.

CHAPITRE III
DÉTAILS DES CALCULS

III.1.Détails des calculs

Les calculs ont été effectués à partir des premiers principes avec des ondes planes (Plane Wave Pseudo Potential : PWPP). La méthode est mise en œuvre dans le programme de simulation CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [1]. Basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour la résolution de l'équation de Schrödinger plus les pseudopotentiels à ondes planes pour calculer l'énergie totale et ainsi les différentes propriétés physico-chimiques d'un système donné.

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

CASTEP utilise la méthode de Monkhorst-Pack pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin [2]. Cette méthode permet de générer un quadrillage uniforme le long des trois axes de l'espace réciproque. La symétrie du système est utilisée pour réduire le nombre de points- \mathbf{k} de la cellule primitive. Les forces exercées sur les atomes, le tenseur des contraintes et par conséquent les déplacements atomiques et les variations des paramètres de la maille cristalline sont toujours symétrisés.

Afin de déterminer l'état fondamental électronique du système étudié, deux algorithmes SCF (Self-consistent field) sont implémentés dans le code CASTEP : DM (Density Mixing) [3] et EDFT (Ensemble Density Functional Theory) [4]. L'algorithme DM soit généralement plus rapide, ce n'est pas un algorithme variationnel et, de ce fait, il peut être sujet à des instabilités de convergence. L'algorithme EDFT est variationnel mais est généralement plus lent, en particulier en présence des bandes vides. Le choix de l'un ou de l'autre algorithme est gouverné par les difficultés de convergence de CASTEP pour un système donné.

III.2. L'optimisation de la géométrie avec CASTEP

Dans le package CASTEP, l'optimisation des géométries est réalisée de manière auto-cohérente grâce à un algorithme de prédiction-correction nommé BFGS (Broyden, Fletcher, Goldfarb et Shannon) [5] à partir de la configuration choisie par l'utilisateur pour initialiser le calcul. L'algorithme BFGS permet d'optimiser une cellule en présence de contrainte externe telle que la pression hydrostatique.

III .3. Paramètres de calculs

Pour l'évaluation de la fonctionnelle d'échange-corrélation, nous avons utilisé les deux approximations ; l'approximation de la densité local LDA(CA-PZ) Ceperley, Alder et Perdew et Zunger [6] , et l'approximation du gradient généralisé (GGA),appelée GGA-PBEsol[7]. Pour le traitement de l'interaction électron-ion, on a utilisé la forme du pseudopotentiel ultradoux de Vanderbilt [8] extraits de la bibliothèque de Materials Studio (Accelrys ©).

Dans nos calculs, les états électroniques suivants:(Ba: $5s^25p^66s^2$, Ca: $3s^23p^64s^2$, Si: $3s^23p^2$ et N: $2s^22p^3$) ont été traité comme des états de valence.

Les critères de convergence utilisés ici sont :

- Tolérance par rapport à l'énergie : $5.0 \cdot 10^{-5}$ eV/atome.
- Tolérance par rapport aux forces maximales : 0.1 eV/Å.
- Tolérance par rapport au stress maximal : 0.2 GPa.
- Tolérance par rapport au déplacement maximal : $5.0 \cdot 10^{-4}$ Å.

Deux paramètres, à savoir l'énergie de coupure $E_{cut-off}$, qui détermine la taille optimale de la base d'ondes planes pour développer les fonctions d'ondes et le nombre de points k déterminant les états électroniques dans la première zone de Brillouin, contrôlent le temps et la précision du calcul. Avant de commencer les calculs, nous avons fait une série de tests de convergences a montré qu'une énergie de coupure (Cut-off) de 350 eV . La zone Brillouin (BZ) a été échantillonnée sur une grille de points k Monkhorst-Pack [7] de $4 \times 4 \times 2$.

L'approche contrainte-déformation [8] a été utilisée pour calculer les constantes élastiques (Cij). Un maillage de points k Monkhorst-Pack de $12 \times 12 \times 5$ a été utilisé pour échantillonner

le BZ pour le calcul des coefficients optiques à partir la structure de bande calculée. Le modèle quasi-harmonique de Debye, tel qu'implémenté dans le code GIBBS [9], a été utilisé pour calculer certains paramètres physiques macroscopiques en fonction de la température et de la pression.

Références

- [1] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, *First principles methods using CASTEP*, *Zeitschrift für Kristallographie*, 220 (2005) 567-570.
- [2] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark and M. C. Payne, *J. Phys. Cond. Matter*. 14 (2002) 2717.
- [3] G.Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 11169.
- [4] N. Marzari, D. Vanderbilt, M. C. Payne, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 1337.
- [5] B.G. Pfrommer, M. Cote, S.G. Louie and M.L. Cohen, *Jour of Comp Phys* 131 (1997) 232.
- [6] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [7] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces*, *Physical Review Letters* 10 (2008) 1-4.
- [8] V. Milman, M.C. Warren, *Elasticity of hexagonal BeO*, *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001) 241-251.
- [9] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña. GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamic of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57-72.

CHAPITRE IV
RÉSULTATS ET DISCUSSION

IV. Résultats et discussion

IV.1. Propriétés structurales

IV .1.1. Propriétés structurales à pression nulle

Le quaternaire nitrure $Ba_3Ca_2Si_2N_6$ se cristallise dans la phase monoclinique (groupe d'espace $C12/c1$, numéro. 15).Sa structure est constituée de cation de métaux alcalino terreux et tétraèdres SiN_4 partageant les bords d'anions nitridosilicate isolés $[Si_2N_6]^{-10}$ [1] comme le montre la figure IV.1 D'après cette figure, nous constatons que la structure monoclinique contient quatre molécules par maille($Z = 4$) dont la formule chimique générale est $Ba_3Ca_2Si_2N_6$, et au totale elle comporte 52 atomes . Les différentes positions atomiques trouvées avec GGA_PBESOL et LDA_CAPZ ont été résumées dans le tableau IV.1 avec les mesures expérimentales [1]. Nous constatons que nos résultats sont en bon accord avec les mesures expérimentales.

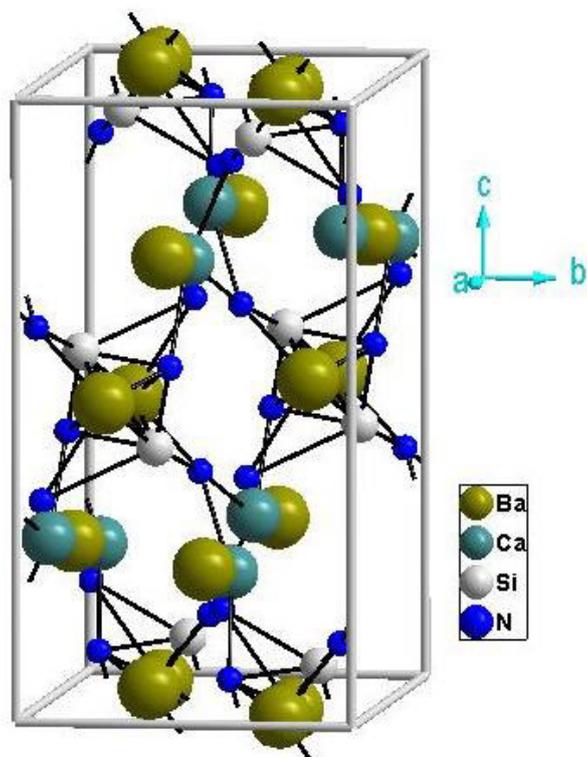


Figure IV.1: La structure monoclinique de $Ba_3Ca_2Si_2N_6$

Tableau IV.1: Les coordonnées atomiques de la structure monoclinique de $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ calculés à 0 GPa et 0 K avec la GGA(a) et LDA (b)

Atom	Site	x		y		z	
		Present	Exp.	Present	Expt.	Present	Exp.
Ba1	4e	0 ^a	0 ^a	0,59791 ^a	0.59819	0.25 ^a	1/4
		0 ^b	0 ^b	0,59806 ^b		0,25 ^b	
Ba2	8f	0.05935 ^a	0.06107	0.26318 ^a	0.26310	0.49425 ^a	0.494511
		0,05970 ^b		0,26418 ^b		0,49427 ^b	
Ca1	8f	0.15153 ^a	0.15231	0.06472 ^a	0.06448	0.21871 ^a	0.21726
		0,15181 ^b		0,06433 ^b		0,21786 ^b	
Si1	8f	0.27945 ^a	0.27922	0.35325 ^a	0.35370	0.07966 ^a	0.07917
		0,27935 ^b		0,35330 ^b		0,07958 ^b	
N1	8f	0.43801 ^a	0.4365	0.45491 ^a	0.4533	0.13135 ^a	0.1293
		0,43720 ^b		0,45472 ^b		0,13113 ^b	
N2	8f	0.28660 ^a	0.2845	0.08735 ^a	0.0891	0.05472 ^a	0.0551
		0,28614 ^b		0,08840 ^b		0,05463 ^b	
N3	8f	0.16609 ^a	0.1657	0.40353 ^a	0.4051	0.15938 ^a	0.1585
		0,16600 ^b		0,40321 ^b		0,15905 ^b	

IV.1.1.1. Propriétés structurales à l'équilibre de $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$

L'optimisation géométrie du monocristal $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$, obtenues moyennant le code CASTEP et utilisant les deux méthodes GGA (PBESOL) et LDA (LA-PZ) afin de déterminer leurs paramètres structuraux d'équilibres à 0 GPa et 0 K. Les résultats obtenus pour les paramètres de réseau (a , b et c) et l'angle β entre les axes a et b , le volume d'équilibre, la densité ρ et distances interatomique d sont présentés dans le tableau IV.2 avec les données expérimentales disponibles [1].

Pour la comparaison. Comme le montre le tableau IV.2, nos valeurs de paramètres de maille obtenues soit par GGA ou par LDA sont en parfait accord

avec les valeurs expérimentales (la différence maximale relative ne dépasse pas 1% via la méthode GGA). C'est la première preuve de la fiabilité des calculs actuels. Il se trouve que la GGA donne des paramètres de réseau très proches de ceux de l'expérience comparé à la LDA. Il peut être remarqué sur le tableau IV.2 que la GGA surestime les paramètres structuraux, par contre la LDA les sous-estime. A notre connaissance, notre travail est la première contribution théorique et l'étude de ce composé, donc il n'y a aucun résultat théorique pour faire la comparaison.

Tableau IV.2: Paramètres structuraux d'équilibre (à 0 GPa et 0 K), le volume d'équilibre V_0 , la densité ρ et distances interatomiques d de $Ba_3CaSi_2N_6$, avec GGA et LDA en comparaison avec les mesure expérimentales. $\Delta\% = (x_{cal} - x_{exp}) / x_{exp}$

		GGA	LDA	Exp.[1]	$\Delta\%GGA$	$\Delta\%LDA$
Paramètres structuraux	a	10.0561	9,9173	10.0962	-0.39	1,77-
	b	6.7375	6,6513	6.7868	-0.72	1,99-
	c	13.3373	13,1307	13.3249	+0.09	1,45-
	β	102.192	102,0822	101.707	-0.13	0,36+
	V	883.255	846,971	894.041	-1.20	5,26-
	ρ	4,69805	4,9591	4.698	0,001+	5,55+
Distances interatomique	N1-Si1	1.738	1.708	1.730	+0.004	-0.01
	N2-Si1	1.826	1.795	1.827	-0.0005	-0.01
	N3-Si1	1.748	1.718	1.745	+0.001	-0.01
	Ca1-N1	2.336	2.311	2.378	-0.01	-0.02
	Ca1-N3	2.430	2.408	2.454	-0.009	-0.01
	Ca1-N2	2.811	2.754	2.765	+0.01	-0.003
	Ba1-N3	2.611	2.576	2.613	-0.0007	+0.02
	Ba1-N1	2.832	2.782	2.897	-0.022	-0.03
	Ba2-N1	2.671	2.640	2.675	-0.001	-0.01
	Ba2-N2	2.832	2.794	2.860	-0.009	-0.02

	Ba2-N3	2.875	2.834	2.904	-0.009	-0.02
--	--------	-------	-------	-------	--------	-------

IV.1.1.2. Equation d'état de Ba₃Ca₂Si₂N₆

Pour déterminer les paramètres structuraux de l'état d'équilibre fondamental, les paramètres du réseau théorique, le module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B' sont évalués par l'extrapolation de l'énergie totale obtenue E_{tot} en fonction du volume (E - V) et volume en fonction de la pression (P - V), nous avons utilisé différentes versions de l'équation d'état (EOS) [2-6]: les EOS Birch-Murnaghan, Vinnet et Murnaghan P - V , donnés respectivement par:

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

(IV.1)

$$P(V) = 3B_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \exp \left[-\frac{3}{2} (B' - 1) \left(\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right) \right] \quad (IV.2)$$

$$P(V) = \frac{B_0}{B'} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-B} - 1 \right] \quad (IV.3)$$

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} - \left\{ \left(\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} - 1 \right)^3 B' + \left(\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} - 1 \right)^2 \left(6 - 4 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} \right) \right\} \quad (IV.4)$$

$$E(V) = E_0 + \frac{4V_0 B_0}{(B' - 1)^2} - \left\{ 1 - \left(\frac{3}{2} \left(1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right) (B' - 1) \right) \cdot \exp \left(\frac{3}{2} (B' - 1) \left(1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right) \right) \right\} \quad (IV.5)$$

$$E(V)=E_0+BV_0 \left[\frac{1}{B'(B'-1)} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1-B'} + \frac{1}{B'} \frac{V}{V_0} - \frac{1}{B'-1} \right] \quad (IV.7)$$

La figure IV.2 montre la variation de l'énergie totale de $Ba_3Ca_2Si_2N_6$ en fonction de leur volume en utilisant l'approximation. Afin de déterminer le module de compressibilité B_0 et sa première dérivée par rapport à la pression B'_0 à l'équilibre, nous avons ajusté la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive $E(V)$ obtenu avec la GGA par les équations d'états calculées ont été ajustées à l'équation d'état Murnaghan, au troisième ordre de Birch-Murnaghan, et l'équation universelle de Vinet.

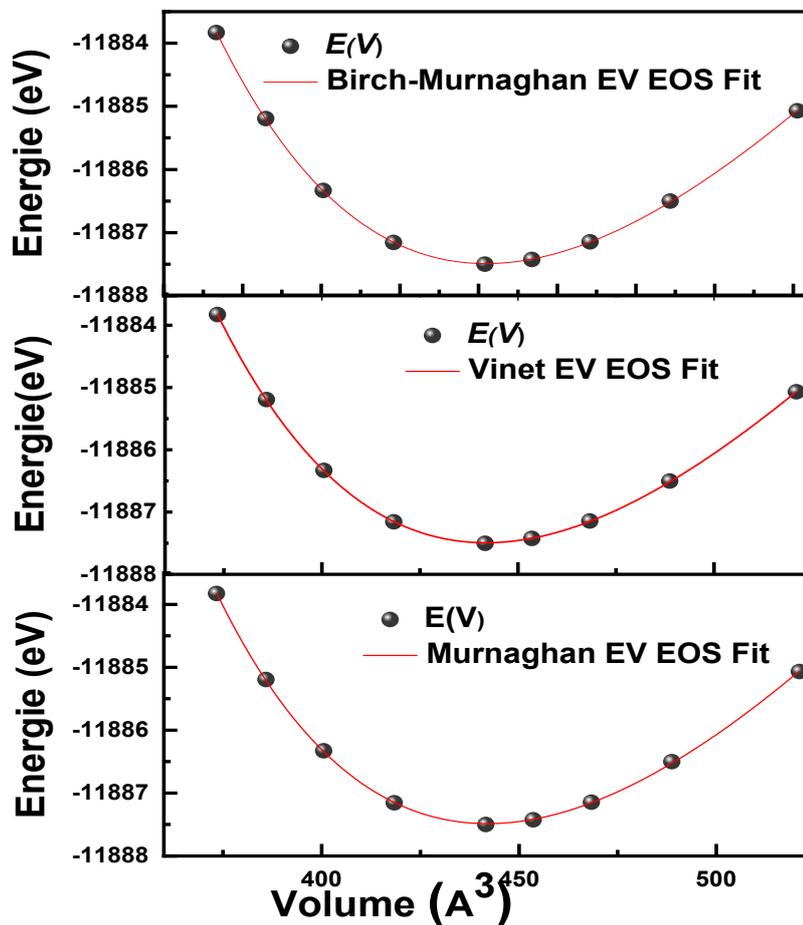


Figure IV.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans la structure monoclinique de $Ba_3Ca_2Si_2N_6$, obtenue avec la GGA.

L'équation d'état $P(V)$ pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$ obtenue à partir de GGA est illustrée avec la figure IV.3. L'effet de la pression sur le volume du composé étudié est considéré jusqu'à 20

GPa. Le diagramme pression-volume (P - V) calculées a été ajusté aux équations d'état de Birch-Murnaghan, l'équation d'état Murnaghan et l'équation universelle de Vinet. Pour déterminer le module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B'_0 . Les valeurs de B_0 et B'_0 sont rapportées dans le tableau IV. 3. On peut remarquer un bon accord entre les valeurs de B_0 et B'_0 calculées par lissage des diagrammes $E(V)$ et celles obtenues par lissage des diagrammes $P(V)$. Entre 0 et 20 GPa, le volume d'équilibre calculé par GGA, décroît par 15.46 %.

Les valeurs de B_0 , B'_0 , V_0 et E_0 , obtenues par les 'approximation GGA et LDA, sont données dans le tableau IV.3. Les grandes valeurs du module de compressibilité données par la LDA par rapport à celles obtenues utilisant la GGA s'expliquent par le fait que le volume calculé par la méthode LDA est petit par rapport à calculé par la GGA. Nous avons présenté uniquement nos résultats, cela est dû au manque de mesure expérimentale ou calcul théorique sur B_0 et B'_0 .

Les valeurs de B_0 et B'_0 obtenues à l'aide de différentes formes des équations états $P(V)$ et $E(V)$ se correspondent bien ; $76,3294 < B_0 < 83,4315 GPa$ et $4,0241 < B'_0 < 5,3534$ via méthode GGA.

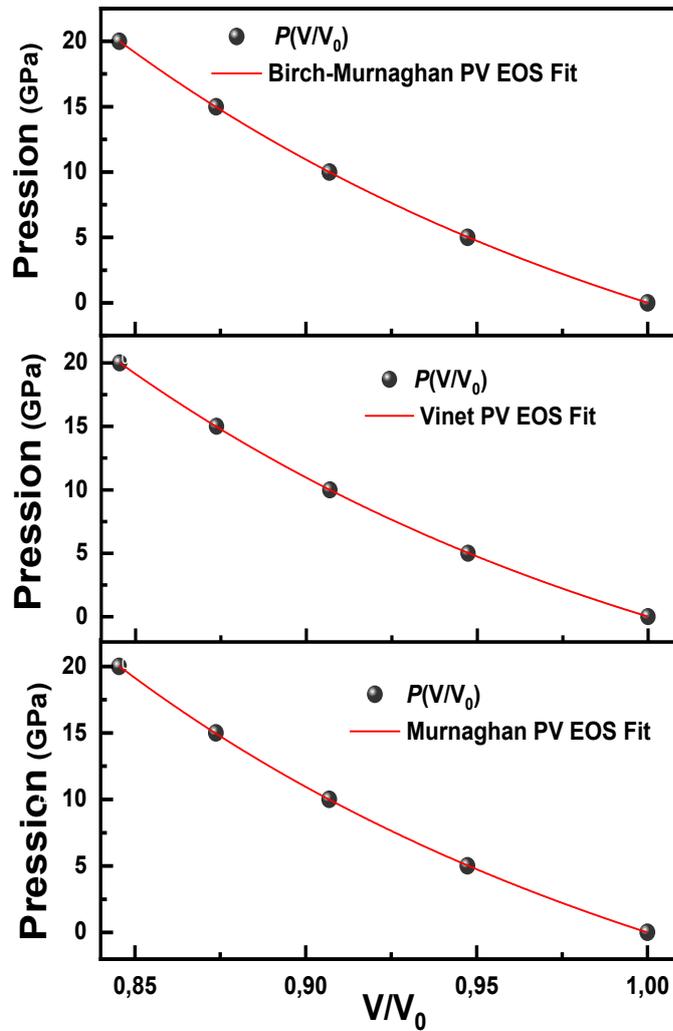


Figure IV.3: Equation d'état $P(V)$ pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$, obtenue avec la GGA

Tableau IV.3 : Energie d'équilibre E_0 , du volume d'équilibre V_0 , module de compressibilité B_0 et de sa dérivée en pression B'_0 pour le composé $Ba_3Ca_2Si_2N_6$, telles qu'obtenues par méthodes différentes : l'ajustement de l'équation d'état (EOS) P-V et E-V Murnaghan (M.),

l'ajustement EOS P-V et E-V Birch-Murnaghan (B.M.) et l'ajustement EOS P-V et E-V

Vinet.(a)par méthode GGA, (b) par méthode LDA.

	Birch- MurnaghanEOS Fit		MurnaghanEOS Fit		Vinet. EOS Fit	
	E-VEOS	P-V EOS	E-VEOS	P-V EOS	E-VEOS	P-V EOS
E_0 (eV)	-11887,490 ^a -11935,1614 ^b	-	-11887,485 ^a -11935,1588 ^b	-	-11842,077 ^a -11880,2732 ^b	-
V_0 (Å ³)	441,8397 ^a 423,7687 ^b	-	441,9858 ^a 423,8767 ^b	-	441,8103 ^a 423,7345 ^b	-
B_0 (GPa)	80,6069 ^a 89,6945 ^b	82,6740 ^a 91,624 ^b	76,3294 ^a 85,8185 ^b	83,4315 ^a 92,3189 ^b	78,0363 ^a 87,0604 ^b	82,2538 ^a 91,2573 ^b
B_0'	4,3375 ^a 5,0591 ^b	4,3347 ^a 4,1752 ^b	5,2465 ^a 4,94246 ^b	4,0241 ^a 3,8979 ^b	5,3534 ^a 5,0962 ^b	4,5089 ^a 4,3228 ^b

IV .1.2. Effet de la pression sur les paramètres structuraux de Ba₃Ca₂Si₂N₆

Pour explorer les variations des paramètres structuraux a , b et c , et l'angle β du système considéré avec la pression. Pression hydrostatique entre 0 et 20 GPa avec un pas de 5 GPa ont été appliqués. Figure IV.4 montre les variations des paramètres de maille élémentaire normalisés (a/a_0 , b/b_0 et c/c_0), et l'angle normalisé entre les axes a et c (β/β_0) avec pression P , où a , b , c , et β sont leurs valeurs à la pression P , et b_0 , c_0 et β_0 sont celles à pression nulle. La figure IV.4 montre que b/b_0 diminue plus rapidement que a/a_0 et c/c_0 , ce qui indique que le composé considéré est plus rétractable le long de l'axe b (la direction cristallographique [010]) que le long des axes a et c (le [100] et [001] directions). à noter que la compressibilité linéaire de Ba₃Ca₂Si₂N₆ le long de la direction [001] est plus élevée que celle le long de la direction [100]. Ces résultats suggèrent que les liaisons interatomiques dans la direction [010] sont plus faibles que celles de la direction [100], et celles de la direction [001] sont plus fortes que celles de la [100]. Comme le montre la figure IV.4, tous les paramètres structuraux mentionnés ci-dessus peuvent être assez bien approximés par des polynôme quadratiques comme suit:

$$a/a_0 = 1.0 - 0.273 \times 10^{-2} P + 3.61143 \times 10^{-5} P^2$$

$$b/b_0 = 1.0 - 0.475 \times 10^{-2} P + 5.57143 \times 10^{-5} P^2$$

$$c/c_0 = 1.0 - 0.349 \times 10^{-2} P + 5.69714 \times 10^{-5} P^2$$

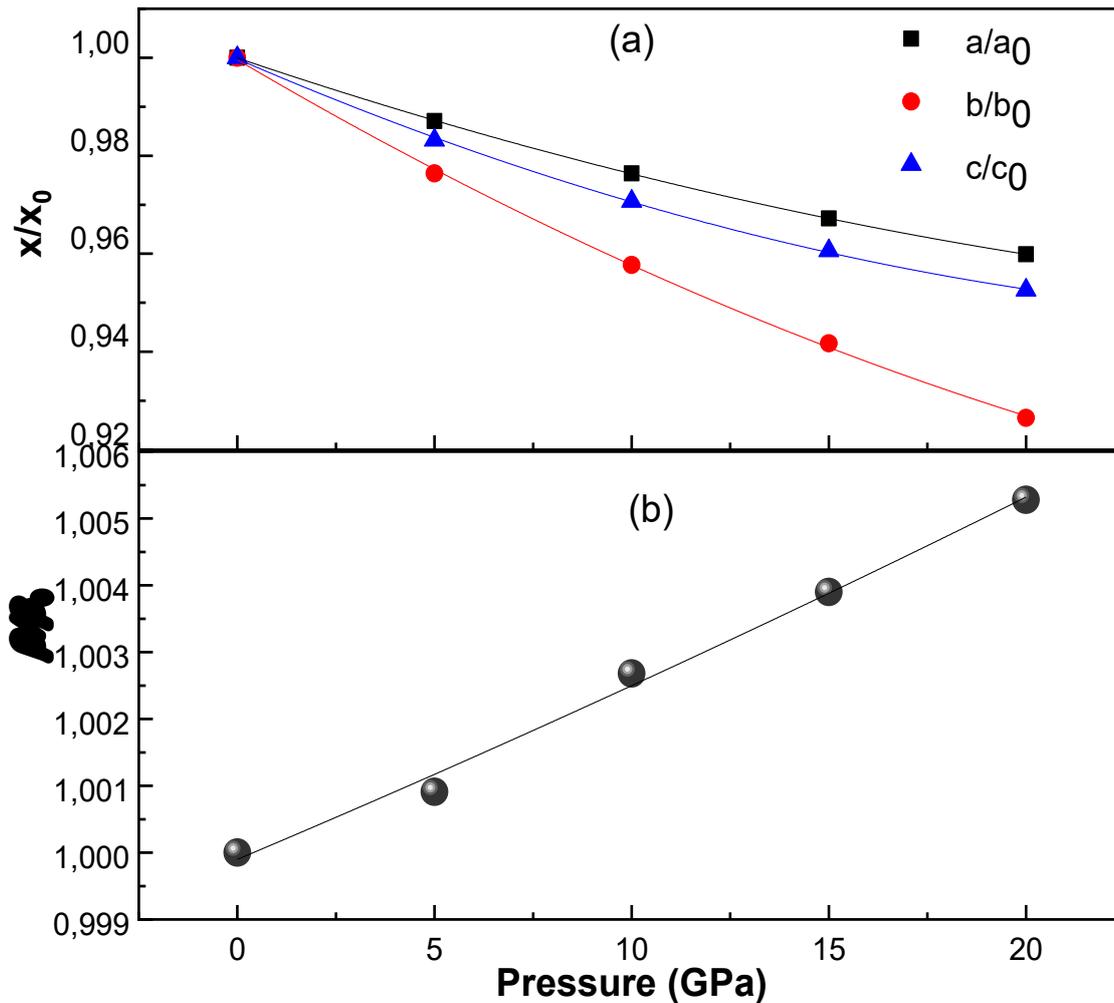


Figure IV.4: Evolution des paramètres de réseau a , b et c avec la pression (a) et la variation l'angle β en fonction de la pression (b) pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.

Nous avons calculé la variation les longueurs des liaisons interatomiques entre les premiers atomes voisins de Ba1, Ba2, Ca1, N1, N2, N3 avec la pression hydrostatique externe appliquée. Comme le montre clairement la figure IV.5, en augmentant la pression, les longueurs des liaisons du matériau diminuent non linéairement. Il se trouve que Si1-N2 est la liaison moins compressible, tandis que Ca1-N2 est la liaison la plus compressible. Sous compression hydrostatique.

Les données numérique $d(P)/d_0$ obtenues par GGA pour le composé étudié ont été ajustés avec une fonction polynomiale de deuxième ordre (de type $(d(P))/d_0 = 1 + \alpha P + \gamma P^2$) afin de déterminer la dureté de la liaison k , qui est définie comme : $k = 1 / \alpha$ (où α représente la première dérivée de d par rapport à la pression). Les valeurs calculées de la rigidité de liaison k sont listées dans le tableau IV.4.

