

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عمّار ثليجي بالأغواط  
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم  
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT Sciences de la Matière



## *Mémoire de Master*

**Domaine : Sciences de la matière**

**Filière : Physique**

**Option : physique de matériaux**

**Présenté Par :  
BOUHAMIDA Mourad**

### THEME

---

**Investigation par la DFT des propriétés physique des  
composés binaires SrX (X=Se, Te)**

---

*Soutenu publiquement devant le jury composé de :*

Mr. HALIT Mohamed	M.C.A	Président
Mr. MEBARKI Hanifi	M.A.A	Examineur
Mr. Bourourou Yahia	M.C.B	Examineur
Mr. BENMAKHLOUF Abdennour	M.C.A	Encadreur

**Année Universitaire 2018- 2019**

# DEDICACE

*Je dédie ce modeste travail.*

*A mon père et ma mère.*

*A mes frères: toumi et otmane*

*A mes sœurs: samira et amal*

*A toute la famille et tous mes amis.*

*mourad*



## **Remerciements**

Tout d'abord, je remercie Allah le tout puissant de nous avoir donné la force, le courage et la patience de mettre fin ce modeste travail.

Je tiens également à exprimer mes vifs remerciements à mon encadreur Dr. BENMAKHLOUF Abdennour, pour m'avoir constamment guidé tout le long de mon projet et pour les précieux conseils qu'il m'a donné, et pour sa serviabilité, sa disponibilité et ses conseils constructifs.

Aussi, je tiens à remercier, le président de jury, Dr. HALIT Mohamed, Maître de conférences à l'université de Laghouat et les examinateurs, MEBARKI Hanifi, Maître assistant à l'université de Laghouat et le Dr. Bourourou Yahia pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.

Je remercie M<sup>er</sup> BOUCHENAFI Mohamed M<sup>er</sup> MAABED Saïd et tous les enseignants du département des Sciences de la matière qui ont enrichi ma formation.

Enfin, je n'oublie pas de remercier tous ceux qui ont directement ou indirectement participé à l'accomplissement de ce travail.

## *Table des matières*

Liste des figures .....	I
Liste des tableaux .....	II

Introduction générale .....	1
-----------------------------	---

### **Chapitre I. Généralités sur SrX(X=Se, Te) et les propriétés physiques**

I.1. Introduction .....	4
I.2. Historique et Importance des matériaux SrSe et SrTe: .....	4
I.3. Définitions des chalcogènes .....	5
I.4. Propriétés physiques générales.....	7
I.4.1. Structures cristallines .....	7
I.4.2. Transition de Phase : .....	7
I.5. Propriétés électroniques .....	8
I.5.1. Théorie des bandes dans les solides .....	8
I