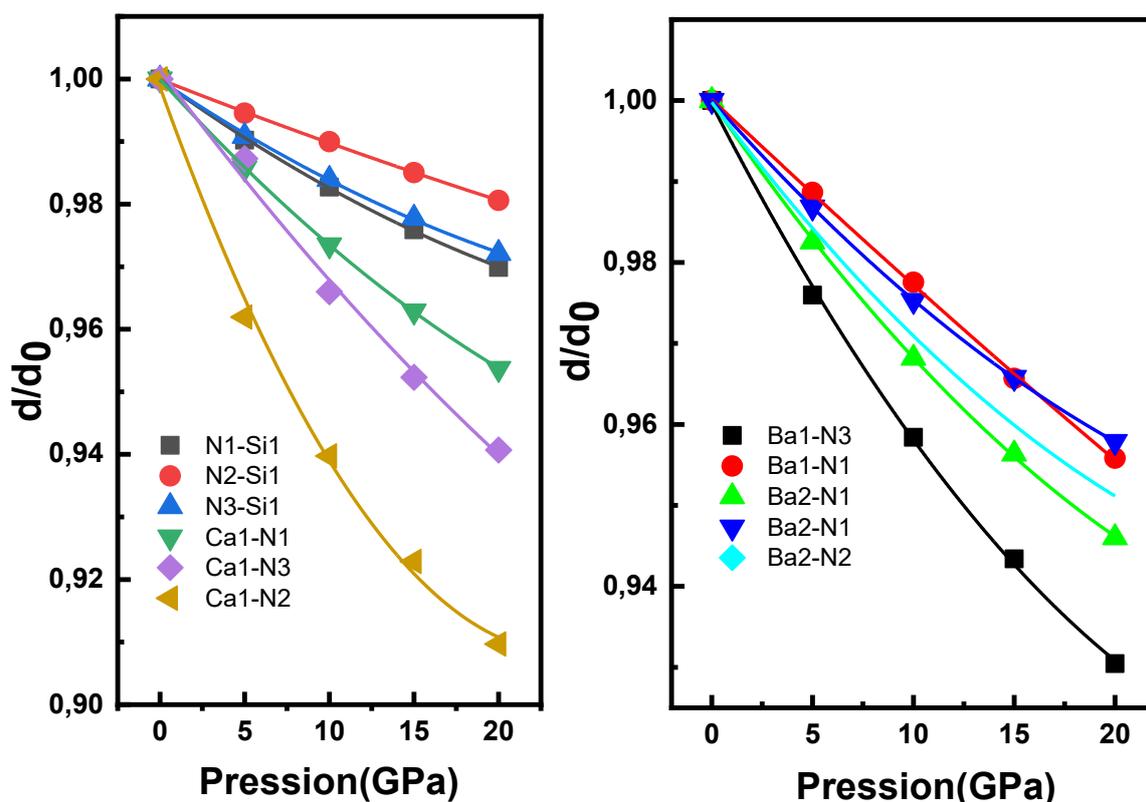


Figure IV.5 :Variation de la distance normalisée des liaisons chimiques d/d_0 en fonction de la pression adaptée à un lissage polynômial.

tableau IV.4 : La variation des longueurs de liaisons d/d_0 , La dureté, k , des liaisons de $Ba_3Ca_2Si_2N_6$, calculée par lissages des distances interatomiques normalisées d/d_0 obtenues par méthode GGA avec une fonction polynomiale de deuxième ordre.

Liaison	Longueur de liaison normalisée, d/d_0	k (GPa)
N1-Si1	$d/d_0 = 1 - 19.6 \times 10^{-4} P + 2.34 \times 10^{-5} P^2$	510
N2-Si1	$d/d_0 = 1 - 10.6 \times 10^{-4} P + 4.86 \times 10^{-6} P^2$	943
N3-Si1	$d/d_0 = 1 - 18.2 \times 10^{-4} P + 2.20 \times 10^{-5} P^2$	549
Ca1-N1	$d/d_0 = 1 - 29.9 \times 10^{-4} P + 3.39 \times 10^{-5} P^2$	334
Ca1-N3	$d/d_0 = 1 - 36.6 \times 10^{-4} P + 2.79 \times 10^{-5} P^2$	273
Ca1-N2	$d/d_0 = 1 - 75.4 \times 10^{-4} P + 15.73 \times 10^{-5} P^2$	132
Ba1-N3	$d/d_0 = 1 - 48.9 \times 10^{-4} P + 7.09 \times 10^{-5} P^2$	204
Ba1-N1	$d/d_0 = 1 - 23.5 \times 10^{-4} P + 6.27 \times 10^{-6} P^2$	425
Ba2-N1	$d/d_0 = 1 - 28.2 \times 10^{-4} P + 3.56 \times 10^{-5} P^2$	354
Ba2-N2	$d/d_0 = 1 - 33.3 \times 10^{-4} P + 4.51 \times 10^{-5} P^2$	300
Ba2-N3	$d/d_0 = 1 - 17.7 \times 10^{-4} P - 1.16 \times 10^{-6} P^2$	564

IV.2. Les propriétés électroniques

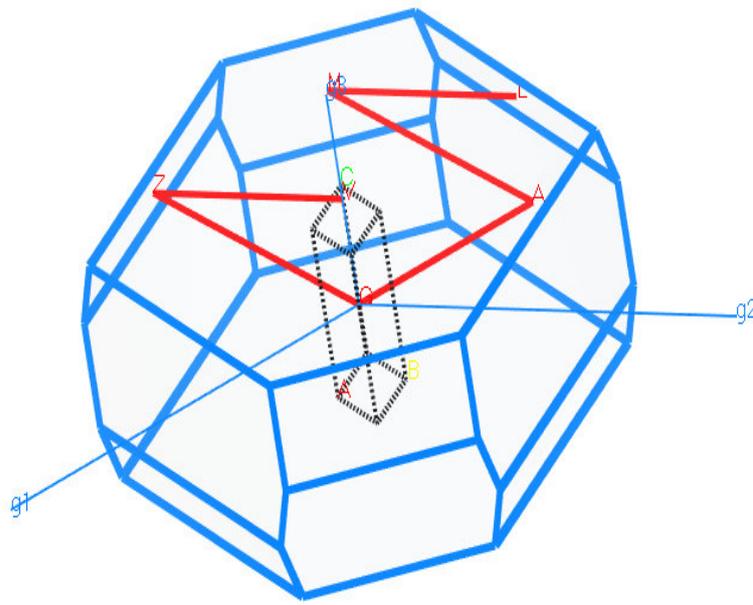
Dans cette partie, Nous nous intéressons à l'étude de la structure électronique, les gaps énergétiques, les densités d'états totales (TDOSs) et partielles (PDOSs) à pression nulle et leurs variations en fonction de la pression, ainsi que les distributions de charges électroniques de valence en utilisant les deux méthodes GGA et LDA.

IV.2.1. Propriétés électroniques à pression nulle

IV.2.1.1. Structure de bandes électroniques

La structure de bande est l'un des concepts les plus importants de la physique du solide. Il fournit les niveaux électroniques dans les structures cristallines, qui sont caractérisées par deux nombres quantiques, le vecteur d'onde k et l'indice de la bande d'énergie n . Ici le vecteur d'onde est un élément de l'espace réciproque et l'énergie de l'électron $E_n(k)$ est une fonction continue de k qui définissent la dispersion des bandes d'énergie (structure de bande). Pour simplifier les calculs, seule la dispersion le long des lignes de haute symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. La Figure IV.6 représente la première zone de Brillouin du composé étudié, les points et les lignes de haute symétrie. Cette première zone de Brillouin est distinctive par les points de haute symétrie suivants: $L(-0.5, 0, 0.5)$, $M(-0.5, -0.5, 0.5)$, $A(-0.5, 0, 0)$, $\Gamma(0, 0, 0)$, $V(0, 0, 0.5)$ et $Z(0, -0.5, 0.5)$. Nous avons calculé la structure de bande d'énergie du composé $Ba_3Ca_2Si_2N_6$ pour les points de haute symétrie de la première zone de Brillouin (L, M, A, Γ, F, V et Z) à pression nulle ($P=0$ GPa) figure IV.6. En utilisant les paramètres des réseaux calculés par deux méthodes GGA et LDA Le spectre de la structure de bande électronique est complété par le diagramme de densité d'état électronique totale correspondant. Une première comparaison entre le spectre de structure de bande donné sur la figure IV.7 on peut constater aussi que les spectres obtenus par la GGA et ceux obtenus par la LDA possèdent, en général, la même topologie dans la gamme d'énergie $[-5 ; 5\text{eV}]$. Au voisinage du niveau de Fermi, les spectres calculés avec la méthode LDA coïncident parfaitement avec ceux calculés utilisant la méthode GGA.

La figure IV.7 montre que $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ est caractérisé par une large bande interdite (un gap), qui sépare les derniers états occupés de la bande de valence et les états libres de la bande de conduction. L'énergie maximale de la bande de valence se situe sur la ligne de haute symétrie M-A, très près du point M et l'énergie minimale de la bande de conduction se situe au point Γ , résultant ainsi un gap large indirect de l'ordre de 1.643 eV (1.729 eV) trouvé par



GGA (LDA). Les principaux gaps d'énergie sont (M-A) de 2.366 eV (2.347eV), (M-L) 2.343 eV (2.319eV) (M-Z) de 2.345 eV (2.321 eV) et (M-V) de 2.033 eV (2.096 eV) trouvés par GGA (LDA).

Figure IV.6: La première zone de Brillouin d'un réseau cristallin monoclinique.

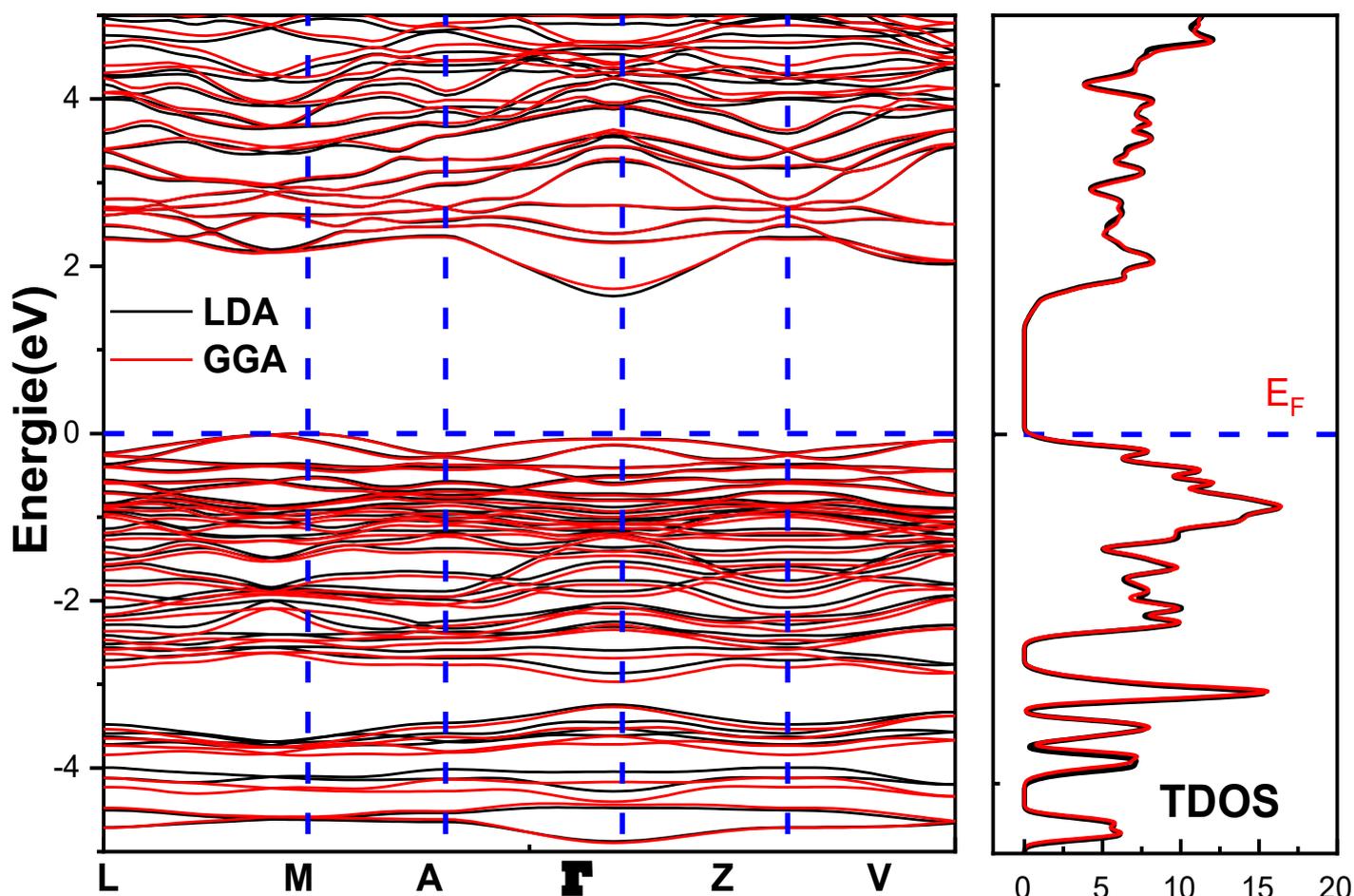


Figure IV.7 : Structure de bandes électroniques (à gauche) et densités d'états électroniques totales

(à droite) de $Ba_3Ca_2Si_2N_6$ calculées à 0 GPa avec GGA et LDA.

IV.2.1.2. Densité d'états électroniques

La densité d'états d'un solide définit le nombre d'états par unité d'énergie, autrement dit la distribution des nombres d'états électroniques du système considéré en fonction de l'énergie. Il est intéressant de déterminer les spectres des densités d'états totales et partielles pour comprendre la structure de bande, connaître la nature des états électroniques formant les bandes d'énergie et la nature des liaisons chimiques. A partir des courbes des densités d'états

partielles (PDOS), on peut déterminer le caractère prédominant des orbitales de chaque région énergétique. La Figure IV.8, expose seulement les densités des états totales (TDOS) et partielles (PDOS) obtenues par la GGA pour $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$. D'après la figure, on peut constater que le niveau de Fermi E_F se trouve à 0 eV entre la bande de conduction et la bande de valence, la bande de valence de $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ est constituée de huit bandes de valence: $V_8, V_7, V_6, V_5, V_4, V_3, V_2$ et V_1 . Notez que les groupes de bandes de valence V_8, V_7 et V_6 ne sont pas représentés sur la figure pour des raisons de clarté. Le groupe de bandes de valence plus bas V_8 , s'étalant sur un intervalle d'énergie allant de -14.15 eV et -13.77 eV, est constitué principalement des états électroniques N-2s, Si-3p et Ba-5p. La structure V_7 , située entre -13.58 eV et -12.62 eV provient des états Ba-5p, Si-3p et N-2s. Le groupe V_6 , allant de -12.3 eV à -10.60 eV, provient principalement des états N-2s2p et Si-3s3p et Ba-5p. Les états N-2s2p et Si-3s produisent le groupe de bande de valence V_5 , située entre -5.76 eV à -5.36 eV. Le groupe V_4 , allant de -4.88 eV à -4.47 eV, provient des états N-2s2p et Si-3s. Les états Si-3p et N-2p composent la structure V_3 qui s'étalant de -4.29 eV à -3.10 eV. Le groupe V_2 localisé entre -3.72 eV à -3.48 eV, se compose des états N-2p et Si-3p. Le groupe V_1 située entre -2.85 eV à 0 eV, est composé principalement des orbitales N-2p avec une faible participation des orbitales Si-3p, Ba-4d et Ca-3d. Le groupe des bandes de conduction les plus basses (C_1) est principalement constitué des orbitales Ca-3d et Ba-4d avec une faible contribution.

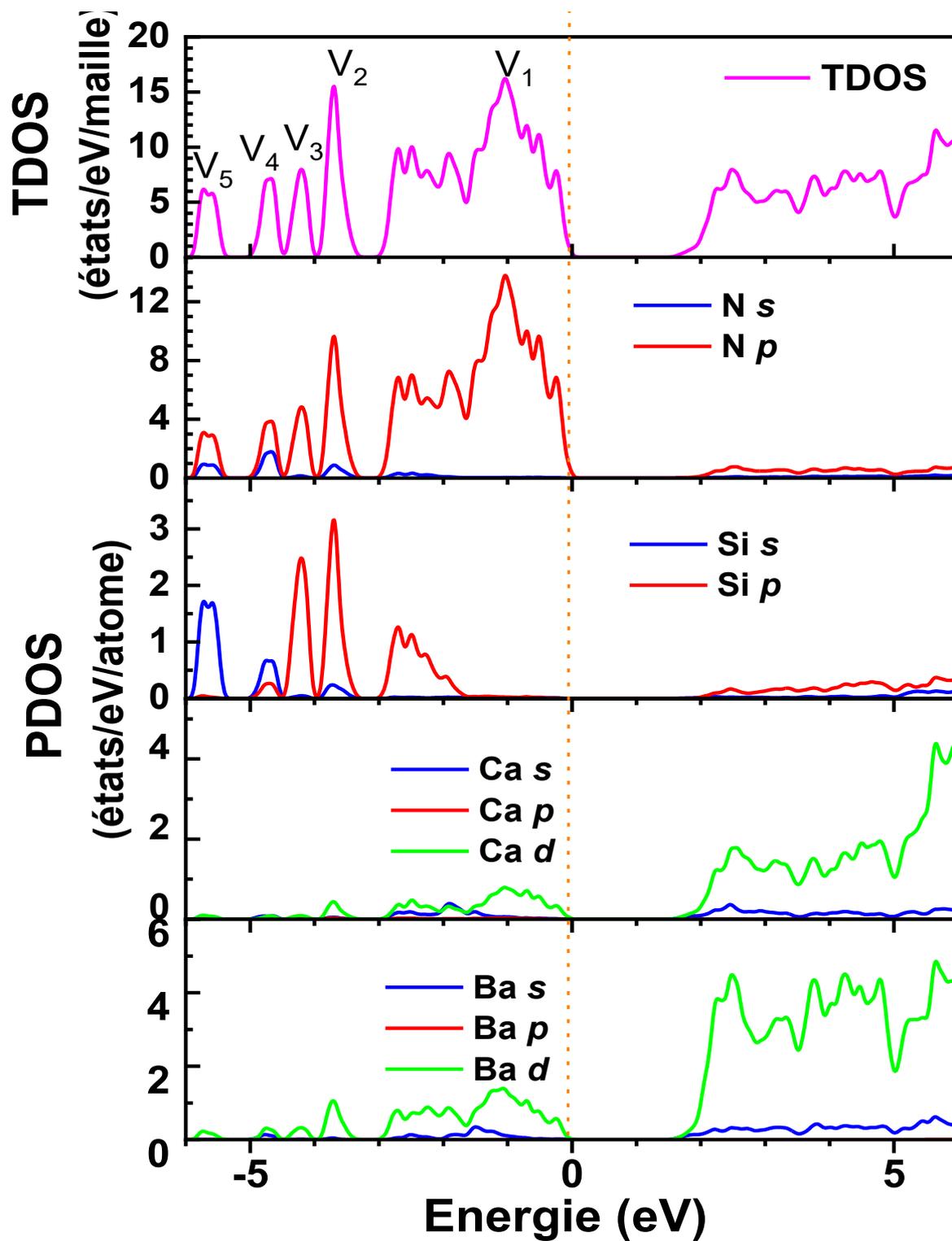


Figure IV.8: Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour Ba₃Ca₂Si₂N₆.

IV.2.1.3. Masse effective des électrons et trous

Le calcul des masses effectives des électrons et des trous lourds est fortement lié à la mobilité des porteurs de charges qui sont des paramètres importants des matériaux décrivant les propriétés du transport des semi-conducteurs. A partir des diagrammes $E(k)$ on a été déterminés les masses effectives des électrons et les trous (lourds) pour Ba₃Ca₂Si₂N₆, où la bande de conduction inférieure (pour les électrons) et la bande de valence supérieure (pour les trous). Elle est définie par:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{m_0}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial^2 k} \quad (IV.7)$$

Où \hbar est la constante de Planck réduite et dans le cas d'un électron libre la masse effective est bien entendu, constante et égale à la masse réelle de l'électron. Les masses effectives des électrons et des trous sont obtenues en utilisant l'approximation GGA pour le composé et sont résumées dans le Tableau IV.5. On remarque m_h^* qu'il est légèrement plus grand que m_e^* , ce qui indique que la mobilité électronique serait un peu plus élevée que celle du trou. Il est à noter que les deux m_h^* et m_e^* présentent une anisotropie importante.

Tableau IV.5: Masse effective des électrons et des trous calculés (m_e^* et m_h^* , en unité de masse d'électrons libres m_0) pour le composé Ba₃Ca₂Si₂N₆.

m_e^*		m_h^*	
Γ -Z	Γ -A	M-A	M-L
0.119	0.0829	0.3670	0.1452

IV .2.1.4. Analyse de population de Mulliken

Analyse de population de charges de Mulliken Afin d'explorer la nature des liaisons chimiques entre les quatre atomes constituant le composé Ba₃Ca₂Si₂N₆, nous avons effectué l'analyse de population de Mulliken. Dans le tableau IV.6, nous indiquons les résultats des

charges partielles des orbitales, charge totale pour chaque atome et la charge transféré. On constate le transfert de charge des atomes de Ba, Ca et Si vers les atomes N.

Les résultats obtenus suggèrent les états de valence effective $(\text{Ba}_3)^{+3.31}(\text{Ca}_2)^{+2.36}(\text{Si}_2)^{+2.80}(\text{N}_6)^{-8.48}$ avec GGA et $(\text{Ba}_3)^{+3.37}(\text{Ca}_2)^{+2.37}(\text{Si}_2)^{+2.86}(\text{N}_6)^{-8.75}$ avec LDA.

Tableau IV.6: Résultats de l'analyse de population de Mulliken : charges partielles et totales et charges transférées (e) de $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ obtenus avec la GGA et LDA.

		s	P	d	Total	Charge (e)
N(1)	GGA	1.87	4.53	0.00	6.40	-1.40
	LDA	1.88	4.56	0.00	6.44	-1.44
N(2)	GGA	1.85	4.61	0.00	6.46	-1.46
	LDA	1.86	4.66	0.00	6.52	-1.52
N(3)	GGA	1.86	4.52	0.00	6.38	-1.38
	LDA	1.87	4.55	0.00	6.41	-1.41
N(4)	GGA	1.87	4.53	0.00	6.40	-1.40
	LDA	1.88	4.56	0.00	6.44	-1.44
N(5)	GGA	1.85	4.61	0.00	6.46	-1.46
	LDA	1.86	4.66	0.00	6.52	-1.52
N(6)	GGA	1.86	4.52	0.00	6.38	-1.38
	LDA	1.87	4.55	0.00	6.51	-1.41
Si(1)	GGA	0.95	1.64	0.00	2.60	+1.40
	LDA	0.93	1.61	0.00	2.54	+1.46
Si(2)	GGA	0.95	1.64	0.00	2.60	+1.40
	LDA	0.93	1.64	0.00	2.60	+1.40
Ca(1)	GGA	2.11	6.00	0.71	8.82	+1.18
	LDA	2.05	6.00	0.73	8.81	+1.19
Ca(2)	GGA	2.11	6.00	0.71	8.82	+1.18
	LDA	2.05	6.00	0.71	8.82	+1.18
Ba(1)	GGA	1.86	6.03	0.89	8.78	+1.22
	LDA	1.81	6.02	0.89 1.28	8.72	+1.28
Ba(2)	GGA	1.86	6.03	0.89	8.78	+1.22

LDA	1.81	6.03	0.89	8.78	+1.22
-----	------	------	------	------	-------

IV.2.2. Effet de la pression sur gap d'énergie de Ba₃Ca₂Si₂N₆

La figure IV.9 représente l'influence de la pression hydrostatique sur la structure électronique de Ba₃Ca₂Si₂N₆ dans l'intervalle de pression [0; 20 GPa] en utilisant GGA. Cette figure montre clairement que pour les pressions inférieures à 15 GPa, Ba₃Ca₂Si₂N₆ a une bande interdite indirecte M- Γ , qui augmente avec une pression croissante. Lorsque la pression est supérieure à 15 GPa, le haut de la bande de valence (BV) se déplace du point M au point Γ de la zone Brillouin, tandis que le bas de la bande de conduction (BC) se déplace du point Γ au point M .

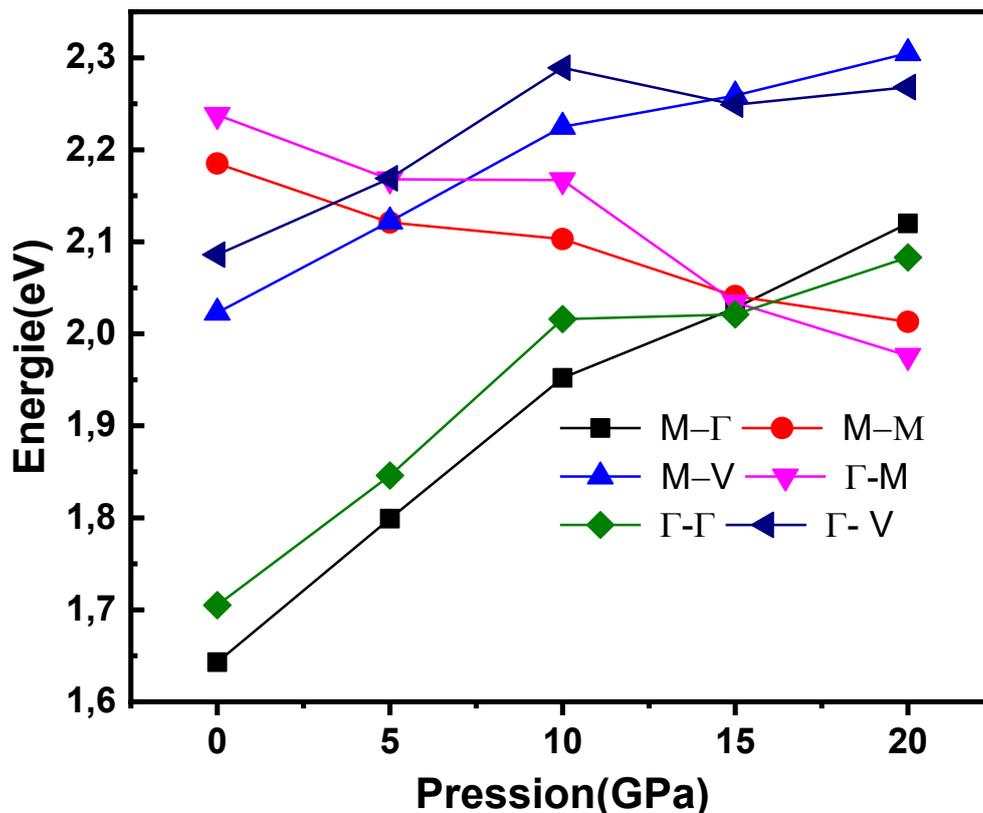


Figure IV.9: Bande interdite de Ba₃Ca₂Si₂N₆ suivant les directions de haute symétrie en fonction de la pression.

IV.3. Les propriétés optiques

Il est très intéressant de connaître les différentes façons dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, telle que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. Les propriétés optiques des solides constituent un outil important pour l'étude de la bande d'énergie structure, les niveaux d'impuretés, les excitations, les défauts localisés, les vibrations du réseau et certaines des excitations.

IV.3.1. Étude à pression nulle

IV.3.1.1. Fonction diélectrique

Les propriétés optiques d'un solide sont les propriétés dues à l'interaction d'un solide avec une onde électromagnétique de fréquence variable [7]. La réponse linéaire d'un matériau à l'onde électromagnétique incidente est décrite par la fonction diélectrique. La fonction diélectrique joue un rôle très important dans l'étude des propriétés optiques ; le reste des fonctions optiques peuvent être calculées à partir de la fonction diélectrique complexe [8-9]: $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique (la partie absorbante) caractérise l'absorption des radiations électromagnétiques par le milieu. Elle peut être calculée à partir des bandes d'énergie en additionnant toutes les transitions directes possibles entre les états occupés des bandes de valence et les états inoccupés des bandes de conduction en tenant compte des probabilités de transitions inter-bandes et en respectant les règles de sélection [10]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \sum_{m'} |\langle kn | P | kn' \rangle|^2 f(kn) [1 - f(kn')] \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega) \quad (\text{IV.8})$$

Où $\hbar\omega$ est l'énergie du phonon incident, $\langle kn | P | kn' \rangle$ est l'élément de la matrice du moment dipolaire P , $|kn\rangle$ est la fonction propre de valeur propre E_{nk} , $f(kn)$ est la fonction de distribution de Fermi. Le produit $|\langle kn | P | kn' \rangle|^2 f(kn)(1 - f(kn'))$ est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre l'état $|kn\rangle$ (état initiale) de la bande de valence

et l'état $|kn'\rangle$ (état final) de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours de la transition est représentée par la fonction de Dirac: $\delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega)$. Il est à noter qu'il existe deux genres de contributions à $\varepsilon_2(\omega)$: (i) les transitions inter-bande (transitions "bande à bande") directes et indirectes et (ii) les transitions intra-bande (transitions électroniques au sein de la même bande) qui ne sont importantes que dans le cas des métaux. La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique (appelée la partie dispersive) caractérise la dispersion des radiations électromagnétiques par le matériau. Cette partie peut être calculée à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ via la relation de Kramers-Kronig [10]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{IV.9})$$

La connaissance des deux parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique permet le calcul des fonctions optiques macroscopiques importantes, telles que l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, la réflectivité optique $R(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et la fonction de la perte d'énergie électronique $L(\omega)$.

La Figure IV.10, illustre le spectre de partie réel ($\varepsilon_1(\omega)$) et de partie imaginaire ($\varepsilon_2(\omega)$) de fonction diélectrique de composé en fonction de l'énergie du photon incident. Calculées pour la polarisation de la lumière avec son vecteur électrique parallèle aux axes principaux des cristaux (c'est-à-dire pour $\vec{E} // [100]$, $\vec{E} // [100]$ and $\vec{E} // [001]$ ainsi que pour le polycristallin. D'après cette figure, il est évident que les spectres pour [100] et [010] coïncident parfaitement. Ceci démontre que les propriétés optiques de $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ sont isotropes dans le plan (ab). Le spectre optique des rayonnements incidents polarisés selon la direction [001] est clairement différent de celui polarisé dans le plan ab, indiquant la présence d'une anisotropie optique significative.

Les pics de la courbe de variation de $\varepsilon_2(\omega)$ correspondent aux maximums d'absorption résultant des transitions électroniques interbandes (de la bande valence vers la bande de conduction). Les positions des premiers pics apparaissant dans les courbes $\varepsilon_2(\omega)$ du figure IV.10 sont 3.36, 4.30, 4.75, 6.12, 6.42, 7.80. Le maximum de $\varepsilon_2(\omega)$ dans l'état polycristallin pour le matériau est 6.04 pour d'énergie de photon de l'ordre de 3.37 eV pour $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$. Ce maxima est situé dans le spectre énergétique de l'UV.

La Figure IV.10 montre que $\varepsilon_1(\omega)$ s'annule à l'énergie 7.23 eV pour $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$. quand $\varepsilon_1(\omega)$ est nulle, la dispersion de la lumière devient nulle. A partir du spectre de $\varepsilon_1(\omega)$, on peut obtenir la valeur de la partie électronique de la constante diélectrique statique $\varepsilon(0)$ qui est égale à la valeur de $\varepsilon_1(\omega \rightarrow 0)$. Le constant diélectrique statique $\varepsilon(0)$ est un paramètre d'une importance fondamentale pour certaines applications des matériaux dans des dispositifs optiques. Les valeurs obtenues par GGA et LDA des constantes diélectriques statiques $\varepsilon_1(0)$ de composé étudié sont données dans le Tableau IV.7.

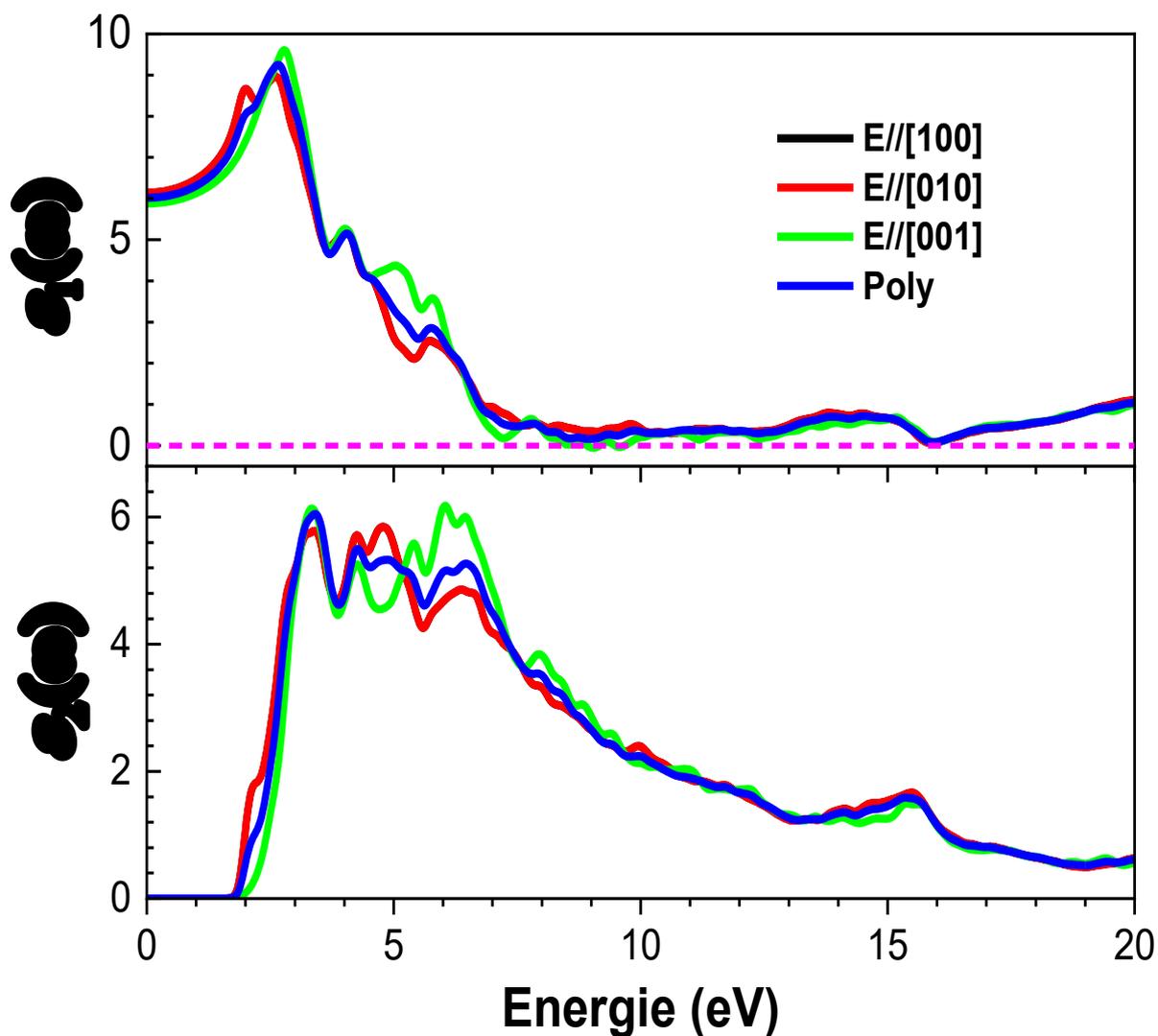


Figure IV.10: Partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ obtenues en utilisant GGA.

Tableau IV.7: Constante diélectrique statique calculée ($\varepsilon_1(\omega \rightarrow 0)$), indice de réfraction statique ($n(\omega \rightarrow 0)$) et réflectivité statique ($R(\omega \rightarrow 0)$) pour $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$.

Property		$\vec{E} // [100]$	$\vec{E} // [010]$	$\vec{E} // [001]$	Polycrystalline
$\varepsilon_1(\omega \rightarrow 0)$	GGA	6.14	6.14	5.88	6.02
	LDA	6,37	6,37	6,06	6,22
$n(\omega \rightarrow 0)$	GGA	2.48	2.48	2.43	2.45
	LDA	2,52	2,52	2,46	2,49
$R(\omega \rightarrow 0)$	GGA	0.18	0.18	0.17	0.18
	LDA	0,187	0,187	0,178	0,182

IV.3.1.2. Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$ est l'un des critères essentiels pour l'évaluation d'une éventuelle application d'un matériau dans un dispositif photo-électronique. Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ caractérise la fraction d'énergie perdue par le rayonnement incident par unité de longueur lorsqu'elle traverse un milieu. Le coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$ peut être calculé à partir de la fonction diélectrique via l'expression suivante [10, 11]:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\left\{ \varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2 \right\}^{1/2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} = 2k\omega/c = 4\pi k/c \quad (\text{IV.10})$$

La Figure IV.11 montre le spectre d'absorption $\alpha(\omega)$ calculé de $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ trois polarisations différentes pour une gamme spectrale plus large allant jusqu'à 35 eV. D'après cette figure, nous constatons que Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ augmente rapidement à partir du seuil d'absorption jusqu'à environ 7 eV et garde ensuite une valeur approximativement constante jusqu'à 15,5 eV. Le spectre de $\alpha(\omega)$ diminue légèrement dans

la marge 15,5-19 eV et augmente ensuite vers une valeur maximale de $4.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ à 26 eV. Le composé présente une absorption notable dans la gamme des ultraviolets, ce qui suggère que ce matériau peut trouver des applications dans différents dispositifs optoélectroniques.

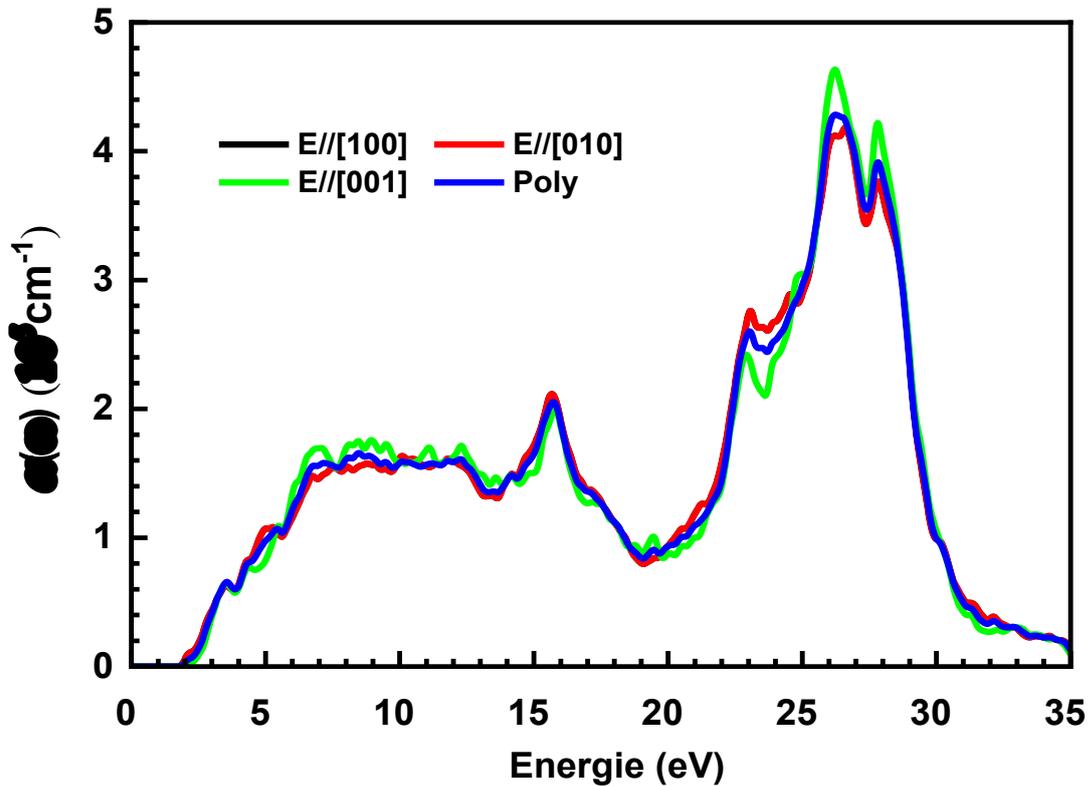


Figure IV.11: Dépendance énergétique de l'absorption α pour $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$.

IV.3.1.3. Indice de réfraction et coefficient d'extinction

Une des constantes optiques la plus importante est l'indice de réfraction complexe: $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$. La partie réelle de l'indice de réfraction complexe ($n(\omega)$: indice de réfraction) caractérise la diffraction des ondes électromagnétiques en traversant le milieu et sa partie imaginaire ($k(\omega)$: coefficient d'extinction) caractérise la perte d'énergie du rayonnement électromagnétique en traversant le milieu. L'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ peuvent être calculés à partir de $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant les expressions suivantes [12, 13]:

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{IV.12})$$

$$k(\omega) = \left[-\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{IV.13})$$

L'indice de réfraction statique d'un milieu peut être calculé de la constante diélectrique statique via l'expression suivante [11]: $n(0) = \sqrt{\varepsilon(0)}$ (IV.14)

Dans la Figure IV.12 on a présenté les deux paramètres optiques suivants : l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ pour le composé $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ obtenus en utilisant la méthode GGA dans un intervalle énergétique de 0 eV à 35 eV. On remarque que le spectre du coefficient d'extinction $k(\omega)$ et la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ évoluent identiquement, tandis que le spectre de l'indice de réfraction $n(\omega)$ suit de près le spectre de $\varepsilon_1(\omega)$. Les valeurs maximales de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction sont 3.08 et 1.52 à l'énergie 2.75 eV et 6.69 eV respectivement.

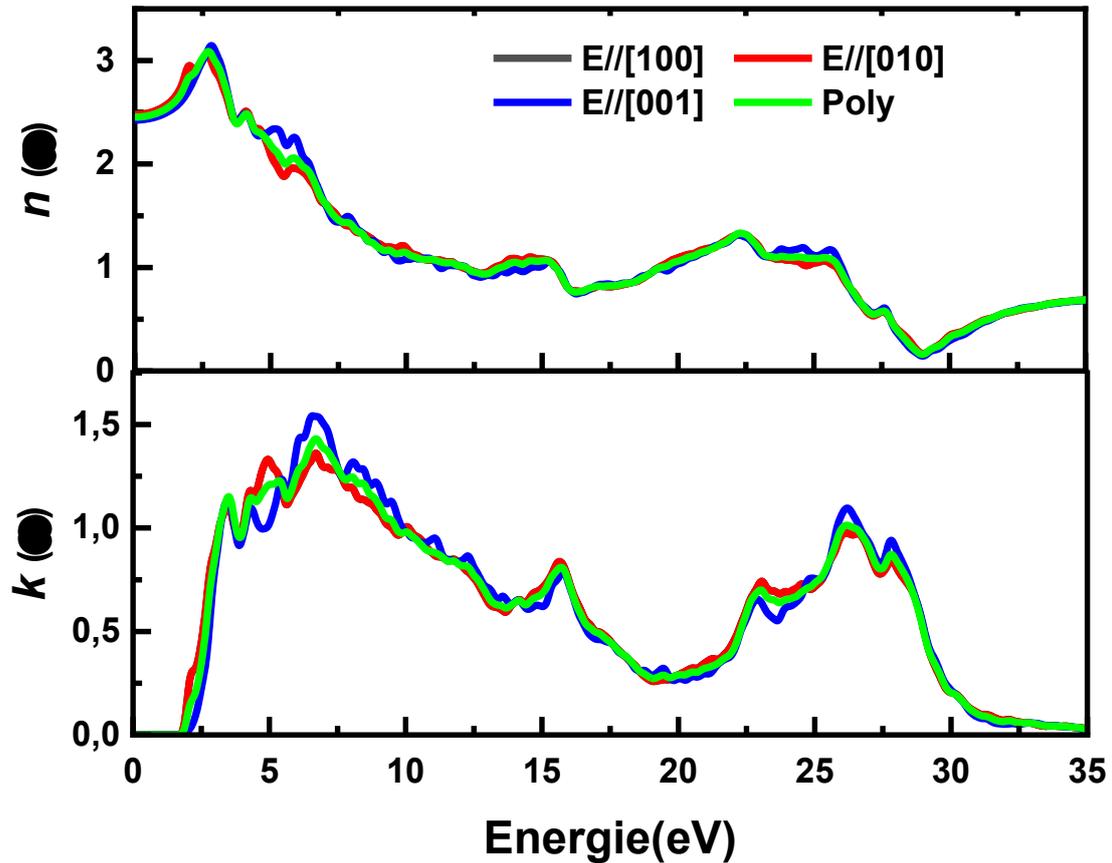


Figure IV.12: Indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.

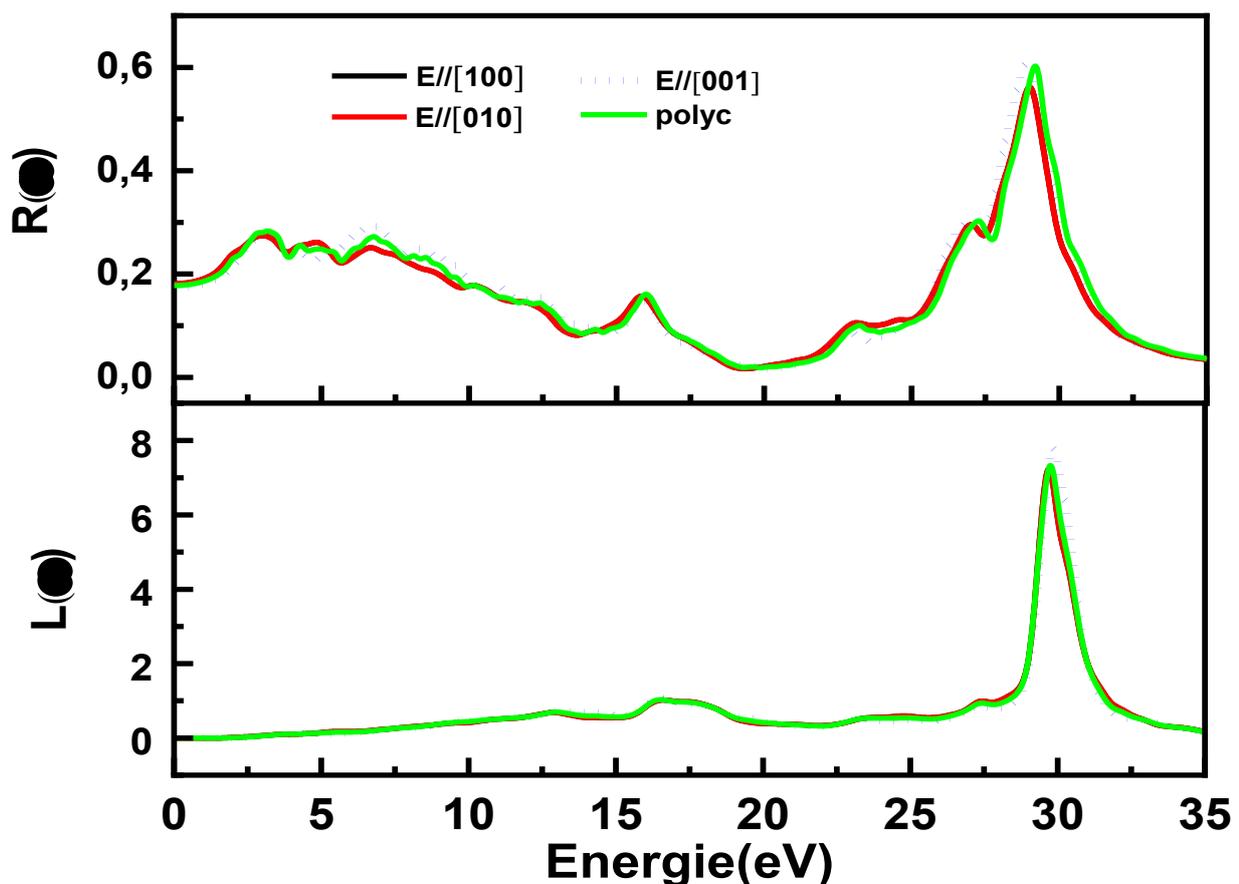
IV.3.1.4. Réflectivité et fonction de perte d'énergie

La connaissance des deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet de calculer la réflectivité $R(\omega)$ et La fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ (est un facteur important décrivant la perte d'énergie d'un électron rapide traversant la matière) en utilisant l'expression suivante [11]:

$$R(\omega) = \frac{\left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2}{\left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2} = \frac{(n-1)^2 + (k)^2}{(n-1)^2 - (k)^2} \quad (\text{IV.15})$$

$$L(\omega) = \left| \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \right| \quad (IV.16)$$

La figure IV.13, montre le spectre de la réflectivité et de la fonction de perte pour le composé $Ba_3Ca_2Si_2N_6$. L'analyse des spectres de la réflectivité $R(\omega)$, montre que la réflectivité a une valeur maximale principale d'environ 61% à environ 29 eV pour $E// [001]$, en suite, la réflectivité décroît rapidement pour les énergies plus élevées. Les pics qui apparaissent dans le spectre de $L(\omega)$ représentent une propriété associée à la résonance du plasma (une oscillation collective des électrons de valence) et les fréquences correspondantes sont désignées comme les fréquences de plasma ω_p . La Figure IV.13 illustre les spectres des



fonctions de perte d'énergie $L(\omega)$ du composé $Ba_3Ca_2Si_2N_6$. Le pic important du spectre

$L(\omega)$ est situé à 30 eV. Le pic $L(\omega)$ correspond a bord de la réduction brusque du spectre de réflexion.

Figure IV.13: Spectre de réflectivité optique $R(\omega)$ et spectre de perte d'énergie d'électrons $L(\omega)$ pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.

IV.3.2. Étude de quelques paramètres optiques sous pression

La figure IV.14. représente la variation de l'indice de réfraction statique $n(0)$, l'indice de réfraction $R(0)$ et le coefficient de la fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ en fonction de la pression hydrostatique variant de 0 à 20 GPa pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$ obtenus en utilisant GGA. Les valeurs obtenues des différentes constantes optiques affichent généralement un comportement quasi-linéaire. Les paramètres de cette fonction polynomiale sont présentés sous forme des équations (IV.17), (IV.18) et (IV.19).

$$\begin{cases} n^{[100]}(0) = 2.48133 + 4.39 \times 10^{-3} P + 8.63637 \times 10^{-6} P^2 \\ n^{[001]}(0) = 2.48133 + 4.39 \times 10^{-3} P + 8.63637 \times 10^{-6} P^2 \\ n^{[001]}(0) = 2.42838 + 2.58 \times 10^{-3} P + 6.68258 \times 10^{-5} P^2 \\ n^{poly}(0) = 2.45658 + 3.24 \times 10^{-3} P + 3.75962 \times 10^{-6} P^2 \end{cases} \quad (IV.17)$$

$$\begin{cases} R^{[100]}(0) = 0.1813 + 5.74207 \times 10^{-4} P + 2.48402 \times 10^{-6} P^2 \\ R^{[100]}(0) = 0.1813 + 5.74207 \times 10^{-4} P + 2.48402 \times 10^{-6} P^2 \\ R^{[001]}(0) = 0.17359 + 3.66614 \times 10^{-4} P + 9.2516 \times 10^{-6} P^2 \\ R^{Poly}(0) = 0.17779 + 4.19586 \times 10^{-4} P + 6.46713 \times 10^{-6} P^2 \end{cases} \quad (IV.18)$$

$$\begin{cases} \epsilon_1^{[100]}(\omega = 0) = 6.16605 + 2.172 \times 10^{-2} P + 6.74229 \times 10^{-5} P^2 \\ \epsilon_1^{[010]}(\omega = 0) = 6.16605 + 2.172 \times 10^{-2} P + 6.74229 \times 10^{-5} P^2 \\ \epsilon_1^{[001]}(\omega = 0) = 5.90411 + 1.236 \times 10^{-2} P + 3.46654 \times 10^{-4} P^2 \\ \epsilon_1^{polyc}(\omega = 0) = 6.04224 + 1.635 \times 10^{-2} P + 1.6174 \times 10^{-4} P^2 \end{cases} \quad (IV.19)$$

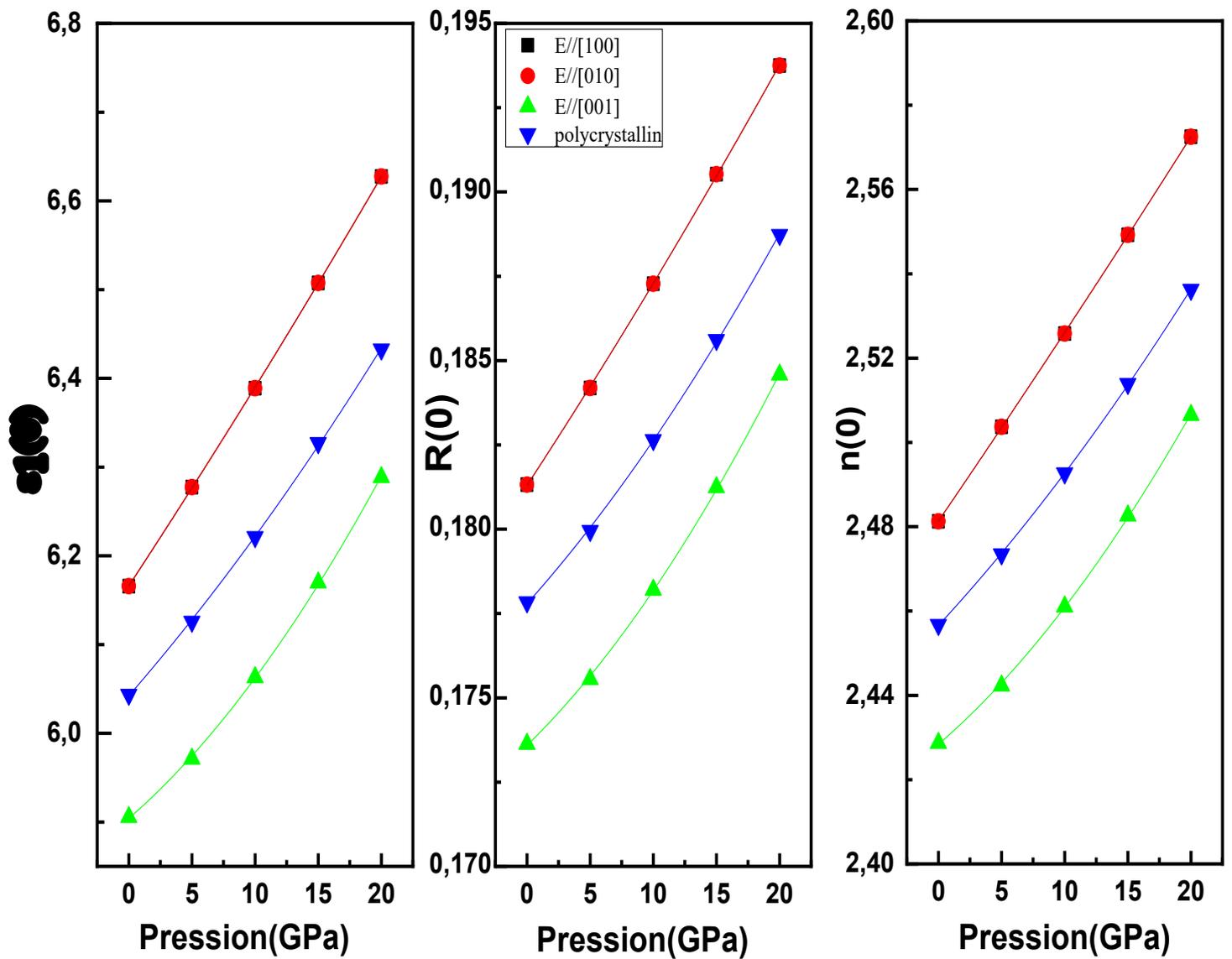


Figure IV.14: L'indice de réfraction statique $n(0)$, l'indice de réfraction $R(0)$ et le coefficient diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ en fonction de la pression pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.

IV.4. Les propriétés élastiques

Les constants élastiques (C_{ij}) sont parmi les paramètres les plus importants qui caractérisent les propriétés physiques des cristaux. Les constantes élastiques C_{ij} mesurent la résistance d'un solide aux contraintes externes macroscopique appliquées et caractérise sa capacité à retrouver sa forme originale après la suppression de la contrainte. Ainsi, ils fournissent des informations importantes concernant les propriétés mécaniques des matériaux. En outre, certains modules élastiques macroscopiques, tels que le module de compressibilité, le module de Young, le coefficient de cisaillement et le coefficient de Poisson, qui caractérisent les propriétés mécaniques des solides, peuvent être obtenus à partir des C_{ij} . D'un point de vue théorique, les constantes élastiques peuvent être déduites de la seconde dérivée de l'énergie totale par rapport à la contrainte. Par conséquent, les C_{ij} sont liés à de nombreuses propriétés physiques des matériaux, telles que la rigidité, la stabilité, la transition de phase structurale et les propriétés thermodynamiques.

IV.4.1. Propriétés élastiques du composé $Ba_3Ca_2Si_2N_6$ à pression nulle

IV.4.1.1 Constantes élastiques anisotropes C_{ij}

Le système monoclinique est caractérisé par treize (13) constants élastiques indépendants, le tenseur des constantes élastiques prend la forme suivante:

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & C_{15} & 0 \\ & C_{22} & C_{23} & 0 & C_{25} & 0 \\ & & C_{33} & 0 & C_{35} & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & C_{46} \\ & & & & C_{55} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{pmatrix}$$

Les constantes élastiques C_{11} , C_{22} et C_{33} représentent la rigidité du matériau lorsqu'une contrainte axiale est appliquée selon les directions $[100]$, $[010]$ et $[001]$ (i.e., suivant les axes principaux a , b et c). Le C_{44} mesure le module élastique de cisaillement selon la direction $[010]$ sur le plan (001) . Le C_{55} mesure le module élastique de cisaillement le long de la direction $[001]$ sur le plan (100) et le C_{66} représente le cisaillement le long de la direction $[100]$ sur le plan (010) . Le reste des constantes élastiques n'ont pas de signification physique simple mais leurs combinaison avec les C_{ij} (dont $i=j$) nous donnent les modules

d'élasticité en phase polycristalline.

Les valeurs des constantes élastiques calculées à 0 GPa du composé $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ à partir des deux approximations GGA et LDA sont présentées sur le tableau IV.8. Il est à noter qu'il n'y a pas des résultats expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature pour être comparés à nos résultats; à notre meilleure connaissance aucune expérience n'a été effectuée pour mesurer les constantes élastiques C_{ij} de composé $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$. D'autre part Les valeurs des constantes élastiques obtenues par les calculs LDA sont relativement supérieures à celles obtenues par les calculs GGA. Ceci s'explique par le fait que les valeurs des paramètres du réseau et les distances interatomiques calculées par la GGA sont relativement supérieures par rapport à celles calculées par LDA ; les constantes élastiques sont inversement proportionnelles au paramètre de maille et ainsi les distances entre les atomes. Les résultats obtenus montrent que $C_{11}(162\text{GPa}) > C_{33}(130\text{GPa}) > C_{22}(108\text{GPa})$ ce qui signifie que la résistance à la déformation le long des [100] et [001] les directions sont plus élevées que le long de la direction [010], ce qui est en accord avec les résultats déjà obtenus concernant la dépendance à la pression des constantes de réseau normalisées présentées dans la section IV.1.1.2 des propriétés structurales .

Tableau IV.8: Constantes élastiques anisotropes C_{ij} (en GPa), et constantes de complaisance S_{ij} (en 10^{-4} GPa $^{-1}$), pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$, calculées à 0 GPa dans le cadre des approximations GGA et LDA.

C_{ij} (S_{ij})	GGA	LDA
C_{11} (S_{11})	162.8 (79.61)	174.3 (75.21)
C_{22} (S_{22})	108.7 (147.79)	123.3 (135.79)
C_{33} (S_{33})	130.1 (113.10)	147.0 (106.73)
C_{44} (S_{44})	39.2 (260.40)	44.9 (227.52)
C_{55} (S_{55})	37.9 (293.81)	45.4 (252.38)
C_{66} (S_{66})	39.0 (261.60)	41.0 (249.47)
C_{12} (S_{12})	61.0 (-36.22)	68.6 (-33.92)
C_{13} (S_{13})	49.0 (-143.85)	56.7 (-13.52)
C_{15} (S_{15})	-6.0 (7.955)	-3.67 (4.11)
C_{23} (S_{23})	58.7 (-57.612)	69.3 (-56.87)
C_{25} (S_{25})	-9.5 (49.501)	-9.7 (48.71)
C_{35} (S_{35})	11.9 (-52.30)	17.8 (-55.20)
C_{46} (S_{46})	-5.5 (36.66)	-6.5 (36.32)

IV.4.1.2. Stabilité mécanique

Les constantes élastiques peuvent être utilisées pour estimer la stabilité mécanique d'une structure cristalline à travers les critères de stabilité mécanique de Born [14.15]. Une condition pour la stabilité mécanique d'une structure et que son énergie doit être positive si on applique n'importe quelle déformation élastique homogène. Ainsi une condition nécessaire à

la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques soit positivement définie a un déterminant positif [16.17], La matrice de symétrie \tilde{G}_{ij} pour n'importe quelle structure est définie comme suit:

$$\tilde{G}_{ij} = \begin{bmatrix} \tilde{C}_{11} & \tilde{C}_{12} & \tilde{C}_{13} & 2C_{14} & 2C_{15} & 2C_{16} \\ \tilde{C}_{21} & \tilde{C}_{22} & \tilde{C}_{23} & 2C_{24} & 2C_{25} & 2C_{26} \\ \tilde{C}_{31} & \tilde{C}_{32} & \tilde{C}_{33} & 2C_{34} & 2C_{35} & 2C_{36} \\ 2C_{41} & 2C_{42} & 2C_{43} & 4\tilde{C}_{44} & 4C_{45} & 4C_{46} \\ 2C_{51} & 2C_{52} & 2C_{53} & 4C_{54} & 4\tilde{C}_{55} & 4C_{56} \\ 2C_{61} & 2C_{62} & 2C_{63} & 4C_{64} & 4C_{65} & 4\tilde{C}_{66} \end{bmatrix} \quad (IV.20)$$

Avec $\tilde{C}_{\alpha\alpha} = C_{\alpha\alpha} - P(\alpha = 1, \dots, 6)$ $\tilde{C}_{12} = C_{12} + P$ $\tilde{C}_{13} = C_{13} + P$ $\tilde{C}_{23} = C_{23} + P$ ou P est la pression appliquée. La valeur calculée du déterminant IV.20 pour une pression nulle est positive, ce qui indique que Ba₃Ca₂Si₂N₆ est mécaniquement stable à 0 GPa.

IV.4.1.3. Les modules d'élasticités polycristallins

La plupart des composés synthétisés ne sont pas des échantillons monocristallins, mais ils se présentent sous la forme d'un mélange les grains monocristallins sont orientés de manière aléatoires. Dans ces cas, il n'est pas possible de mesurer les constantes élastiques C_{ij} , mais au lieu de cela, on peut mesurer les paramètres mécaniques macroscopiques isotropes, à savoir le module de compressibilité B et le module de cisaillement G . Étant donné que les modules élastiques polycristallins sont plus attrayants pour la caractérisation des matériaux, nous les avons calculés à partir des C_{ij} obtenus. En théorie, les modules de compressibilité et de cisaillement peuvent être calculés à partir des C_{ij} via les approximations Voigt Reuss-Hill[18-22]. Pour un système monoclinique, le module de compressibilité B et le module de cisaillement G sont définie dans l'approximation de Voigt-Reuss-Hill par :

$$B_V = (2C_{11} + 2C_{22} + 4C_{13} + C_{33})/9$$

$$G_V = (7C_{11} - 5C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33} + 12C_{44})/30(5)$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33}} \quad (\text{IV.21})$$

$$G_R = \frac{15}{2} \left[\frac{2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}}{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2} + \frac{3C_{11} - 3C_{12} + 6C_{44}}{C_{44}(C_{11} - C_{12}) - 2C_{14}^2} \right]^{-1}$$

$$B_H = (B_R + B_V)/2 \text{ et } G_H = (G_R + G_V)/2$$

Le module de Young E et le coefficient de Poisson σ pour un matériau isotrope (polycristallin) peuvent être calculés à partir de B et G via les relations suivantes :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{IV .22})$$

et

$$\sigma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}$$

Les valeurs des différents modules élastiques isotropes de $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ calculés à partir des deux approximations GGA et LDA, sont regroupées dans le tableau IV.9. À partir de ce tableau, on tire les remarques suivantes :

- a) Il y a un accord raisonnable entre la valeur du module de compressibilité (B) calculée à partir des constantes élastiques monocristallines C_{ij} par GGA (LDA) est de 81 GPa (92 GPa) et sa valeur correspondante dérivée de l'ajustement par les équations d'états $P(V)$ et $E(V)$. ce qui confirme l'exactitude et la fiabilité de nos calculs actuels.
- b) La valeur du module de cisaillement G est inférieure à celle de B , par conséquent on déduit que $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ est plus résistant à la compression volumique qu'au cisaillement.
- c) Pour prédire le comportement fragile et ductile des matières solides, Pugh [23] a introduit le rapport entre le module de compression et le module de cisaillement $\frac{B}{G}$ comme un critère pour distinguer entre les caractères fragile et ductile des solides.

Pour $\frac{B}{G} > 1.75$, le matériau est malléable, autrement, pour $\frac{B}{G} < 1.75$, le matériau est fragile. La valeur calculée du rapport $\frac{B}{G}$ par GGA (LDA) est de 2.27 (2.25). ce qui indique que le $Ba_3Ca_2Si_2N_6$ est plutôt ductile.

- d) La valeur calculée du coefficient de Poisson σ par GGA (LDA) est de 0.302 (0.306) suggère qu'un changement important du volume de $Ba_3Ca_2Si_2N_6$ peut résulter d'une déformation élastique [24,25].

IV.4 .1.4. Anisotropie élastique

L'anisotropie élastique reflète différentes natures de liaison dans différentes directions cristallographiques et a des implications importantes car elle est corrélée à la possibilité d'induire des microfissures dans les matériaux. Par conséquent, il est important d'estimer l'anisotropie élastique d'un solide pour identifier des méthodes permettant d'améliorer la dureté mécanique. Actuellement, diverses approches ont été proposées pour l'estimation numérique de l'anisotropie élastique. Ici, nous avons utilisé trois indices différents pour estimer l'anisotropie élastique du composé $Ba_3Ca_2Si_2N_6$:

- (i) Une méthode de mesure de l'anisotropie élastique consiste à considérer le pourcentage d'anisotropie dans les modules de compression et de cisaillement [26, 27].

$$A_{\text{comp}} = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \times 100, A_{\text{shear}} = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \times 100 \quad (\text{IV.23})$$

Où B et G sont des modules de compression et de cisaillement respectivement. Les indices R et V pour indiquer les approximations de Voigt et Reuss respectivement.

Les trois coefficients d'anisotropie peuvent mesurer l'anisotropie cisaillement pour les plans de cisaillement (100), (010) et (001) d'un cristal monoclinique [28] :

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}}$$

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22} + C_{33} - 2C_{23}} \quad (\text{IV.24})$$

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{22} + C_{11} - 2C_{12}}$$

Pour les matériaux isotropes, ces coefficients doivent être nuls. Les valeurs de A_{comp} , A_{shear} , A_1 , A_2 et A_3 calculées avec les méthodes GGA et LDA, pour $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ sont présentées sur le tableau IV.9. D'après ce tableau, nous constatons que le degré d'anisotropie varie en fonction de la direction de l'étude ($A_1 \neq A_2 \neq A_3$) donc le matériau $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ est anisotrope. Etant donné que A_2 plus grand que A_1 et A_3 signifie que la contraction est plus facile dans la direction [010], ce qui est en accord avec les résultats mentionnés auparavant.

(ii) L'anisotropie présente la dépendance des propriétés d'un matériau avec la direction de la mesure. Elle est définie par un indice universel A^U , défini comme suit [29]:

$$A^U = \frac{5G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{IV.25})$$

Pour un cristal isotrope, A^U est égal à zéro et toute déviation de A^U de zéro définit l'étendue de l'anisotropie élastique. L'estimation numérique de A^U pour le matériau considéré est donnée dans le Tableau IV.9. Les résultats obtenus pour A^U avec GGA (LDA) montrent que le composé $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ est anisotropie élastique.

Les modules de Young (E_{xx} , E_{yy} et E_{zz}) et les rapports de poisson calculés suivant les différents axes confirment que $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ présente une forte anisotropie élastique.

Tableau IV.9: Module de compression (B en GPa), module de cisaillement (G en GPa), module de Young isotrope et anisotrope (E en GPa), le rapport de Poisson isotrope et anisotrope (σ) et anisotropie élastique pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$, calculées à 0 GPa dans le cadre des approximations GGA et LDA.

Modules		GGA	LDA	Modules		GGA	LDA	
B	B_V	82.1	92.68	σ	σ_H	0.3024	0.3069	
	B_R	80.6	91.64		σ_{xy}	0.4550	0.4510	
	B_H	81.4	92.16		σ_{yz}	0.3898	0.4188	
G	G_V	38.7	42.96		σ_{yx}	0.2451	0.2498	
	G_R	35.4	38.69		σ_{zx}	0.1272	0.1267	
	G_H	37.1	40.83		σ_{zy}	0.5094	0.5328	
E	E_H	96.5	106.73		σ_{xz}	0.1807	0.1798	
	E_{xx}	125.60	132.95		A	A_{comp}	0,93941	0,56526
	E_{yy}	67.66	73.63			A_{shear}	4,56522	5,22989
	E_{zz}	88.41	93.68	A_1		0.804	0.970	
A^U	0,49733	0.56322	A_2	1.248		1.378		
B_H/G_H	2.27	2.35	A_3	1.043		1.025		

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

La température de Debye θ_D est un paramètre fondamental qui est étroitement lié à de nombreuses propriétés physiques des solides, telle que la chaleur spécifique, la température de

fusion, le coefficient de dilatation thermique, les constantes élastiques et la conductivité thermique. L'une des méthodes standard pour calculer la température de Debye (θ_D) provient des constantes élastiques par l'équation suivante [30]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi_a} \frac{N_A \rho}{M} \right]^{1/3} v_m$$

Où, \hbar est la constante du Planck, v_m est la vitesse moyenne du son, k_B est la constante de Boltzmann, ρ est la masse volumique, n est le nombre d'atomes par maille unitaire et M est la masse moléculaire. La vitesse moyenne v_m est donnée par l'expression suivante[31]:

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

Où v_l et v_t sont les vitesses d'ondes élastiques longitudinales et transversales définies par les expressions suivantes [31]:

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2}; v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \tag{IV.26}$$

Le composé considéré est caractérisé par une température de Debye relativement élevée $\theta_D = 361(373)K$ par GGA (LDA) suggérant une conductivité thermique relativement élevée.

Tableau IV.10: Vitesses de propagation des ondes acoustique isotropes longitudinales, transversales et moyennes du son (v_L , v_T et v_m , respectivement, en m/s) et la température de Debye (θ_D en K) pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.

	GGA	LDA
v_l	5243,82	5552,43
v_t	2791,22	2930,22
v_m	3118,65	3275,91
θ_D	361,52	379,75

IV.4.2.Effet de la pression sur les propriétés élastiques du composé $Ba_3Ca_2Si_2N_6$

Nous avons calculé la variation des différents paramètres élastiques de $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$, présentés précédemment à pression nulle, en fonction de la pression hydrostatique entre 0 et 20 GPa, afin d'analyser le comportement élastique du composé.

IV.4.2.1. Effet de la pression sur les C_{ij}

La figure IV.15 présente nos résultats de la variation des constantes élastiques du matériau $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ en fonction de la pression hydrostatique jusqu'à 20 GPa utilisant l'approximation GGA. D'après cette figure, nous observons les constantes élastiques C_{ij} qui varient de manière non linéaire avec la pression selon les expressions données dans le tableau IV.11. Il apparaît à partir de ce tableau que les modules C_{11} , C_{22} , C_{33} restent les plus grands et ils sont fortement sensibles au changement de la pression comparé aux autres constantes.

Tableau IV.11 : variation des constantes élastiques en fonction de la pression $C_{ij}(P)$ du composé $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$.

constantes élastiques C_{ij}	$C_{ij}(P)$
C_{11}	$C_{11}(P) = 162.882 + 4.549 P - 0.045 P^2$
C_{22}	$C_{22}(P) = 108.909 + .478 P - 0.096 P^2$
C_{33}	$C_{33}(P) = 130.876 + 7.077 P - 0.083 P^2$
C_{44}	$C_{44}(P) = 39.483 + 1.855 P - 0.049 P^2$
C_{55}	$C_{55}(P) = 37.986 + 2.363 P - 0.042 P^2$
C_{66}	$C_{66}(P) = 39.223 + 0.96291 P - 0.031 P^2$
C_{12}	$C_{12}(P) = 61.150 + 4.346 P - 0.011 P^2$
C_{13}	$C_{13}(P) = 48.945 + 4.00 P - 0.018 P^2$
C_{15}	$C_{15}(P) = -6.154 + 0.287 P - 0.005 P^2$
C_{23}	$C_{23}(P) = 61.150 + 4.346 P - 0.011 P^2$

C_{25}	$C_{25}(P) = -9.433 - 0.572P - 0.011P^2$
C_{35}	$C_{35}(P) = 11.651 + 0.380P - 0.009P^2$
C_{46}	$C_{46}(P) = -5.428 - 0.372P - 0.002P^2$

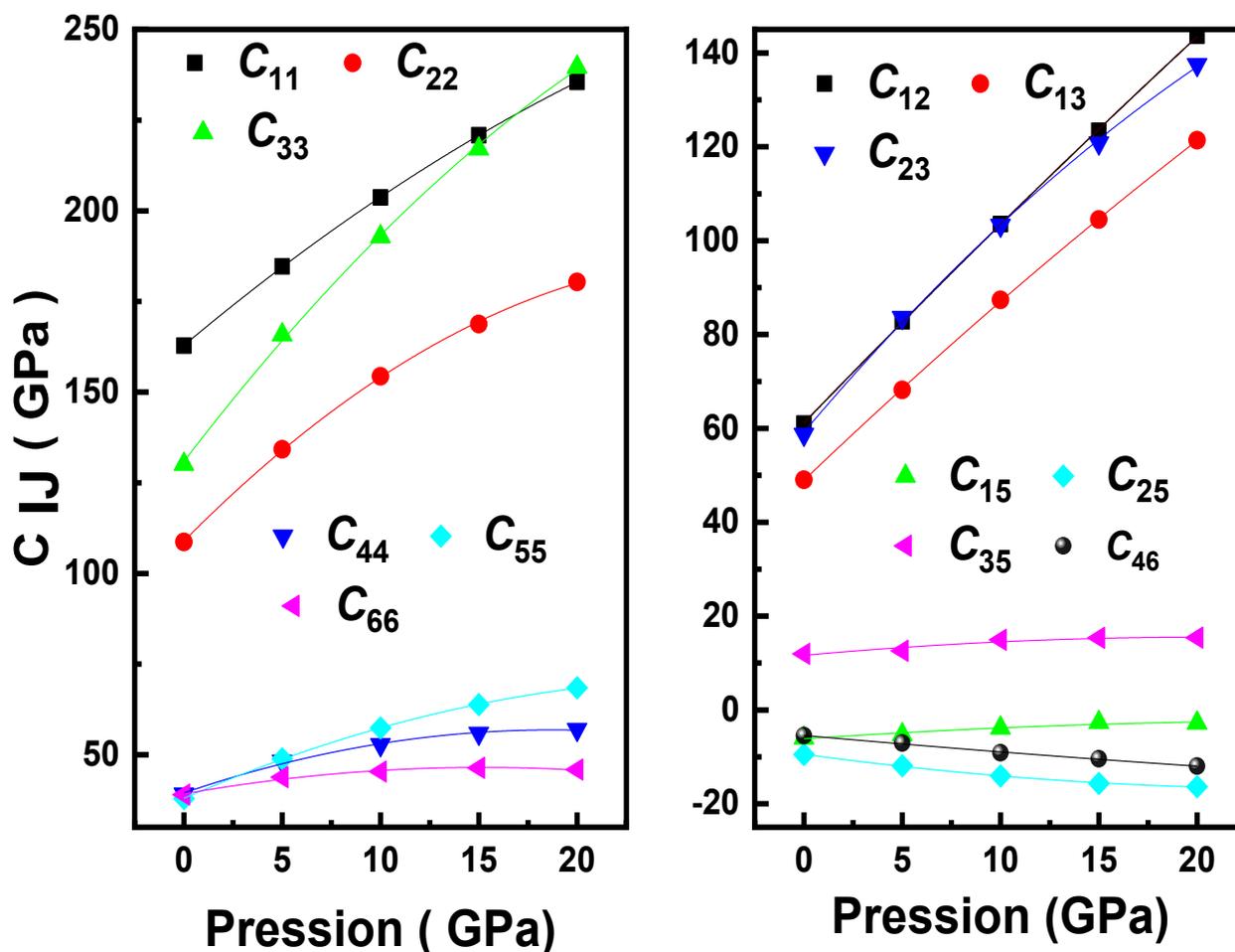


Figure IV.15: Variation des constantes élastiques avec la pression pour Ba₃Ca₂Si₂N₆.

IV.4.2.2. Stabilité mécanique sous pression

Nous avons calculé le déterminant de la matrice IV .20 pour vérifier la stabilité mécanique du composé étudiés sous l'application d'une pression hydrostatique, pour les valeurs de pression entre 0 et 20 GPa. Nos calculs ont montré que le déterminant est positif pour 0, 5 et 10 GPa et devient négatif pour 15 et 20 GPa. Par conséquent, cela indique que Ba₃Ca₂Si₂N₆ devient instable pour une pression supérieure à 10 GPa.

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

Les figures IV.16 et IV.17, présentent la dépendance de la pression du module de compression B , le module de cisaillement G , le module d'Young E et le rapport de Poisson σ , ainsi que le critère de Pugh $\frac{B}{G}$ obtenues par la GGA, il est visible que :

- Les paramètres B , G , E , $\frac{B}{G}$ et σ augmentent avec l'augmentation de la pression et sont bien ajustés par une équation polynomiale du deuxième ordre :

$$B(P) = 81.60 + 4.91551P - 0.04772 P^2$$

$$G(P) = 37.22 + 1.2168 P - 0.0374 P^2$$

$$E(P) = 96.91 + 3.52462P - 0.09993P^2$$

$$\frac{B}{G} = 2,28331 + 0,05354 P + 0,00106 P^2$$

$$\sigma(P) = 0.3024 + 0.00396 P - 3.48992 \times 10^{-5} P^2$$

Le module de compressibilité B est plus élevé en valeur comparé au module de cisaillement G . Par conséquent, les matériaux étudiés sont plus résistifs au changement de volume (compression) qu'au changement de forme (cisaillement).

En outre, Le module d'Young E possède une petite variation dans la gamme de pression considérée indiquant la faible influence de la pression sur de la rigidité des liaisons chimiques entre les atomes. D'après la figure IV.17 nous remarquons que le rapport de Poisson augmente avec l'augmentation de pression ce qui permet de confirmer que $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ devient plus résistant à la compression avec l'augmentation de la pression. Ainsi le rapport de Pugh $\frac{B}{G}$

augmente quasi linéairement avec la pression ce qui indique que le matériau étudié devient de plus en plus ductile avec l'augmentation de la pression.

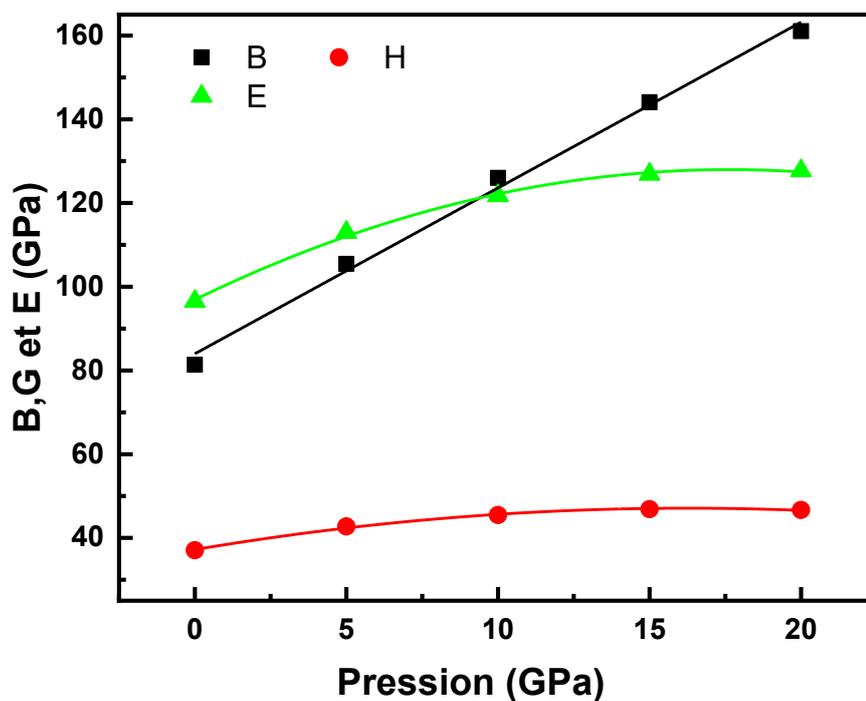


Figure IV.16: Effet de la pression sur le module de compression B, module de cisaillement G et le module de Young E de $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$.

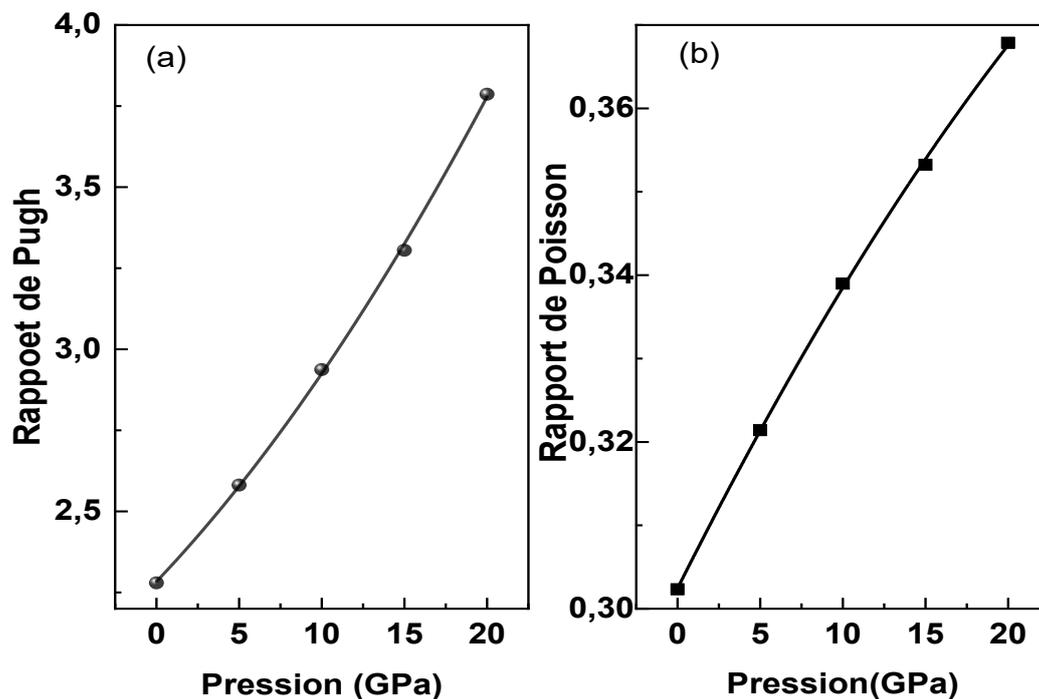


Figure IV.17: Effet de la pression sur les rapports de Pugh et de Poisson de Ba₃Ca₂Si₂N₆.

IV.4.2.4. Température de Debye et les vitesses d'ondes élastiques sous pression

La figure IV. 18 présente la variation de la température de Debye θ_D et les vitesses d'ondes élastiques (V_L , V_T et V_m) en fonction de la pression, il apparaît clairement que la température de Debye et les vitesses d'ondes élastiques (V_L , V_T et V_m) augmente non-linéairement avec l'augmentation de la pression. L'accroissement de la température de Debye avec la pression s'explique par la décroissance du volume des composés étudiés sous l'application de la pression. Les dépendances de pression de V_L , V_T et V_m sont décrites par polynômes du deuxième ordre suivants :

$$v_T(P) = 2.79821 + 0.04357 P - 0.00135 P^2$$

$$v_m(P) = 3.12641 + 0.05043 P - 0.00152 P^2$$

$$v_L(P) = 5.25626 + 0.12343 P - 0.00221 P^2$$

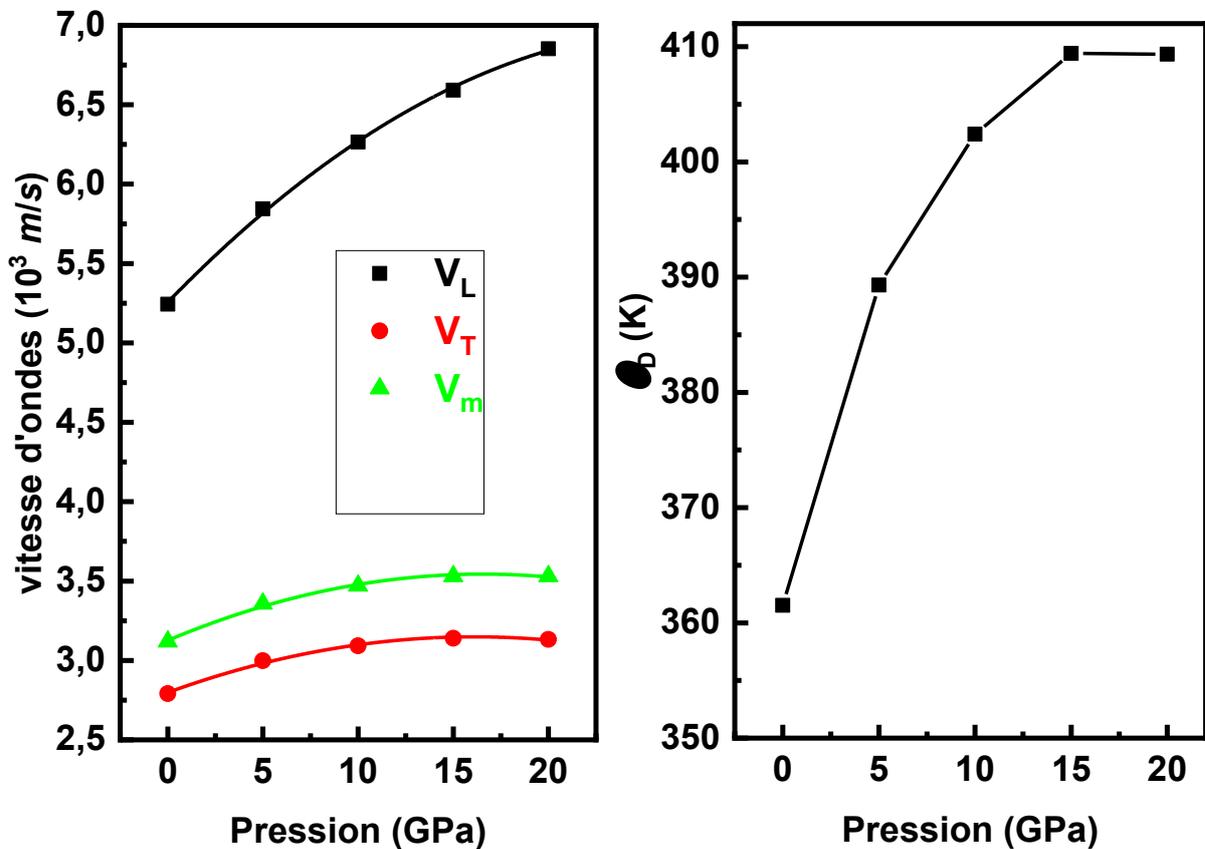


Figure IV.18 :Variation la température de Debye θ_D et les vitesses d'ondes élastiques (V_L , V_T et V_m) en pression pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$, obtenue avec la GGA.

IV.4.2.5. Anisotropie élastique sous pression

Pour étudier l'effet de la pression hydrostatique sur l'anisotropie élastique de $Ba_3Ca_2Si_2N_6$, nous avons calculé la variation du coefficients d'anisotropie de du cisaillement pour les plans de cisaillement (100), (010) et (001) respectivement sont illustrés sur la figure IV.19. Nous constatons les coefficients A_1 , A_2 et A_3 augmentent avec l'augmentation de la pression.

La figure IV.20. Montre le comportement du coefficient d'anisotropie en cisaillement A_{shear} et coefficient d'anisotropie en compression A_{comp} pour $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$. Nos résultats révèlent une légère anisotropie en compression comparée avec celle en cisaillement pour le composé.

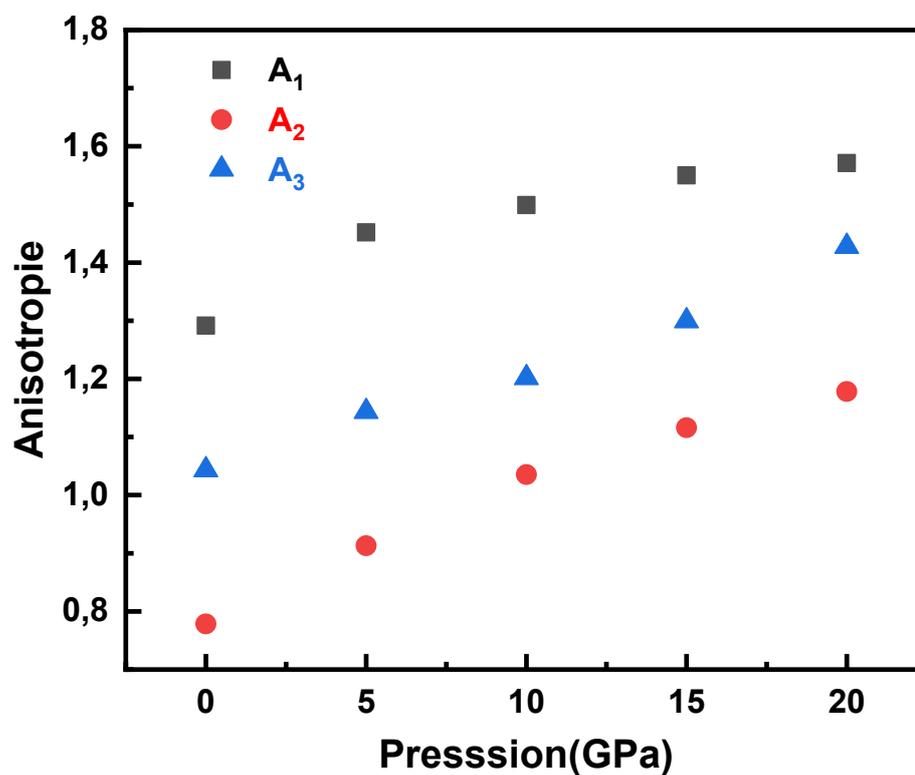


Figure IV.19: Variation des facteurs d'anisotropies de cisaillement de $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ en fonction de la pression par GGA.

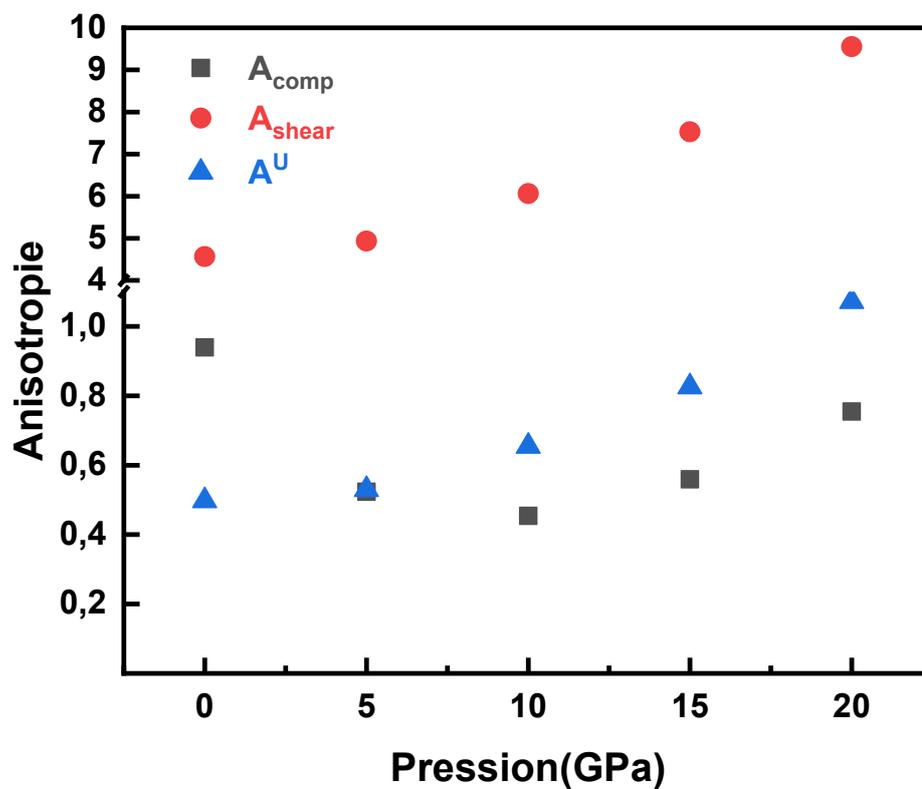


Figure IV.20: Variation des coefficients d'anisotropies en compression A_{comp} , en cisaillement A_{shear} et anisotropie universel A^U de $Ba_3Ca_2Si_2N_6$ en fonction de la pression.

IV.5. Propriétés thermiques

La détermination des propriétés thermiques permet d'une part de progresser sur la compréhension et la prédiction des comportements de matériaux (stabilités chimique et thermique, stabilité et comportement mécanique,...) et d'autre part de fournir des données importantes sur ces matériaux pour prévoir leur futur comportement dans leur environnement. Les études thermodynamiques ne peuvent se développer qu'autour d'un certain nombre d'outils spécifiques sur lesquels l'optimisation de systèmes chimiques complexes est alors possible. Pour calculer les propriétés thermodynamiques de notre composé considéré dans cette thèse en utilisant le modèle quasi-harmonique dans lequel la température de Debye ne dépend que du volume du cristal $\theta_D(V)$. Cette méthode, mise en œuvre dans le code GIBBS. Ce programme a été élaboré par Blanco et ces collègues [32,33]. Où le point de départ d'un calcul de propriétés thermodynamiques moyennant GIBBS est un tableau de data énergie totale du système en fonction du volume $E(V)$ (ces data s'obtiennent par optimisation de la géométrie d'équilibre du cristal pour des pressions constantes utilisant un code de calcul *ab-initio*. Nous avons étudié l'effet de la température et de la pression sur paramètres cristallographiques (paramètre du réseau et module de compression), le coefficient de dilatation thermique, la température de Débye et la chaleur spécifique (C_V et C_P) dans un intervalle de pression variant entre de 0 à 15 GPa et un intervalle de température allant de 0 à 800 K.

IV.5.1. Modèle du quasi harmonique de Debye

Pour évaluer les propriétés thermodynamiques et thermiques de $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$, nous utilisons une méthode approximative basée sur la combinaison du modèle quasi-harmonique de Debye et le calcul du premier principe ($E-V$). Cette méthode a été implémentée dans le programme de Gibbs. Elle résout essentiellement la fonction de Gibbs $G^*(V, T, P)$ où cette dernière est représentée dans la relation suivante [34-35]:

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

Où E représente l'énergie totale du cristal calculée pour un volume V donné (à $T = 0 \text{ K}$) et A_{vib} représente l'énergie vibrationnelle libre d'Helmholtz donnée par le modèle de Debye comme suit [36]:

$$A_{vib}(T, \theta(V)) = nkT \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}} - D \left(\frac{\theta}{T} \right) \right) \right] \quad (\text{IV.27})$$

Où n est le nombre d'atomes dans la molécule représente l'intégrale de Debye et son expression est la suivante [33]:

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx ; x = \frac{\omega \hbar}{k_B T} \quad (\text{IV.28})$$

La température de Debye peut être définie comme suit [36]:

$$\theta_D = \hbar (6\pi^2 V^{\frac{1}{3}} n)^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{B_T^2 M}} \quad (\text{IV.29})$$

Où V est le volume, M la masse molaire, n le nombre d'atome et B_s le module de compressibilité adiabatique. La fonction $f(\sigma)$ est une fonction scalaire dépendante du coefficient de Poisson, σ , pour le solide isotrope $f(\sigma)$ est donnée par [36, 37]:

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2(1+\sigma)}{3(1-2\sigma)} \right)^{\frac{3}{2}} + \left(\frac{(1+\sigma)}{3(1-\sigma)} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right\}^{1/3} \quad (\text{IV.30})$$

Le module de compressibilité adiabatique est égal au module de compressibilité isothermique $B(V)$, ce qui donne [36]:

$$B_s \approx B(V) = V \left(\frac{d^2 E}{dV^2} \right) \quad (\text{IV.31})$$

La minimisation de la fonction de Gibbs, G^* , par rapport au volume à pression et température constante, permet d'obtenir l'équation d'état thermique EOS [39] (EOS: *Equation Of State*: $V(P, T)$). Cette équation d'état permet de donnée le module de compressibilité comme suit [38]:

$$B_T(P, T) = V \left(\frac{d^2 G^*(V, T, P)}{dV^2} \right)_{P, T} \quad (\text{IV.32})$$

La capacité calorifique à volume constant C_V et la dilatation thermique α ont définies respectivement comme suit [32]:

$$C_v = nk_B T \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - \frac{3 \frac{\theta}{T}}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1} \right] \quad (\text{IV.33})$$

$$\alpha = \frac{\gamma c_v}{B_T V} \quad (\text{IV.34})$$

Où γ est le paramètre de Grüneisen. Pour un mode j avec la fréquence ω le paramètre de Grüneisen est donné par [41, 32]:

$$\gamma_j = - \left. \frac{d \ln \omega_j}{d \ln V} \right|_{V=V_0} = B \left. \frac{d \ln \omega_j}{d \ln V} \right|_P \quad (\text{IV.35})$$

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta}{d \ln V} \quad (\text{IV.36})$$

La capacité calorifique à pression constante C_p est différente de celle à volume constant C_v , la relation entre C_p et C_v sont [42]:

$$C_p - C_v = \alpha^2(T) B V T \quad (\text{IV.37})$$

Où α est la dilatation thermique, B est le module de compressibilité, V est le volume et T est la température.

IV.5.1.Effet de la température sur le volume

La Figure IV.21, nous avons représenté la variation du volume de composé $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ avec la température à différentes pressions fixes (0, 5, 10 et 15 GPa). Cette Figure montre que le volume de la maille augmente quasi-linéairement quand la température augmente. Les courbes $V(T)$ commencent avec une pente nulle (Ceci veut dire que le volume de notre matériau n'est pas altéré), puis augmente au-dessus 100 K. Le volume de $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ calculé à température ambiante (300K) et à pression nulle, est égale à $903,546 \text{ \AA}^3$. La Figure IV.22, présente la variation du volume de maille en fonction de la pression à différentes températures fixes (0, 200, 400 et 800 K) pour le composé $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$. Cette Figure montre qu'à une température donnée, quand la pression augmente le volume de maille diminue. Nous concluons que les effets de la température et de la pression sur le paramètre du réseau sont inverses.

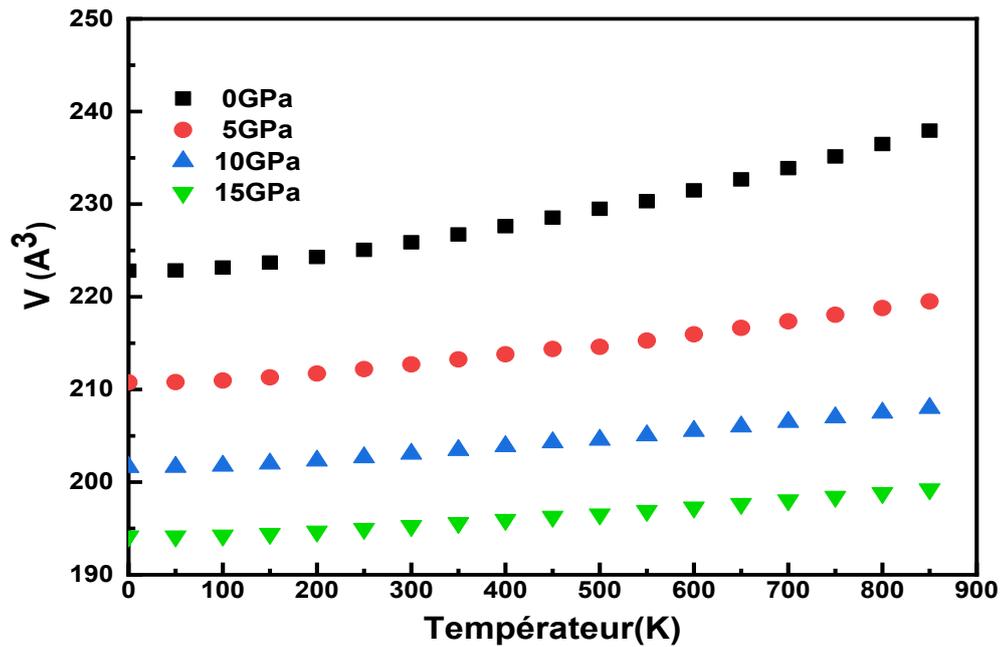


Figure IV.21: Variation du volume de la maille avec la température différentes pressions pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$

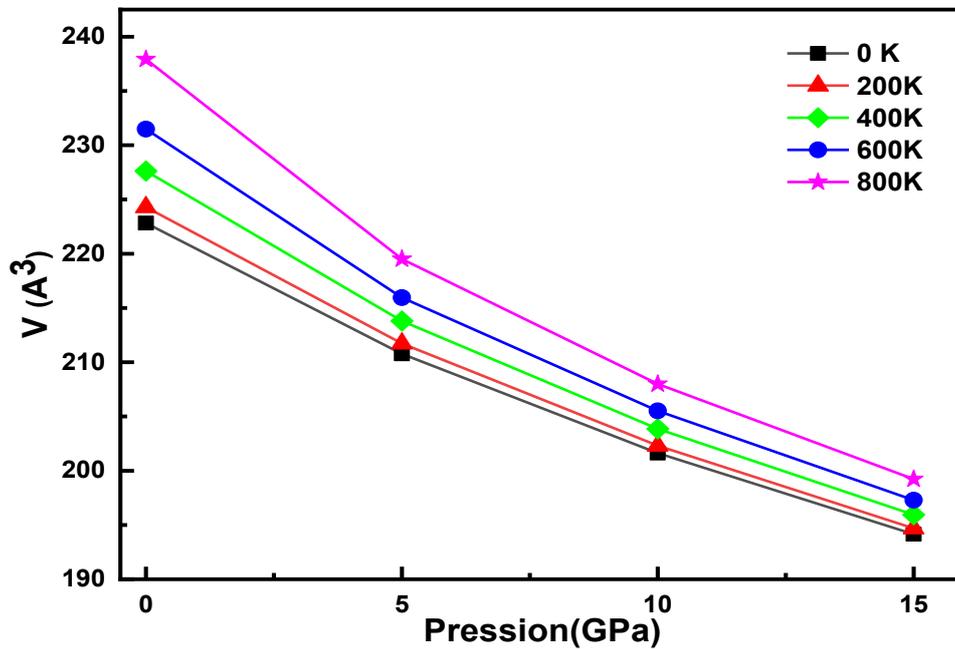


Figure IV.22: Variation du volume de la maille avec la pression différentes températures pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.

IV.5 .2. Effet de la température sur le module de compressibilité

La Figure IV.23 représente la variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions fixes (0, 5, 10 et 15 GPa) pour $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$. Il est à constater que le module de compression pour une valeur fixe de la pression est constant si la température est inférieure à 100 K. Le même comportement a également été observé avec le volume de maille. Aussi, nous remarquons que le module de compression diminue lorsque la température augmente pour une pression donnée. La Figure IV.24 illustre la variation de B en fonction de la pression à différentes températures fixes (0, 200, 400, 600 et 800 K). Le module de compressibilité augmente quasi- linéairement avec l'accroissement de la pression. L'augmentation du volume de maille et la diminution du module de compressibilité sont justifiées par le fait que le matériau perd sa résistance quand il est chauffé à température proche de la température de fusion. La valeur de B calculée à 300 K et 0 GPa est égale à 69,85 GPa.

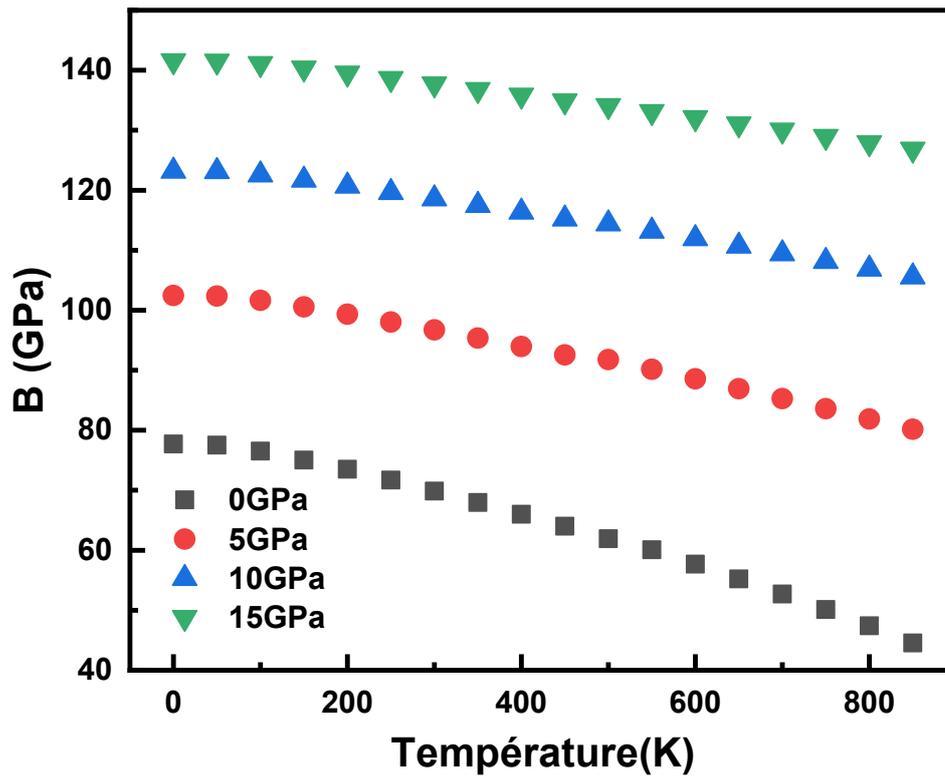


Figure IV.23: Variation du module de compressibilité avec la température à différentes pressions pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$

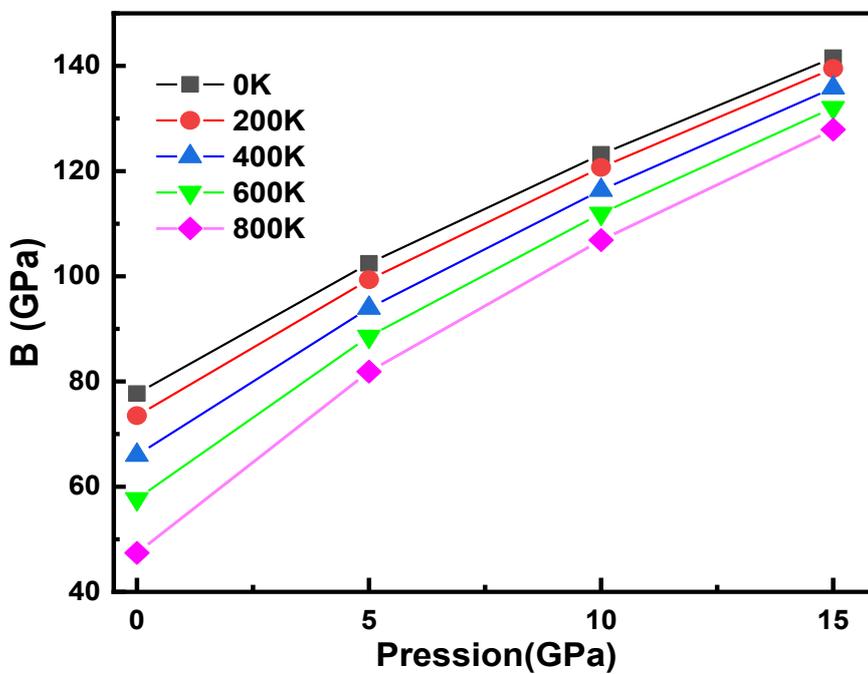


Figure IV.24: Variation du module de compressibilité avec la température à différentes pressions pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.

IV.5.3. Coefficient d'expansion thermique

La variation de coefficient d'expansion thermique de composé $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ en fonction de la température et des pressions fixes est représentée sur la Figure IV.25. Pour des températures inférieures à 200 K, le coefficient d'expansion thermique (α) croit fortement pour toutes les valeurs de pression ; il croit comme T^3 . Au-dessus de 200 K, la variation de α avec T s'approche graduellement de l'augmentation linéaire, ce qui signifie que la dépendance en température du coefficient d'expansion thermique (α) est très faible à haute température. Le coefficient de dilatation thermique de volume (α) diminue fortement avec la pression croissante. A partir de la Figure IV.25 on peut observer que pour $P = 15$ GPa et $T > 200$ K, le coefficient d'expansion (α) change faiblement, ce qui signifie qu'à haute pression les effets de la température sur le coefficient d'expansion thermique (α) sont supprimés. La valeur obtenue pour l'expansion thermique à 300 K et 0 GPa égale à $7.04 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. D'autre part, à température constante, le coefficient de dilatation α diminue quasi-linéairement avec l'augmentation de la pression (voir Figure IV.26). Il est bien connu que le coefficient d'expansion thermique est inversement proportionnel au module de compressibilité d'un matériau.

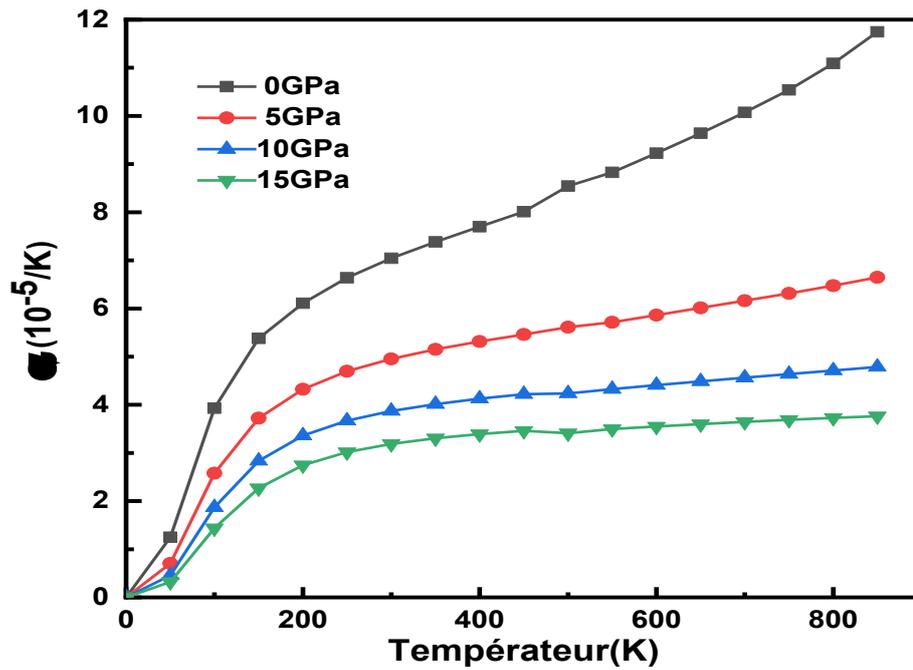


Figure IV.25: Variation du coefficient d'expansion α avec la température à différentes pressions pour $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$.

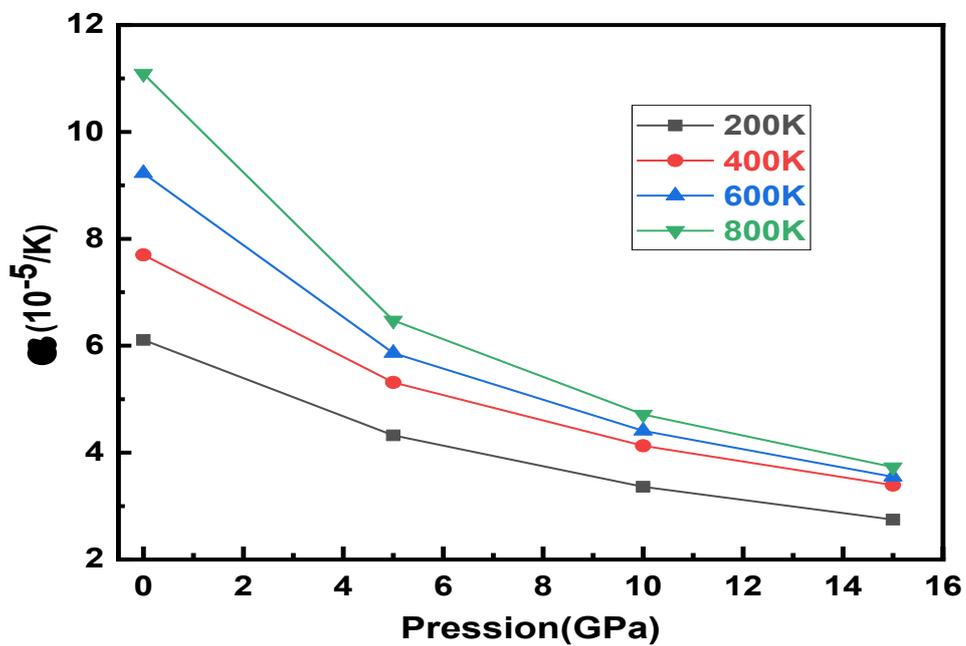


Figure IV.26: Variation du coefficient d'expansion α avec la pression à différentes températures pour $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$.

IV .5.4.Capacité Calorifique

Les variations de la capacité de chaleur spécifique à volume constant C_V et la capacité de chaleur spécifique à pression constante C_p en fonction de la température sous l'effet de la pression ($P=0, 5$ et 10 GPa) du composé $Ba_3Ca_2Si_2N_6$ sont représentées sur les Figures IV.27- IV.28, respectivement. A partir de ces Figures, nous remarquons que, à basse température ($T < 200K$) la chaleur spécifique C_V et C_p est proportionnelle à T^3 [42]. En revanche, à haute températures ($T > 300K$) le comportement de C_p sous température diffère de celui de C_V , C_p augmente graduellement avec la température, mais la chaleur spécifique C_V à hautes températures devient une constante égale à ($\approx 324.26 J / mol * K$). Cette valeur est proche de la limite classique de Dulong- Petit, $C_V = 3nR$, où R est la constante de gaz parfaite et n est le nombre d'atomes dans maille unitaire . A $T = 300 K$ et $P = 0$ GPa Les valeurs de C_V et C_p sont égales à $303,87$ et $318,34 J.mol^{-1}K^{-1}$ respectivement. Pour des températures fixes, C_V de matériau étudié diminue quasi linéairement avec l'accroissement de la pression

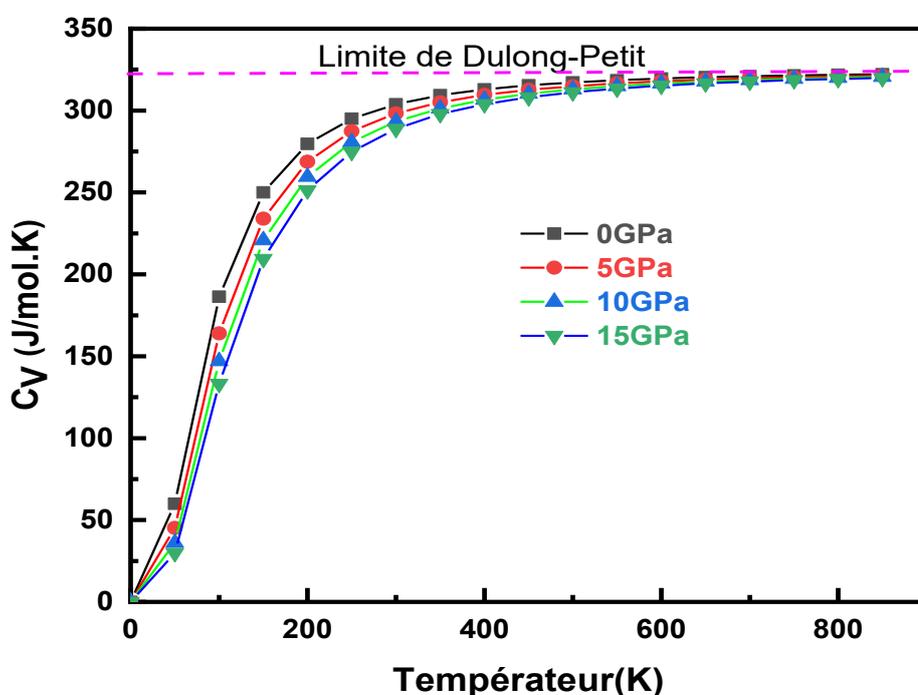


Figure IV.27.: Variation de la capacité calorifique C_V avec la température à différentes pressions pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.

(voir, Figure IV.29).

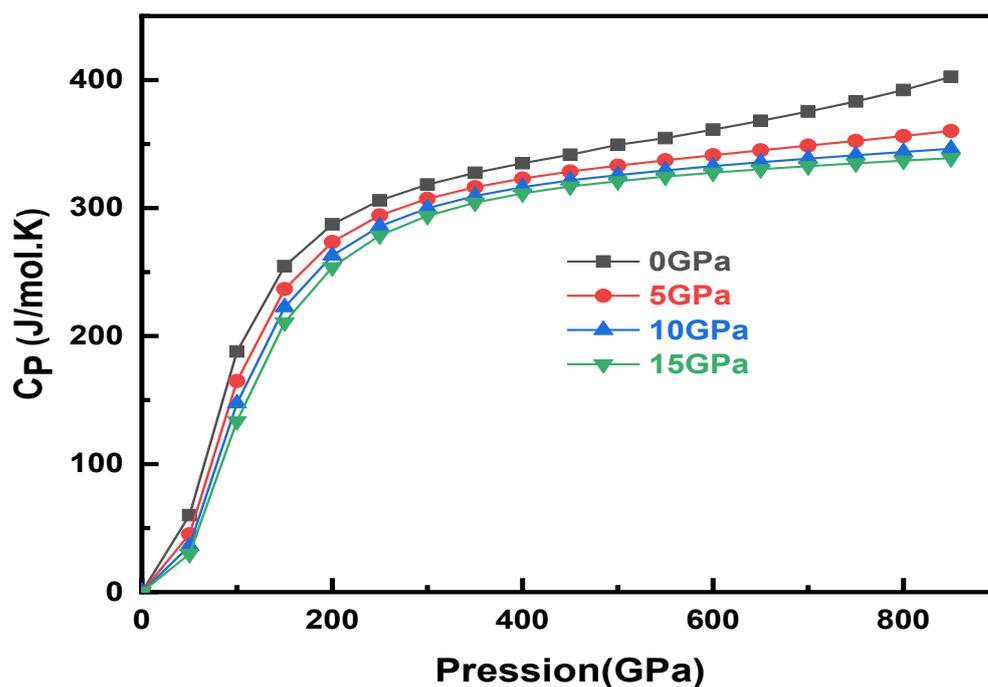


Figure IV.28: Variation de la capacité calorifique C_p avec la température à différentes pressions pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.

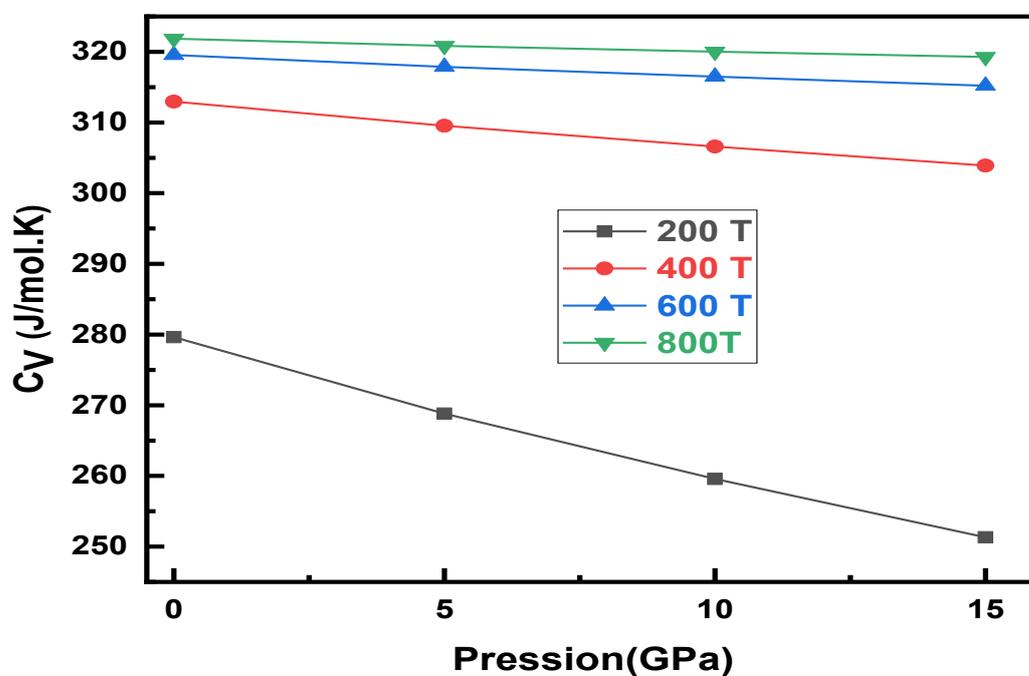


Figure IV.29: Variation de la capacité calorifique C_v avec la pression à différentes températures pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.

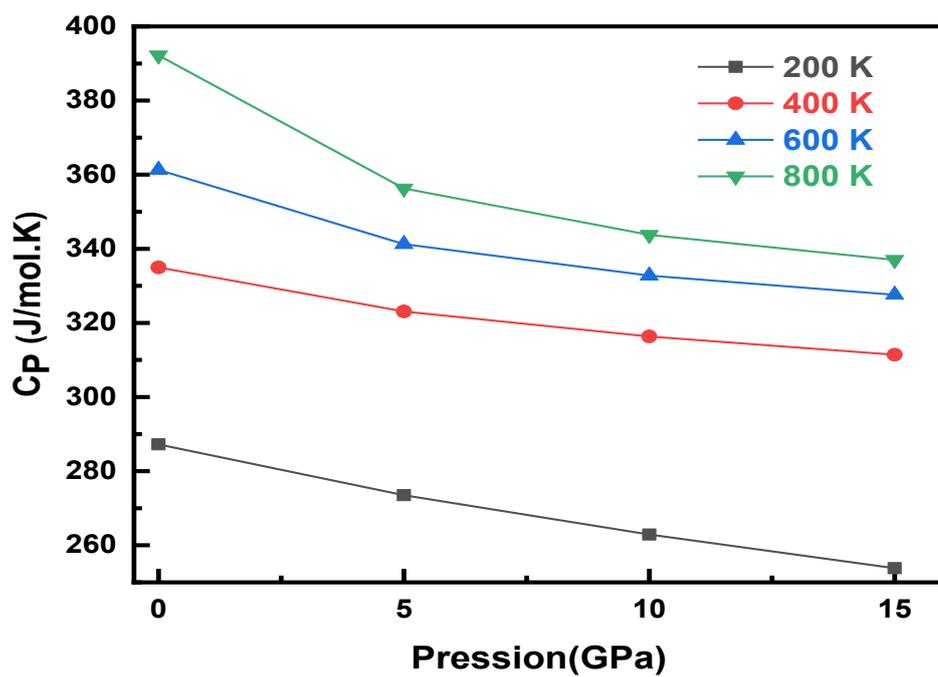


Figure IV.30: Variation de la capacité calorifique C_p avec la pression à différentes températures pour $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$.

IV.5.5. Température de Debye

La température de Debye est un autre paramètre thermodynamique fondamental essentiel, qui est directement lié à de nombreuses propriétés physiques des solides, telles que la température de fusion et la chaleur spécifique, les constantes élastiques, la température de fusion et la chaleur spécifique. La température de Debye est généralement liée à la force des liaisons chimiques et est proportionnelle à la vitesse du son, qui augmente avec la dureté du matériau. La Figure IV.31 montre la variation de la température de Debye en fonction de la température pour diverses la pression. Visiblement, la température de Debye diminuée quasi-linéairement avec l'augmentation de la température. Pour des températures fixes, la température de Debye de matériau étudié augmente avec l'augmentation de la pression (voir, Figure IV.32). L'augmentation de la compressibilité conduit à une augmentation de la température de Debye, ce résultat est en accord avec le fait que la température de Debye est proportionnelle au module de compressibilité. À 0 GPa et 0 K, la température de Debye θ égale $358K$. Ce résultat est proche de calculée précédemment à partir de module d'élasticité ($\theta = 361K$ via GGA)

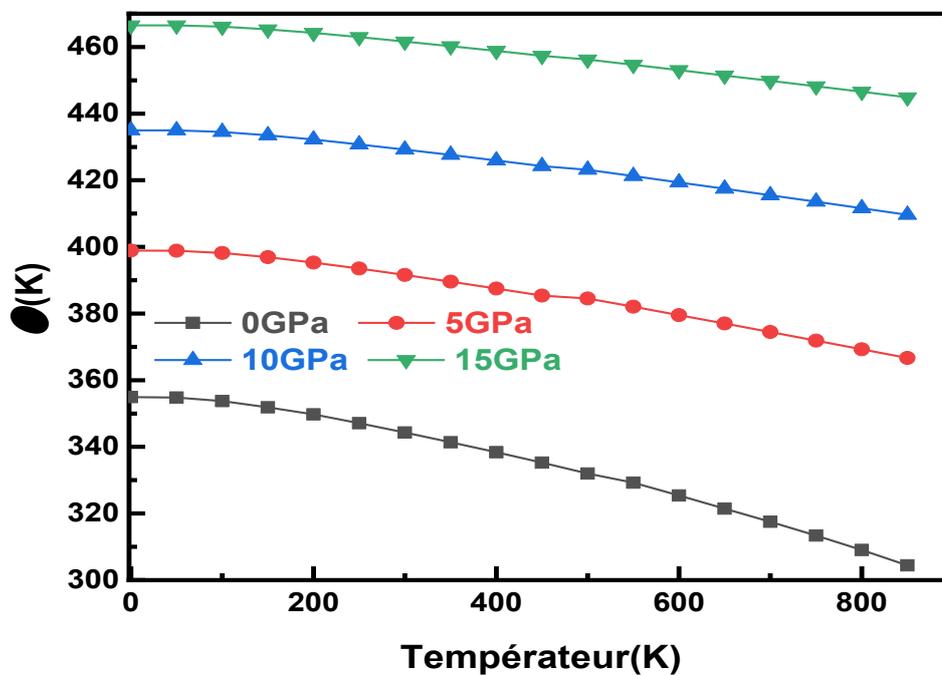


Figure IV.31: Variation de la température de Debye avec la température à différentes pressions pour $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.

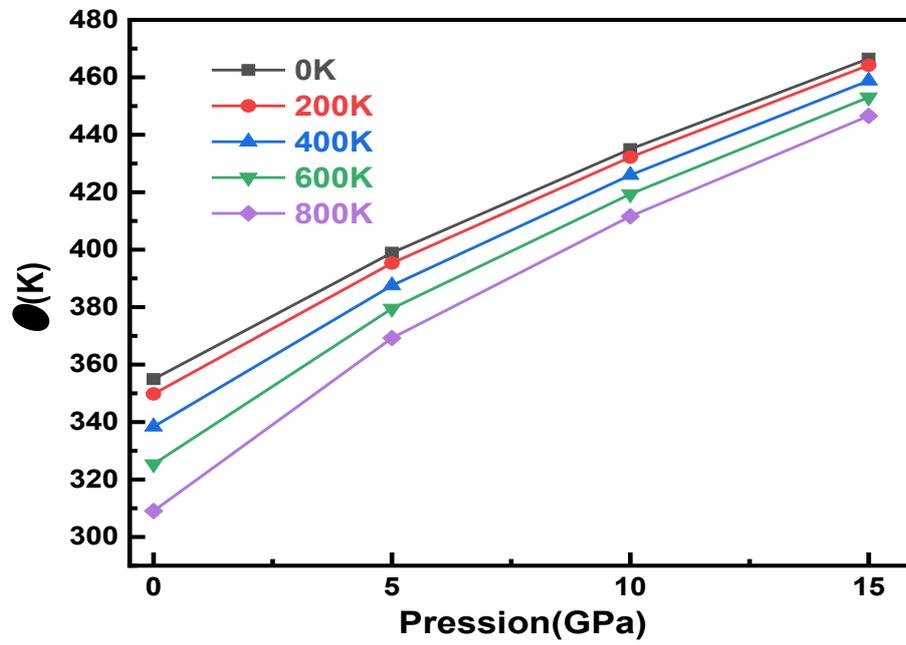


Figure VI.32: Variation de la température de Debye avec la pression à différentes températures pour $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$.

Références

- [1] H. Yamane, H. Morito, Ba₄Mg[Si₂N₆], Ba₃Ca₂[Si₂N₆] and Ba_{1.6}Sr_{3.4}[Si₂N₆] – Quaternary barium alkaline-earth silicon nitrides containing isolated nitridosilicate anions of [Si₂N₆]¹⁰⁻, *J. Alloys Compd.* 555 (2013) 320-324.
- [2] F. D. Murnaghan. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30:Pg 8244,(1944).
- [3] F. Birch. *Journal of Geophysical Research*, 57:Pg 227, (1952).
- [4] F. Birch, *J. Geophys. Res.*, 83, 1257-1268 (1978).
- [5] P. Vinet, J. H. Rose, J. Ferrante, and J. R. Smith. *Journal of Physical Condensed Matter*, 1:Pg 1941, (1989).
- [6] F. Birch. *Physical Review*, 71(11):Pg 809, (1947).
- [7] FR. Lévy and J.-M. Jonathan, " *L'optique non linéaire et ses matériaux* ", EDP sciences ,2000 .
- [8] C.A. Draxl and R. Abt, ICTP lecture notes, unpublished, (1998).
- [9] P.Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties*. Berlin: Springer-Verlag, (1999) 233.
- [10] D. B. Melrose and R. J. Stoneham, Generalised Kramers-Kronig formula for spatially dispersive media. *J. Phys. A: Math. Gen.* 10, L17-L20 (1977).
- [11] .P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces*, *Physical Review Letters*10 (2008) 1-4.
- [12] A. Delin, A. O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. Brooks, T. Gasche, et al. *Phys. Rev. B* 54 (1996) 1673.
- [13] M. Dressel, G. Gruner, *Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter*. UK: Cambridge University Press. (2002).
- [14] M. Born, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 36 (1940) 160.
- [15] M. Born et K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [16] A.R. Oganov, J.P. Brodholt, G.D. Price, Ab initio theory of thermoelasticity and phase transitions in minerals, in: C.M. Gramaccioli (Ed.), *Energy Modelling in Minerals*, EMU Notes in Mineralogy, vol. 4, 2002, pp. 83–170 (Chapter 5).

- [17] G. Grimvall, Thermophysical Properties of Materials, North-Holland, Amsterdam, 1999.
- [18] Voigt W. Lehrburch der Kristallphysik. Leipzig: Teubner; 1928.
- [19] Reuss A, Angew Z. Math. Mech.9 (1929) 49.
- [20] Hill R. Proc. Phys. Soc. A 65 (1952) 349
- [21] Hill R. J. Mech. Phys. Solids11 (1963) 37.
- [22] Hill R. Proc. Phys. Soc. London65 (1952) 396.
- [23] S.F. Pugh, *Relations between the elasticmoduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals*, Philosophical Magazine, 45 (1954) 823-843.
- [24] P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi and B. Johansson, Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi₂, J. Appl. Phys. 84 (1998) 4891-4904.
- [25] S. Appalakondaiah, G. Vaitheeswarm, S. Lebègue, N.E. Christensen, A. Savane, Effect of van der Waals interactions on the structural and elastic properties of black phosphorus, Phys. Rev. B 86 (2012) 035105-9.
- [26] D.H. Chung, W.R. Buessem, J. Appl. Phys. 38 (1967) 2010.
- [27] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 055504
- [28] D. Conne ´ table, O. Thomas, Phys. Rev. B 79 (2009) 094101..
- [29] J.F. Nye, Properties of Crystals, Oxford University Press, New York, 1985.
- [30] O.L. Anderson, A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants, J. Phys. Chem. Solids 24 (1963) 909-917.
- [31] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and their Measurements*, New York: McGraw-Hill, (1973).
- [32] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña. GIBBS: *isothermal-isobaric thermodynamic of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model*, Computer Physics Communications, 158 (2004) 57-72.
- [33] [M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, Journal of Molecular Structure (Theochem) 368 (1996) 245 .
- [34] Y. Zhang, X. Ke, C. Chen, J. Yang, P. Kent, Phys. Rev. B. 80 (2009) 024304-024316.
- [35] S. Feng, S. Li and H. Fu, Comput. Mater. Sci. 82 (2014) 45-49.
- [36] 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.J .Mol.

- Struct: Theochem 368 (1996) 245-255.
- [37] E. Francisco, J.M.Recio, M. A. Blanco, A. Martin Pendias, Quantum-Mechanical Study of Thermodynamic and Bonding Properties of MgF₂, J. Phys. Chem. A.102 (1998) 1595-1601
- [38] E. Francisco, G.Sanjurjo, M.A. Blanco. *Atomistic simulation of SrF₂ polymorphs*, Phys. Rev. B 63 (2001) 1-9.
- [39] P. Vinet, J. H. Rose, J. Ferrante, J.R. Smith, *Universal features of the equation of state of solids*, J. Phys: Cond. Matt.1 (1989) 1941-1963.
- [40] N.W.Ashcroft, N.D.Mermin, *Solid State Physics*, Thomson Learning Inc, (1976).
- [41] J.H. Tian, X.W. Sun, T. Song, R. Khenata, S. Bin-Omran, W.L. Quan a, Y.N. Zhao G. Jiang, *Phase transition and high-pressure thermodynamic properties of CdN derived from first-principles and quasi-harmonic Debye model*, *Comp. The. Chem.* 1120 (2017) 91-95.
- [42] J.Martin Wagner, *Thesis doctorat, Structure and Lattice Dynamics of GaN and AlN: Ab-Initio Investigation of Strained Polytypes and Superlattices*, University Jena (2004).

Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude ab initio des propriétés structurales, électroniques, optique et élastique du matériau $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$, en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudopotentiels à ondes planes comme sont implémentées dans le code CASTEP. On a utilisé deux approximations à savoir l'approximation LDA, l'approximation GGA pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation. Nous nous sommes également intéressés à l'étude de l'effet de la température et de la pression sur les grandeurs thermodynamiques du composé quaternaire en appliquant le modèle quasi harmonique de Debye. Les principaux résultats extraits de cette étude peuvent être résumés dans les points qui suivent :

- (i) $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ se cristallise dans la phase monoclinique (SG : $C12/c1$, numéro. 15). Les valeurs calculées des paramètres structuraux du réseau cristallin, les paramètres de réseau, positions atomiques et les longueurs de liaisons interatomiques, sont en bon accord avec les données expérimentales.
- (ii) L'effet de la pression sur les paramètres structuraux montre que la direction $[010]$ est plus compressible que les directions $[001]$ et $[100]$.
- (iii) L'analyse le spectre de la structure de bande électronique de composé montre qu'il a le caractère d'un semi-conducteur ayant gap indirect (M- Γ), possédant comme valeurs 1.643 eV (**1.729 eV**) en utilisant LDA (GGA).
- (iv) Pour les propriétés optiques, nos calculs sont des prédictions utiles des variations de la fonction diélectrique ($\epsilon_2(\omega)$ et de $\epsilon_1(\omega)$), de la réflectivité $R(\omega)$, de l'absorption $\alpha(\omega)$ et de la réfraction $n(\omega)$, le composé $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ trouve leurs applications dans le domaine optoélectronique.
- (v) Il y a un accord raisonnable entre la valeur du module de compressibilité (B) calculée à partir des constantes élastiques monocristallines C_{ij} par et sa valeur correspondante dérivée de l'ajustement par les équations d'états $P(V)$ et $E(V)$. ce qui confirme l'exactitude et la fiabilité de nos calculs actuels.
- (vi) Nous avons calculé les constantes élastiques de $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ en phase mono et polycristallin. Nos calculs ont montré que le système est caractérisé par une légère anisotropie élastique en cisaillement ; le composé est plus résistif à la compression uniaxiale comparée au cisaillement. Les valeurs des constantes élastiques monocristallines, calculées à 0 GPa , obéissent aux conditions de stabilité

Conclusion générale

mécaniques de Born, ce qui nous a permis de déduire la stabilité mécanique de système. Il se trouve que le matériau est élastiquement anisotrope.

- (vii) D'après le critère de Pugh, nous avons trouvé que $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ est de matériau ductile à l'équilibre et sous l'effet de la pression.
- (viii) nous avons utilisé le modèle quasi harmonique de Debye, pour étudier les propriétés thermiques de $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$. On a révélé un comportement thermodynamique sous pression et sous température les propriétés thermiques de ce composé suivant: Paramètre de maille, le module de compressibilité, le coefficient de la dilatation thermique et la chaleur spécifique (C_P et C_V).
- ✓ Il a été trouvé que le volume moléculaire augmente considérablement avec l'augmentation de la température à pression constant, le volume moléculaire diminue avec l'augmentation de la pression à température constante.
- ✓ et le module de compressibilité diminue légèrement avec l'augmentation de la température pour les différentes pressions considérées.
- ✓ La capacité calorifique à volume constant C_V augmente rapidement avec la température jusqu'à 200 K, puis elle se rapproche progressivement de la limite classique de Dulong et Petit à partir de 300 K. La capacité calorifique C_V diminue avec l'augmentation de la pression.
- ✓ La capacité calorifique à pression constante C_P augmente rapidement avec la température jusqu'à 200 K puis elle continue à augmenter modérément.
- ✓ La température de Debye θ_D est constante à basse température ($T < 100$ K) et elle décroît linéairement avec la température pour $T > 100$ K. La température de Debye θ_D augmente avec l'augmentation de la pression.
- ✓ Le coefficient d'expansion thermique α augmente avec l'augmentation de la température, et diminue avec l'augmentation de la pression. En absence de résultats théoriques et expérimentaux concernant ce paramètre, cette propriété n'a pu être comparée.



Elastic, electronic, optical and thermodynamic properties of $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ semiconductor: First-principles predictions

S. Hadji^a, A. Bouhemadou^{a,*}, K. Haddadi^b, D. Cherrad^a, R. Khenata^c, S. Bin-Omran^d, Y. Al-Douri^{e,f,1}

^a Laboratory for Developing New Materials and their Characterizations, Department of Physics, Faculty of Science, University Ferhat Abbas Setif 1, Setif, 19000, Algeria

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

^c Laboratoire de Physique Quantique de la Matière et de Modélisation Mathématique (LPQ3M), Université de Mascara, 29000, Algeria

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

^e Nanotechnology and Catalysis Research Center (NANOCAT), University of Malaya, 50603, Kuala Lumpur, Malaysia

^f Department of Mechatronics Engineering, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Bahcesehir University, 34349, Besiktas, Istanbul, Turkey

ARTICLE INFO

Keywords:

Nitride semiconductor
First-principles study
Band structure
Optical spectra
Elastic properties
Pressure and temperature effects

ABSTRACT

In this paper, we present and discuss the results of first-principles calculations of the structural, electronic, optical, elastic and thermodynamic properties of the monoclinic quaternary nitride $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$. A comparison between the computed crystal structure parameters and the corresponding experimental counterparts shows a very good agreement between them. The elastic constants were evaluated numerically for the monocrystalline and polycrystalline $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ using the strain–stress approach. The predicted elastic constants demonstrate that $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ is soft, ductile and mechanically stable. $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ shows a strong anisotropic behavior of the elastic and structural properties. The calculated band structure reveals a semiconductor character of $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$. The spectra of the macroscopic linear optical functions, namely the complex dielectric function, reflection coefficient, energy loss of electrons, absorption coefficient and complex refractive index, were calculated and discussed. The quasi-harmonic Debye model was used to explore the temperature and pressure dependencies of certain macroscopic physical parameters for $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$.

1. Introduction

Nitride-based semiconductors are an important class of materials that are gaining increasing interest from theoretical and experimental researchers [1–37] because of their many useful physical and chemical properties that meet the requirements of broad technological fields. Indeed, nitride-based semiconductors are involved in energy conversion, optoelectronic and electromagnetic devices, hydrogen production and photocatalysis [1–3].

Recently, quaternary nitride semiconductors are attracting increasing interest because they offer more degrees of freedom to control many physical properties compared to binary and ternary semiconductors [38]. In this paper, we focus our attention on the quaternary nitride $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$, which was synthesized in single-crystal by Yamane and Morito [39]. Apart from its crystal structure [39], data on the fundamental physical properties of $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ are scarce. It is worth to

note that comprehensive understanding of the fundamental physical properties, such elastic, thermodynamic, electronic and optical properties, are necessary needed to unlock the potential of a material for possible engineering and device applications. Thus, the present work aims to explore for the first time some of the unexplored properties of $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$, viz. elastic, thermodynamic, electronic and optical properties, both from the point of view of fundamental physics and prospective applications, through first-principles calculations. One role of computational physics is to help determine materials worthy of experimental attention, and to indicate possible candidates for technological applications.

2. Computational methodology

All quantum mechanics computations were carried out through the pseudopotential plane-wave method based on the density functional

* Corresponding author.

E-mail addresses: abdelmadjid_bouhemadou@univ-setif.dz, a_bouhemadou@yahoo.fr (A. Bouhemadou).

¹ Validation

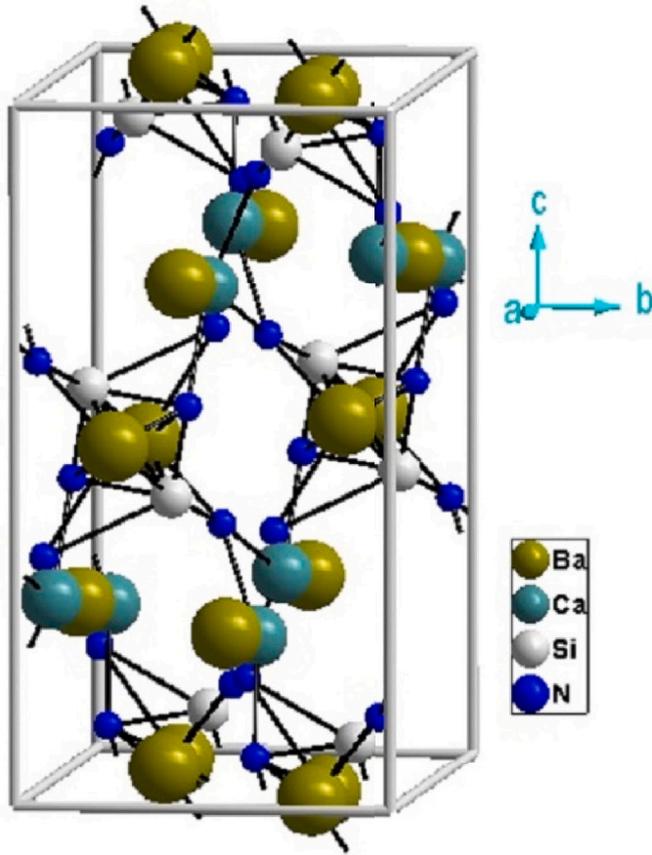


Fig. 1. One unit-cell of the monoclinic quaternary nitride $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$.

Table 1

Calculated equilibrium crystal lattice constants (a , b and c , in Å), angle β between the \vec{a} and \vec{c} axes (in deg.), unit-cell volume (V , in Å³) of $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ compound. Measured values (Exp.) are provided for comparison. Relative difference (d (%)) between the calculated value and the corresponding measured counterparts is given by the following expression: $d(\%) = ((\text{calculated value} - \text{measured value}) / (\text{measured value})) \times 100$.

Property	Present	Exp [39].	d (%)
a	10.0561	10.0962	-0.39
b	6.7375	6.7868	-0.72
c	13.3373	13.3249	+0.09
β	102.192	101.707	-0.13
V	883.255	894.041	-1.20

theory, as embedded in the CASTEP code [40], with the GGA-PBESol functional [41], which is known by its best description of the exchange and correlation interactions for solids. Vanderbilt's ultrasoft pseudopotentials [42] were used to model the interactions between the valence electrons (Ba: $5s^25p^66s^2$, Ca: $3s^23p^64s^2$, Si: $3s^23p^2$ and N: $2s^22p^3$)

Table 2

Calculated equilibrium atomic position coordinates compared with the corresponding counterparts for $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$.

Atom	Site	x		y		z	
		Present	Exp.	Present	Expt.	Present	Exp.
Ba1	4e	0	0	0.59791	0.59819	0.25	1/4
Ba2	8f	0.05935	0.06107	0.26318	0.26310	0.49425	0.494511
Ca1	8f	0.15153	0.15231	0.06472	0.06448	0.21871	0.21726
Si1	8f	0.27945	0.27922	0.35325	0.35370	0.07966	0.07917
N1	8f	0.43801	0.4365	0.45491	0.4533	0.13135	0.1293
N2	8f	0.28660	0.2845	0.08735	0.0891	0.05472	0.0551
N3	8f	0.16609	0.1657	0.40353	0.04051	0.15938	0.1585

and the nucleus and core electrons. A plane-wave basis set with a cut-off energy of 350 eV was chosen to expand the electronic eigenstates. The Brillouin zone (BZ) was sampled on a $4 \times 4 \times 2$ Monkhorst-Pack k -point grid. The chosen computational parameters are sufficient to guarantee a total energy convergence of 5×10^{-7} eV/atom. The optimized unit-cell parameters were obtained through the BFGS minimization approach [43], which is the most powerful method to find the lowest-energy structure. The unit-cell parameters were fully relaxed until the force on each atom was less than 0.01 eV \AA^{-1} , the maximum stress was lower than 0.02 GPa and the maximum displacement was smaller than $5 \times 10^{-4} \text{ \AA}$. The stress-strain approach [44] was used to calculate the elastic constants (C_{ij} s). A Monkhorst-Pack k -point mesh of $12 \times 12 \times 5$ was used to sample the BZ in order to calculate the optical coefficients from the calculated band structure. The quasi-harmonic Debye model, as implemented in the GIBBS code [45], was used to calculate certain macroscopic physical parameters as functions of temperature and pressure.

3. Presentation and discussion of the obtained results

3.1. Pressure effect on the optimized geometry

The quaternary nitridosilicate $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ adopts the monoclinic space group $C12/c1$ (no. 15). The conventional unit-cell of $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ contains four formula units ($Z = 4$) [39] as shown in Fig. 1. The optimized structural parameters, viz. lattice parameters (a , b and c) and angle β between the a - and c -axes, are given in Table 1 together with the available experimental data [39]. The ground state atomic position coordinates are listed in Table 2 compared with the corresponding experimental counterparts [39]. One appreciates the very good agreement between our results and the available experimental data. The maximum relative difference between the calculated lattice parameters and the corresponding experimental counterparts does not exceed 1%. This constitutes the first proof of the reliability of the current calculations.

To explore the effect of pressure on the structural parameters of $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ crystal, hydrostatic pressures of 0, 5, 10, 15 and 20 GPa were applied. Fig. 2 shows the variations of the normalized lattice parameters (a/a_0 , b/b_0 and c/c_0), normalized unit-cell volume (V/V_0) and normalized angle between a - and c -axes (β/β_0) with pressure (P), where a , b , c , V and β are their values at pressure P , and a_0 , b_0 , c_0 , V_0 and β_0 are those at zero pressure. Fig. 2 shows that b/b_0 decreases faster than a/a_0 and c/c_0 , which indicates that the considered compound is more shrinkable along the b -axis (the [010] crystallographic direction) than along the a - and c -axes (the [100] and [001] directions). Note that the linear compressibility of $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ along the [001] direction is higher than that along the [100] direction. These results suggest that the interatomic bonds along the [010] direction are weaker than those along the [100] one, and those along the [001] direction are stronger than those along the [100] one. As can be seen in Fig. 2, all above-mentioned structural parameters can be pretty well approximated by quadratic polynomials as follows:

$$a/a_0 = 1.0 - 0.273 \times 10^{-2}P + 3.61143 \times 10^{-5}P^2$$

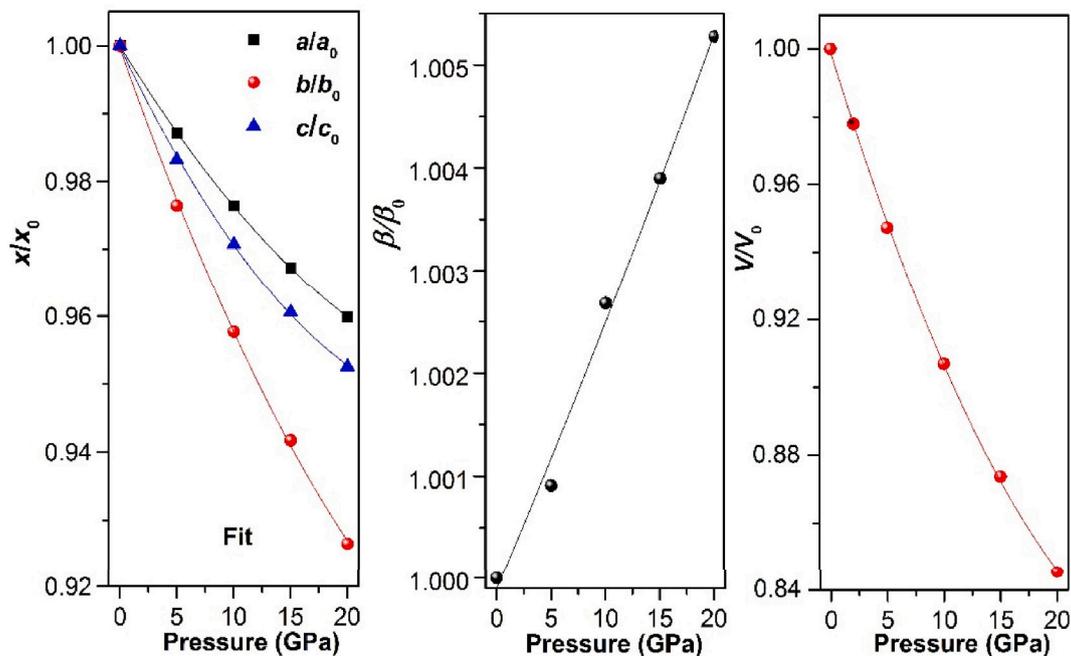


Fig. 2. Pressure dependence of the lattice parameters (a , b and c), angle (β) and unit cell volume (V). The subscript “0” denotes the value of the considered structural parameter at zero pressure.

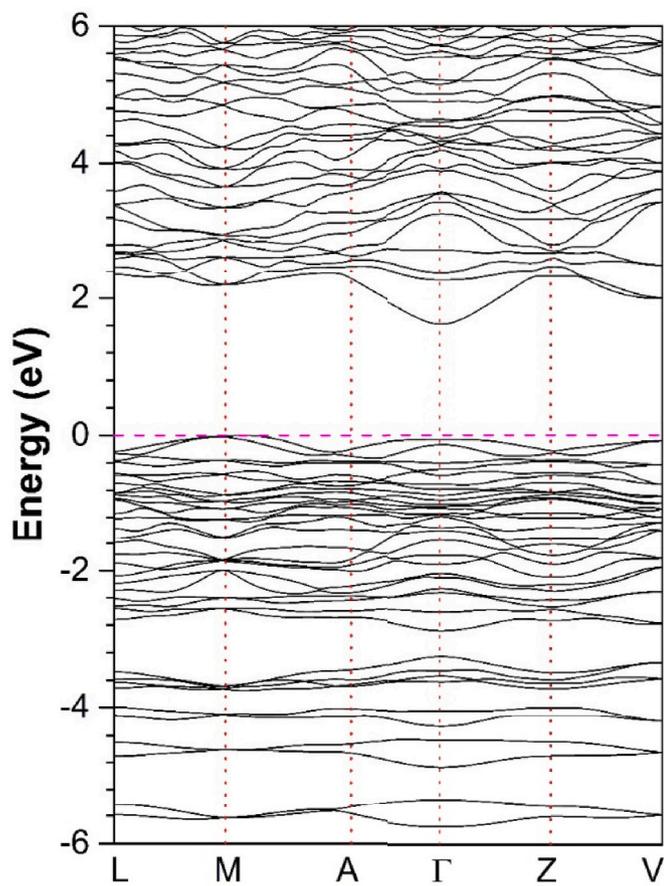


Fig. 3. Electronic energy band dispersions along the principal high symmetry directions in the first Brillouin zone of $Ba_3Ca_2Si_2N_6$. The colored area is the energy band gap.

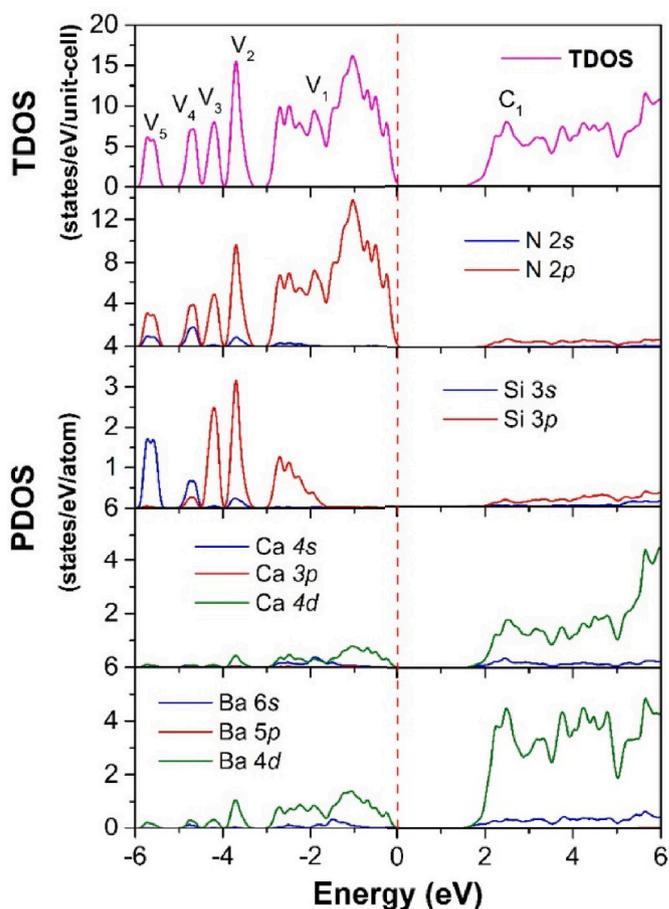


Fig. 4. Total and partial densities of states (TDOS and PDOS) of $Ba_3Ca_2Si_2N_6$.

$$b/b_0 = 1.0 - 0.475 \times 10^{-2}P + 5.57143 \times 10^{-5}P^2$$

Table 3

Calculated electron and hole effective masses (m_e^* and m_h^* , in unit of free electron mass m_0) at the conduction band minimum (CBM) and valence band maximum (VBM), respectively, for $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ compound.

m_e^*		m_h^*	
Γ -Z	Γ -A	M-A	M-L
0.119	0.0829	0.3670	0.1452

$$c/c_0 = 1.0 - 0.349 \times 10^{-2}P + 5.69714 \times 10^{-5}P^2$$

$$\beta/\beta_0 = 1.0 + 2.48747 \times 10^{-4}P + 1.11024 \times 10^{-6}P^2$$

$$V/V_0 = 1.0 - 1.086 \times 10^{-2}P + 1.6 \times 10^{-4}P^2$$

To determine the values of the bulk modulus B and its pressure derivative B' , the dependence of the total energy on the unit-cell volume was adjusted to the Birch-Murnaghan state equation (BM-EOS) [46]. We have found that $B = 80$ GPa and $B' = 4.33$. This indicates that the title compound exhibits a moderate resistance to volume change.

3.2. Electronic structure

Fig. 3 depicts the electronic energy band structure of the title compound. The top of the valence band (VBM) occurs at a point in the BZ, located on the line of high symmetry M-A, very closely to the M-point. The bottom of the conduction band (CBM) occurs at the Γ -point. This reveals the indirect character of the fundamental band gap of $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$. The GGA-PBESol fundamental energy gap of $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ is equal to 1.643 eV. Since the standard GGA underestimates the value of the energy gap, it can be confirmed that the fundamental energy gap of $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ should be greater than 1.643 eV. The fundamental band gap value of $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ (1.643 eV) is somewhat smaller than those of other known quaternary nitride systems, such as LiCaGaN_2 (2.194 eV) [5] and LiCaAlN_2 (2.725 eV) [9].

To identify the nature of the electronic states of the calculated energy bands of $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$, the diagrams of the atom-projected angular momentum resolved density of states (PDOS) as well as that of the total density of states (TDOS) are presented in Fig. 4. The valence energy bands (VBs) are subdivided into eight separated major groups; noted V_8 , V_7 , V_6 , V_5 , V_4 , V_3 , V_2 and V_1 . Note that the valence band groups V_8 , V_7 and V_6 are not shown in the figure for the sake of clarity. The deep N-2s, Si-3p and Ba-5p states produce the valence bands of the lowest group (V_8), which ranges from -14.15 eV to -13.77 eV. The V_7 group, which ranges from -13.58 eV to -12.62 eV, consists mainly of the Ba-5p, Si-3p and N-2s states. The V_6 group, ranging from -12.3 eV to -10.60 eV, comes principally from the N-2s, Si-3s3p and Ba-5p states. The N-2s2p and Si-3s states produce the valence bands of the V_5 group, which ranges from -5.76 eV to -5.36 eV. The V_4 group, ranging from -4.88 eV to -4.447 eV, comes from the N-2s2p and Si-3s states. The Si-3p and N-2p states compose the valence bands of the V_3 group, which extends from -4.29 eV to -3.10 eV. The V_2 group, ranging between -3.72 eV and -3.48 eV, consists of the N-2p and Si-3p states. The V_1 group, extending from -2.85 eV up to 0 eV, is composed principally of the N-2p orbitals with small contribution from the Si-3p, Ba-4d and Ca-3d orbitals. The lowest conduction bands (C_1 group) are originated mainly from the Ca-3d and Ba-4d orbitals with a small contribution from the Si-3p and N-2p orbitals.

The charge-carrier effective masses are of great importance for the transport properties. The electron effective mass m_e^* (the hole effective mass m_h^*) of $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ was calculated by fitting the dispersion of the lowest conduction band energy (the highest valence band energy) at the very close proximity of the CBM (VBM) to a parabola: $E = \hbar^2 k^2 / (2m_e^*)$ ($E = \hbar^2 k^2 / (2m_h^*)$). The estimated values of the m_e^* (m_h^*) at the CBM (VBM)

Table 4

Calculated elastic constants (C_{ij} , in GPa), bulk modulus (B_X , in GPa), shear modulus (G_X , in GPa), Young's modulus (E , in GPa), Poisson's ratio (σ , dimensionless), average sound velocities (V_L , V_T and V_m , in m/s), Debye temperature (T_D , in K) and elastic compliance constants (S_{ij} , in GPa^{-1}) for $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ compound. The elastic moduli of LiCaGaN_2 [5] are given between brackets for sake of comparison. Pressure (P in GPa) dependence of the elastic moduli is also given.

Property	At 0 GPa	At P	Property	At 0 GPa
C_{11}	162.8 (230.4)	$C_{11}(P) = 162.882 + 4.549P - 0.045P^2$	S_{11}	0.0079617
C_{22}	108.7 (217.2)	$C_{22}(P) = 108.909 + .478P - 0.096P^2$	S_{22}	0.0147790
C_{33}	130.1 (231.0)	$C_{33}(P) = 130.876 + 7.077P - 0.083P^2$	S_{33}	0.0113100
C_{44}	39.2 (96.29)	$C_{44}(P) = 39.483 + 1.855P - 0.049P^2$	S_{44}	0.0260403
C_{55}	37.9 (94.95)	$C_{55}(P) = 37.986 + 2.363P - 0.042P^2$	S_{55}	0.0293811
C_{66}	39.0 (103.4)	$C_{66}(P) = 39.223 + 0.96291P - 0.031P^2$	S_{66}	0.0261605
C_{12}	61.0 (63.22)	$C_{12}(P) = 61.150 + 4.346P - 0.011P^2$	S_{12}	-0.0036222
C_{13}	49.0 (53.43)	$C_{13}(P) = 48.945 + 4.00P - 0.018P^2$	S_{13}	-0.0014385
C_{15}	-6.0 (9.608)	$C_{15}(P) = -6.154 + 0.287P - 0.005P^2$	S_{15}	0.0007955
C_{23}	58.7 (52.82)	$C_{23}(P) = 61.150 + 4.346P - 0.011P^2$	S_{23}	-0.0057612
C_{25}	-9.5 (16.52)	$C_{25}(P) = -9.433 - 0.572P - 0.011P^2$	S_{25}	0.0049501
C_{35}	11.9 (-13.5)	$C_{35}(P) = 11.651 + 0.380P - 0.009P^2$	S_{35}	-0.0052303
C_{46}	-5.5 (19.97)	$C_{46}(P) = -5.428 - 0.372P - 0.002P^2$	S_{46}	0.0036662
B_V	82.1 (113.07)			
B_R	80.6 (112.81)			
B_H	81.4 (112.9)			
G_V	38.7 (92.87)			
G_R	35.4 (89.66)			
G_H	37.1 (91.26)			
E_H	96.5 (216)			
σ_H	0.3024 (0.182)			
V_L	5243 (8896)			
V_T	2791 (5548)	$G_H(P) = 37.22 + 1.2168P - 0.0374P^2$		
V_m	3118 (6113)	$B_H(P) = 81.60 + 4.91551P - 0.04772P^2$		
T_D	361 (809)	$E_H(P) = 96.91 + 3.52462P - 0.09993P^2$ $\sigma_H(P) = 0.3024 + 0.00396P - 3.48992 \times 10^{-5}P^2$		

towards Z and A (towards L and A) points in the BZ are summarized in Table 3. We note that the m_h^* is slightly greater than the m_e^* , which indicates that the electron mobility would be somewhat greater than that of the hole. It should be noted that both m_h^* and m_e^* show significant anisotropy.

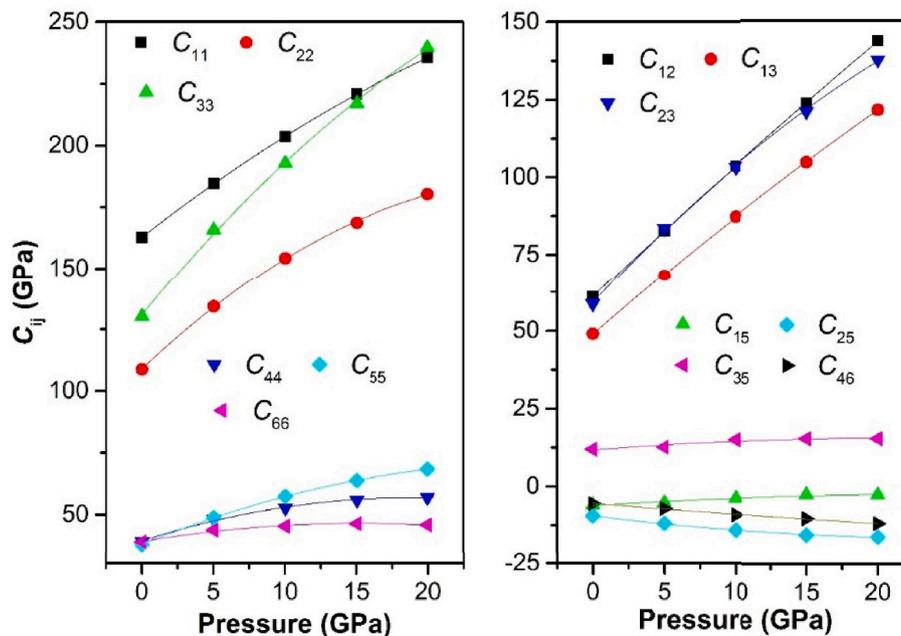


Fig. 5. 3D and 2D representations of the crystallographic dependence of Young's modulus for $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$.

3.3. Elastic properties

The elastic constants (C_{ij} s) play a key role in the characterization of the elastic properties of materials. The C_{ij} s measure the stiffness of materials against external stresses and the resulting mechanical deformations. Therefore, the C_{ij} s are related to many physical properties of materials, such as the stiffness, the stability, the structural phase transition and the thermodynamic properties. A monoclinic crystal has thirteen independent single-crystal elastic constants, viz. C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} , C_{15} , C_{25} , C_{35} and C_{46} . Table 4 lists our numerical estimates of the thirteen C_{ij} s of $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$. The C_{11} , C_{22} and C_{33} measure the crystal resistances to uniaxial deformations along the crystallographic directions [100], [010] and [001], respectively. The predicted values of C_{11} (162 GPa), C_{22} (108 GPa) and C_{33} (130 GPa) indicate that the [100] direction of the title compound is more resistant to uniaxial strain than the [010] and [001] directions. This result, which is consistent with the results discussed in Section 2 regarding the pressure dependence of the lattice parameters a , b and c , suggests that the chemical bonds along the b - and c -axes are weaker than those along the a -axis. The title compound is mechanically stable as its C_{ij} s meet all of Born's mechanical stability criteria for a monoclinic crystal [47]. Fig. 5 shows the variations of the C_{ij} s as a function of pressure in a range from 0 to 20 GPa with a step of 5 GPa. From Fig. 5, it is evident that the C_{ij} s vary non-linearly with pressure. The dependence on the pressure of the C_{ij} s is well adjusted by the polynomials given in Table 4.

The elastic anisotropy induces microcracks in materials and influences on nanoscale precursor textures in alloys [48]. Therefore, the estimation of the elastic anisotropy degree in materials is of fundamental and practical interest. Visualization by 3D-representation or 2D-representation of the dependence of elastic modules on the crystallographic direction is one of the most used approaches to characterize the extent of elastic anisotropy in crystals. The 3D-representation (2D-representation) of an isotropic elastic modulus exhibits a perfect spherical shape (perfect circular form). Therefore, the degree of anisotropy of a given elastic modulus can be estimated from the degree of deviation of the shape of the 3D-representation (2D-representation) from the spherical shape (circular shape). Fig. 6 depicts the 3D-representation of the Young's modulus as well as its 2D-representation in the ab , ac and bc planes. As shown in Fig. 6, the 3D-representation (2D-representation) of the Young's modulus deviates strongly from the spherical shape (circular

shape), which indicates that $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ exhibits a strong elastic anisotropy.

The elastic properties of a polycrystalline material can be characterized by a binomial of isotropic elastic modules, such as the isotropic bulk modulus B , which measures the resistance to volume change, and the isotropic shear modulus G , which measures the resistance to shear deformations. Theoretically, the polycrystalline elastic modules B and G can be calculated from a proper averaging of the single-crystal elastic constants C_{ij} s via the Reuss-Voigt-Hill approximations [49]. Another pair of elastic modules, made up of the Young's modulus (E) and the Poisson's ratio (σ), can also characterize the elastic properties of a polycrystalline material. Numerical estimations of G_V , G_R , G_H , B_V , B_R , B_H , E_H and σ_H (V , R and H symbolize the used approximations; V for Voigt, R for Reuss and H for Hill) for $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ are gathered in Table 4. A widely used approach to verify the reliability of a calculation result consists in comparing the result obtained for the same physical parameter using different calculation methods. Here, the B value was calculated using two different methods, viz. from the BM-EOS adjustment and from the single-crystal elastic constants (C_{ij} s). One appreciates that the B value calculated from the C_{ij} s ($= 81$ GPa) is in excellent agreement with that derived from the BM-EOS adjustment of the total energy versus volume ($= 80$ GPa). This constitutes a second proof for the reliability of the obtained results. The calculated B/G ratio ($= 2.27$) is bigger than the limit value 1.75, thus $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ is a ductile material according to the empirical Pugh's criterion [50]. A ductile material is easily malleable and resistant to thermal shock. The calculated Poisson's coefficient value ($\sigma = 0.302$) suggests that a large change in the volume of $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ may result from elastic deformation [51,52]. Certain other important physical parameters, namely the isotropic longitudinal, transverse and average sound velocities (V_l , V_t and V_m) and Debye temperature T_D , were calculated from the calculated elastic modules via the well-known relationships [53]. Since there are no experimental or theoretical results on the elastic parameters of the considered compound to be compared with our results, the obtained results are listed in Table 4 along with the elastic moduli of the quaternary nitride LiCaGaN_2 for comparison purposes.

3.4. Optical properties

The complex dielectric function $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ characterizes

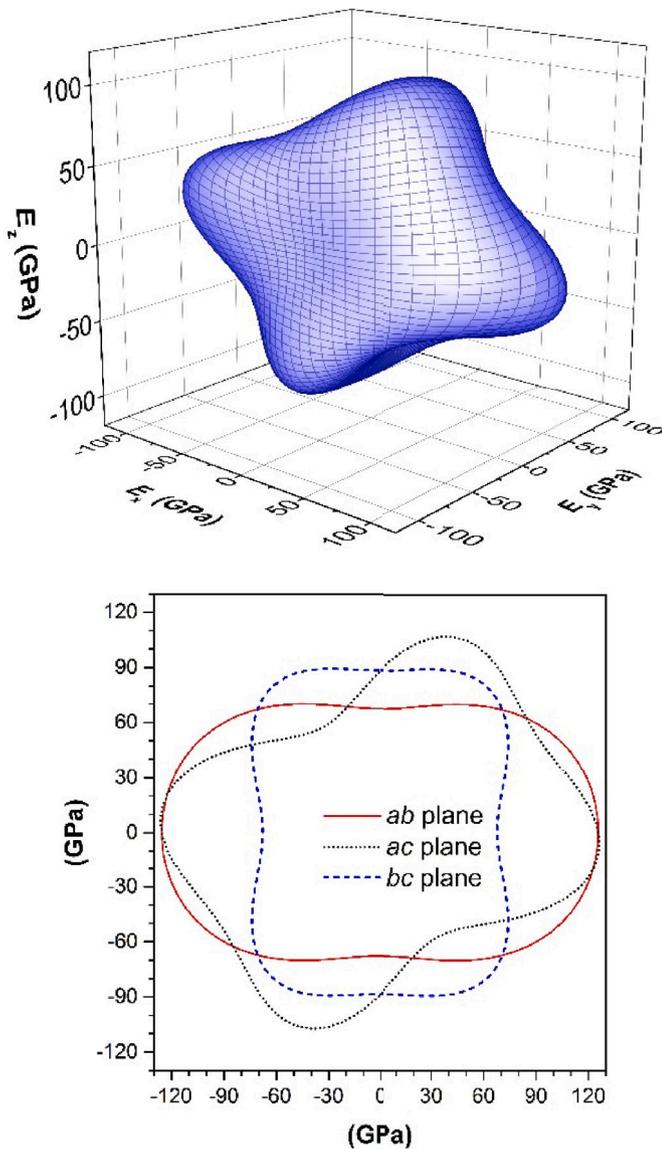


Fig. 6. Calculated pressure dependence of the independent elastic constants (C_{ij} s) of the monoclinic $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$. The symbols represent the calculated results. The lines represent the fitting of the theoretical results to a second-order polynomial.

the linear response of matter to incident electromagnetic waves, where its imaginary part ($\epsilon_2(\omega)$) describes the absorption of incident radiation and its real part ($\epsilon_1(\omega)$) describes the scattering of incident radiation inside the matter. Theoretically, the $\epsilon_2(\omega)$ can be computed from the energy band dispersions and the $\epsilon_1(\omega)$ can then be derived from the $\epsilon_2(\omega)$ via the Kramer–Kronig transformation. All other macroscopic linear optical coefficients can be computed from the $\epsilon(\omega)$.

Fig. 7 shows the frequency-dependence of the dielectric function (both imaginary ($\epsilon_2(\omega)$) and real ($\epsilon_1(\omega)$) parts) for the monocrystalline and polycrystalline $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$. Note that for the single-crystal $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$, the electrical field vector \vec{E} of the incident radiation was polarized parallel to three different crystallographic directions, namely [100], [100], and [100] directions. From **Fig. 7**, it is obvious that $\epsilon_2(\omega)$ spectra for $\vec{E} // [100]$ and $\vec{E} // [010]$ coincide perfectly. This demonstrates that the optical properties of $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ are isotropic in the ab -plane. The $\epsilon_2(\omega)$ peaks for $\vec{E} // [100] / \vec{E} // [010]$ and $\vec{E} // [001]$ are very different with respect to their intensities and energetic positions. This shows that the optical properties of $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ are considerably

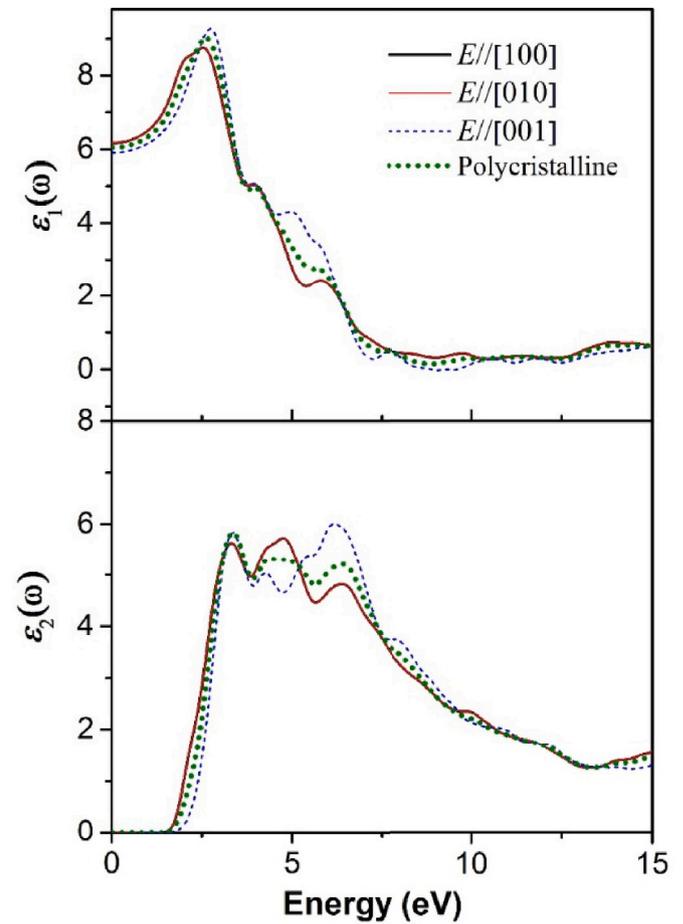


Fig. 7. Real and imaginary parts of the dielectric function ($\epsilon_1(\omega)$ and $\epsilon_2(\omega)$) for the single-crystal and polycrystalline $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$. For single-crystal the incident radiation is polarized along three different crystallographic directions; $\vec{E} // [100]$, $\vec{E} // [010]$ and $\vec{E} // [001]$.

Table 5

Calculated static dielectric constant ($\epsilon(0) = \epsilon_1(\omega \rightarrow 0)$), static refractive index ($n(0) = n(\omega \rightarrow 0)$) and static reflectivity ($R(0) = R(\omega \rightarrow 0)$) for $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ compound. For single-crystal electrical field vector (\vec{E}) of the incident radiation is polarized along three different crystallographic directions; $\vec{E} // [100]$, $\vec{E} // [010]$ and $\vec{E} // [001]$.

Property	$\vec{E} // [100]$	$\vec{E} // [010]$	$\vec{E} // [001]$	Polycrystalline
$\epsilon_1(\omega \rightarrow 0)$	6.14	6.14	5.88	6.02
$n(\omega \rightarrow 0)$	2.48	2.48	2.43	2.45
$R(\omega \rightarrow 0)$	0.18	0.18	0.17	0.18

anisotropic. The predicted values of the static electronic dielectric constant $\epsilon(0) = \epsilon_1(\omega \rightarrow 0)$ for the monocrystalline and polycrystalline $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ are tabulated in **Table 5**.

Fig. 8 presents the spectra of the reflectivity coefficient $R(\omega)$, electron energy-loss function $L(\omega)$, absorption coefficient $\alpha(\omega)$, refractive index $n(\omega)$ and extinction coefficient $k(\omega)$ in a wide photon energy range for the monocrystalline and polycrystalline $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$. The reflectivity coefficient $R(\omega)$ has a main maximum value of about 61% at approximately 29 eV for $\vec{E} // [001]$. The loss-energy function $L(\omega)$ spectrum exhibits a peak at approximately 30 eV, which is attributed to the plasma oscillations. This peak corresponds to the abrupt decrease of the reflectivity coefficient spectrum. The refractive index $n(\omega)$ increases from its static

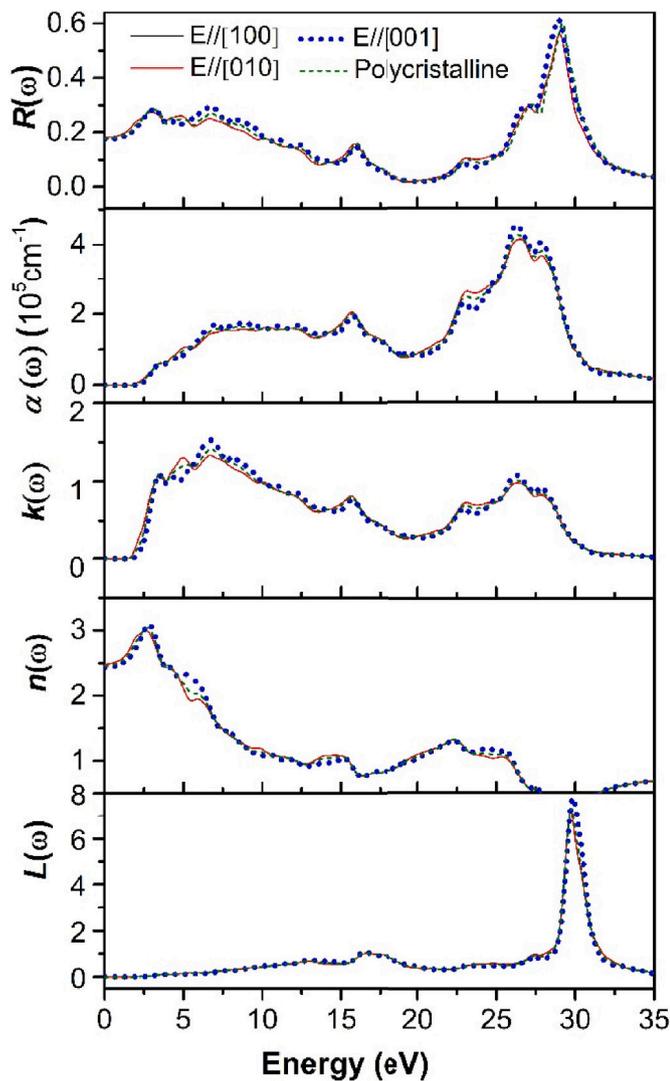


Fig. 8. Calculated frequency-dependent refractive index $n(\omega)$, extinction coefficient $k(\omega)$, absorption coefficient $\alpha(\omega)$, reflectivity $R(\omega)$ and energy-loss function $L(\omega)$ for the monoclinic $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$.

value with the increasing photon energy up to 5 eV and then decreases for higher energy. In the visible region, the refractive index value varies between 2.5 and 3.0. The calculated static refractive indexes $n(0) = n(\omega \rightarrow 0)$ of the monocrystalline and polycrystalline $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ are listed in Table 5. The absorption coefficient $\alpha(\omega)$ increases rapidly from the absorption threshold up to approximately 7 eV and then keeps approximately a constant value up to 15.5 eV. The $\alpha(\omega)$ spectrum decreases slightly in the 15.5–19 eV range and then increases towards a maximum value of $4.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ at 26 eV.

3.5. Thermodynamic properties

Variations of the primitive cell volume with temperature at pressures of 0, 5, 10, 15 and 20 GPa are shown in Fig. 9(a). One notes that the rate of increase of the primitive cell volume with the increasing temperature decreases with the increasing pressure. This can be explained by the fact that under the effect of hydrostatic pressure, the constituent atoms come closer to each other and that their interatomic bonds are therefore reinforced. The unit-cell volume is equal to 1524.36 \AA^3 at 300 K and zero pressure.

Variations of the bulk modulus (B) as function of temperature at pressures of 0, 5, 10, 15 and 20 GPa are depicted in Fig. 9(b). One notices

that up to 100 K, B is mostly constant and then decreases with the increasing temperature. The rate of decrease of B with the increasing temperature decreases with the increasing pressure. B is equal to 71 GPa at 300 K and zero pressure.

Evolutions of the volume thermal expansion coefficient (α) as function of absolute temperature at pressures of 0, 5, 10, 15 and 20 GPa are depicted in Fig. 9(c). At a fixed pressure, α increases rapidly with the increasing temperature up to 200 K, particularly at zero pressure and then the rate of increase of α with the increasing temperature tends gradually to a linear increase for temperatures higher than 200 K. At a fixed temperature, the increase of pressure causes a strong decrease of α . For pressures higher than 15 GPa and temperatures higher than 200 K, α changes weakly; α would converge to a constant value, which demonstrates that the temperature effect on α will be compensated by the pressure effect at high pressures. α is equal to $7.04 \times 10^5 \text{ K}^{-1}$ at 300 K and zero pressure.

Variations of Debye temperature (T_D) as function of temperature at pressures of 0, 5, 10, 15 and 20 GPa are shown in Fig. 9(d). The T_D decreases with the increasing temperature. One notes that the decrease rate of T_D with the increasing temperature decreases significantly with the increasing pressure. One appreciates that the T_D value at zero temperature and zero pressure calculated via the quasi-harmonic Debye model (= 358 K) is in a very good agreement with that calculated from the elastic modules (= 360 K). This result confirms the ability of the quasi-harmonic Debye model to produce reliable results. The T_D is equal to 344 K at 300 K and zero pressure.

Variations of the isochoric and isobar heat capacities, C_V and C_p , with temperature at pressures of 0, 5, 10, 15 and 20 GPa are shown in the panels (e) and (f) of Fig. 9, respectively. For temperatures below 300 K, C_V and C_p increase rapidly with the increasing temperatures. For temperatures higher than 300 K, the heat capacity C_V converges slowly and gradually to a constant value, the so-called Dulong-Petit limit = $324.26 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, in the high temperature range. The C_V value of $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ is equal approximately to $303.88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ at 300 K and zero pressure. The C_p continues its increase with the increasing temperature; it doesn't converge to a constant value as it does C_V . The C_p value of $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ is equal approximately to $318.34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ at 300 K and zero pressure.

4. Conclusion

In summary, we have performed first-principles calculations of the electronic, optical, thermodynamic and elastic properties of the quaternary barium alkaline-earth silicon nitride $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ compound. The main obtained results can be summarized below.

1. The optimized geometry of the title compound is in excellent consistency with the existing experimental data. The [010] direction is the most shrinkable direction in $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$.
2. The numerical estimates of the monocrystalline and polycrystalline elastic moduli show that $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ is soft, mechanically stable, ductile with a pronounced elastic anisotropy.
3. It is found that $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ has an indirect band gap of 1.64 eV.
4. The dielectric function, reflectivity coefficient, electron energy-loss function, absorption coefficient and refractive indexes were calculated for monocrystalline and polycrystalline $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$. The predicted frequency-dependent optical coefficients exhibit a pronounced anisotropy.
5. Variations of the primitive unit-cell, volume thermal expansion coefficient, bulk modulus, Debye temperature and isobar and isochoric heat capacities as function of temperature at pressures of 0, 5, 10, 15 and 20 GPa were predicted via the quasi-harmonic Debye model.

CRedit authorship contribution statement

S. Hadji: Conceptualization, Writing - original draft. **A. Bouhemadou:** Writing - review & editing. **K. Haddadi:** Visualization, Resources.

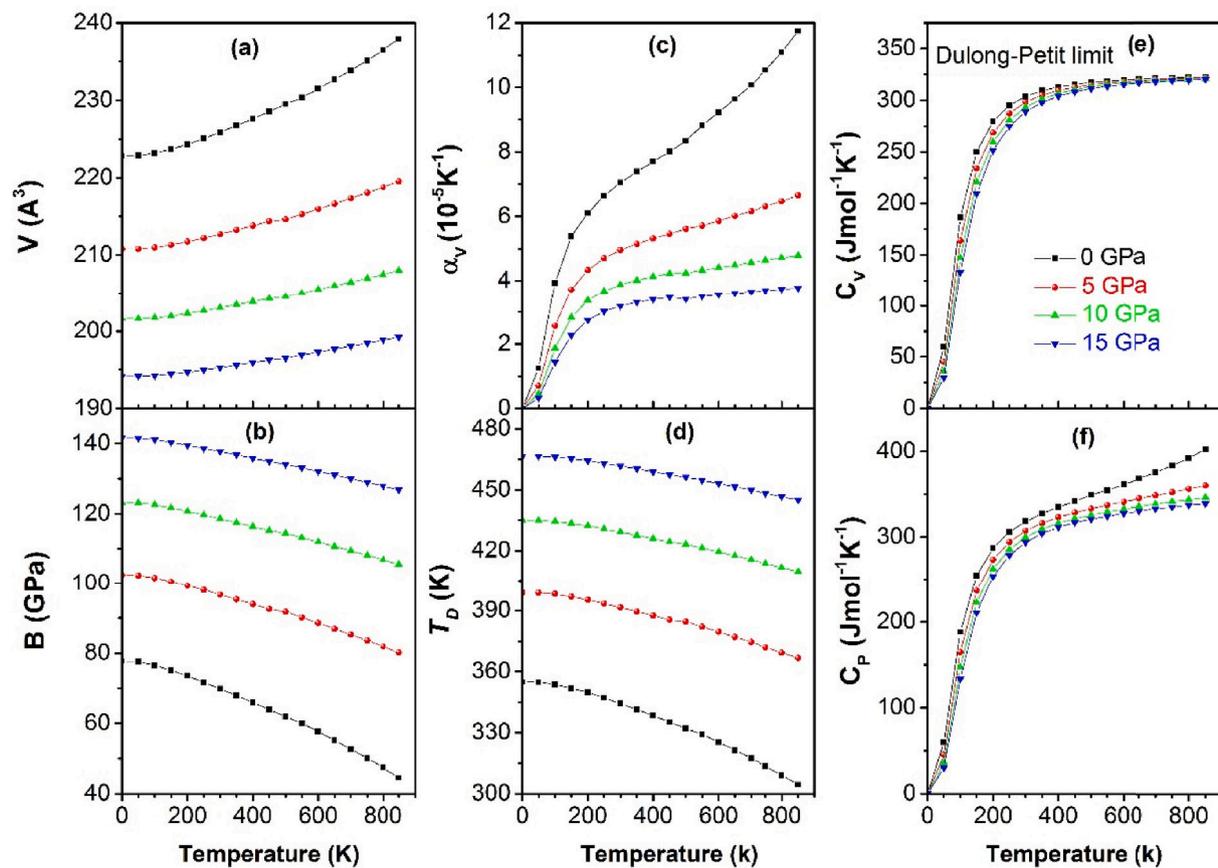


Fig. 9. Temperature dependence of the unit-cell volume V , bulk modulus B , volume thermal expansion α , Debye temperature T_D , heat capacity at constant volume C_V and heat capacity at constant pressure C_P at some different fixed applied pressures (0, 5, 10, 15 and 20 GPa) for $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_6$.

D. Cherrad: Validation. **R. Khenata:** Funding acquisition, Validation. **S. Bin-Omran:** Validation, Funding acquisition. **Y. Al-Douri:** Validation.

Acknowledgment

The author Saad Bin-Omran extends his appreciation to the Deanship of Scientific Research at King Saud University for funding this work through research group no RG-1440-106.

References

- [1] T. Matsuoka, Progress in nitride semiconductors from GaN to InN-MOVPE growth and characteristics, *Superlattice. Microst.* 37 (2005) 19–32.
- [2] K.T. Lam, P.C. Chang, S.J. Chang, C.L. Yu, Y.C. Lin, Y.X. Sun, C.H. Chen, Nitride-based photodetectors with inactivated Mg-doped GaN cap layer, *Sens. Actuators, A* 143 (2008) 191–195.
- [3] H. Yan, Y. Chen, S. Xu, Synthesis of graphitic carbon nitride by directly heating sulfuric acid treated melamine for enhanced photocatalytic H₂ production from water under visible light, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 125–133.
- [4] A. Bouhemadou, K. Haddadi, S. Bin-Omran, R. Khenata, Y. Al-Douri, S. Maabed, Structural, elastic, electronic and optical properties of the quaternary nitridogallate $\text{LiCaGa}_2\text{N}_2$: first-principles study, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 40 (2015) 64–76.
- [5] K. Haddadi, A. Bouhemadou, S. Bin-Omran, S. Maabed, R. Khenata, An ab initio study of the structural, elastic, electronic and optical properties of the newly synthesized nitridoaluminate LiCaAlN_2 , *Phil. Mag.* 95 (2015) 41–63.
- [6] K. Beldjoudi, F. Ali Sahraoui, A. Bouhemadou, Pressure effect on the structural, elastic and thermodynamic properties of the BeP₂N₄ compound: first-principles investigation, *Comput. Condens. Mat.* 21 (2019), e00408.
- [7] A.J. Ghazai, W.J. Aziz, H. Abu Hassan, Z. Hassan, Quaternary n-Al_{0.08}In_{0.08}Ga_{0.84}N/p-Si-based solar cell, *Superlattice. Microst.* 51 (2012) 480–485.
- [8] M. Jetter, C. Wächter, A. Meyer, M. Feneberg, K. Thonke, P. Michler, Quaternary Al_xIn_yGa_{1-x-y}N layers deposited by pulsed metal-organic vapor-phase epitaxy for high efficiency light emission, *J. Cryst. Growth* 315 (2011) 254–257.
- [9] P. Pust, S. Pagano, W. Schnick, Ca[LiAlN₂]: a quaternary nitridoaluminate, *Eur. J. Inorg. Chem.* 7 (2013) 1157–1160.
- [10] M.S. Bailey, Francis J. DiSalvo, Synthesis and crystal structure of $\text{LiCaGa}_2\text{N}_2$, *J. Alloys Compd.* 417 (2006) 50–54.
- [11] E. Orisakwe, B. Fontaine, D.H. Gregory, R. Gautier, J.F. Halet, Theoretical study on the structural, electronic and physical properties of layered alkaline-earth-group-4 transition-metal nitrides AEMN₂, *RSC Adv.* 4 (2014) 31981–31987.
- [12] G. Farault, R. Gautier, C.F. Baker, A. Bowman, D.H. Gregory, Crystal chemistry and electronic structure of the metallic ternary nitride, SrTiN₂, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3922–3929.
- [13] A. Kaur, E.R. Ylvisaker, Y. Li, G. Galli, W.E. Pickett, First-principles study of electronic and vibrational properties of BaHfN₂, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 155125–155129.
- [14] M.Y. Chern, F.J. DiSalvo, Synthesis, structure, electric, and magnetic properties of CaNiN, *J. Solid State Chem.* 88 (1990) 459–464.
- [15] J.Y. Huang, L.-C. Tang, M.H. Lee, Ab initio study of the structural and optical properties of orthorhombic ternary nitride crystals, *J. Phys. Condens. Matter* 13 (2001) 10417–10431.
- [16] A. Haddou, H. Khachai, R. Khenata, F. Litimein, A. Bouhemadou, G. Murtaza, Elastic, optoelectronic, and thermal properties of cubic Cs₂N₄: an ab initio study, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 8235–8243.
- [17] M. Moakafi, R. Khenata, A. Bouhemadou, N. Benkhetto, D. Rached, Elastic, electronic and optical properties of SiGe₂N₄ under pressure: an ab initio study, *Phys. Lett.* 373 (2009) 2393–2398.
- [18] A. Bedjaoui, A. Bouhemadou, S. Bin-Omran, Structural, elastic and thermodynamic properties of tetragonal and orthorhombic polymorphs of Sr₂GeN₂: an ab initio investigation, *High Pres. Res.* 36 (2016) 198–219.
- [19] R.S. Ningthoujam, N.S. Gajbhiye, Synthesis, electron transport properties of transition metal nitrides and applications, *Prog. Mater. Sci.* 70 (2015) 50–154.
- [20] K. Haddadi, A. Bouhemadou, S. Bin-Omran, Structural, elastic, electronic, chemical bonding and thermodynamic properties of CaMg₂N₂ and SrMg₂N₂: first-principles calculations, *Comput. Mater. Sci.* 53 (2012) 204–213.
- [21] P.E. Schmid, R. Sanjinés, M. Diserens, C. Wiemer, F. Lévy, P. Hones, Electronic states and mechanical properties in transition metal nitrides, *Surf. Coating Technol.* 120–121 (1999) 284–290.
- [22] F. Arab, F. Ali Sahraoui, K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, Phase stability, mechanical and thermodynamic properties of orthorhombic and trigonal MgSiN₂: an ab initio study, *Phase Transitions*, 89 (20) 480–513.
- [23] N.T. Ruiz, M. Segalés, D.H. Gregory, The chemistry of ternary and higher lithium nitrides, *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 1978–2014.
- [24] W. Schnick, *Angew. Chem., Solid-State Chemistry with Nonmetal Nitrides*, *Int. Ed.* 32 (1993) 806–818.
- [25] W. Schnick, H. Huppertz, Nitridosilicates—A significant extension of silicate chemistry, *Chem. Eur. J.* 3 (1997) 679–683.

- [26] M. O'Keeffe, P. Rauch, F.J. DiSalvo, Structure of Ta₃N₅ at 16 K by time-of-flight neutron diffraction, *Acta Crystallogr. C* 47 (1991) 2291–2294.
- [27] F.J. DiSalvo, S.J. Clarke, Ternary nitrides - a rapidly growing class of new materials, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 1 (1996) 241–249.
- [28] D.H. Gregory, Structural families in nitride chemistry, *Dalton Trans.* (1999) 259–270.
- [29] R. Kniep, Ternary and quaternary metal nitrides: a new challenge for solid state chemistry, *Pure Appl. Chem.* 69 (1997) 185–192.
- [30] R. Niewa, H. Jacobs, Group V and VI alkali Nitridometalates: A growing class of compounds with structures related to silicate chemistry, *Chem. Rev.* 96 (1996) 2053–2062 [24] A. Simon, Group 1 and 2 suboxides and subnitrides-metals with atomic size holes and tunnels, *Coord. Chem. Rev.* 163 (1997) 253–270.
- [31] D.H. Gregory, Nitride chemistry of the s-block elements, *Coord. Chem. Rev.* 215 (2001) 301–345.
- [32] D.A. Headspith, M.G. Francesconi, Transition metal pnictide-halides: a class of under-explored compounds, *Top. Catal.* 52 (2009) 1611–1627.
- [33] L. Hongmei, W. Haiyan, Z. Guifu, B. Eve, M.M. Thomas, K.B. Anthony, J. Quanxi, A review of epitaxial metal-nitride films by polymer-assisted deposition, *Trans. Electr. Electron. Mater.* 11 (2010) 54–60.
- [34] J.M. Cameron, R.W. Hughes, Y. Zhao, D.H. Gregory, Ternary and higher pnictides; prospects for new materials and applications, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 4099–4118.
- [35] N.T. Ruiz, M. Segalés, D.H. Gregory, The chemistry of ternary and higher lithium nitrides, *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 1978–2014.
- [36] Z.A. Gál, P.M. Mallinson, H.J. Orchard, S.J. Clarke, Synthesis and structure of alkaline earth silicon Nitrides: BaSiN₂, SrSiN₂, and CaSiN₂, *Inorg. Chem.* 43 (13) (2004) 3998–4006.
- [37] S. Boucenna, K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, F. Soyalo, R. Khenata, Elastic, electronic, chemical bonding and thermodynamic properties of the ternary nitride Ca₄TiN₄: *ab initio* prediction, *J. Mol. Graph. Model.* 92 (2019) 74–85.
- [38] T. Kyono, H. Hirayama, K. Akita, T. Nakamura, Effects of in composition on ultraviolet emission efficiency in quaternary InAlGaN light-emitting diodes on freestanding GaN substrates and sapphire substrates, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 113514–113518.
- [39] H. Yamane, H. Morito, Ba₄Mg[Si₂N₆], Ba₃Ca₂[Si₂N₆] and Ba_{1.6}Sr_{3.4}[Si₂N₆] – quaternary barium alkaline-earth silicon nitrides containing isolated nitridosilicate anions of [Si₂N₆]¹⁰⁻, *J. Alloys Compd.* 555 (2013) 320–324.
- [40] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, First principles methods using CASTEP, *Zeitschrift fuer Kristallographie* 220 (5–6) (2005) 567–570.
- [41] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, I. G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008), 136406-4.
- [42] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892–7894.
- [43] T.H. Fischer, J. Almlof, General methods for geometry and wave function optimization, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 9768–9774.
- [44] V. Milman, M.C. Warren, Elasticity of hexagonal BeO, *J. Phys. Condens. Matter* 13 (2001) 241–251.
- [45] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamic of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57–72.
- [46] F. Birch, Elasticity and constitution of the Earth's interior, *J. Geophys. Res.* 57 (1952) 227–286.
- [47] F. Arab, F. Ali Sahrhoui, K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, Phase stability, mechanical and thermodynamic properties of orthorhombic and trigonal MgSiN₂: an *ab initio* study, *Phase Transitions* 89 (2016) 480–513.
- [48] A. Bouhemadou, D. Allali, K. Boudiaf, B. Al Qarni, S. Bin-Omran, R. Khenata, Y. Al-Douri, Electronic, optical, elastic, thermoelectric and thermodynamic properties of the spinel oxides ZnRh₂O₄ and CdRh₂O₄, *J. Alloys Compd.* 774 (2019) 299–314.
- [49] Z. Wu, E. Zhao, H. Xiang, X. Hao, X. Liu, J. Meng, Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles, *Phys. Rev. B* 76 (2007), 054115-15.
- [50] S.F. Pugh, Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *Philos. Mag.* A 45 (1954) 823–843.
- [51] S. Appalakondaiah, G. Vaitheeswaram, S. Lebegue, N.E. Christensen, A. Savane, Effect of van der Waals interactions on the structural and elastic properties of black phosphorus, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 35105–35109.
- [52] P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi, B. Johansson, Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: application to TiSi₂, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 4891–4904.
- [53] O.L. Anderson, A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants, *J. Phys. Chem. Solid.* 24 (1963) 909–917.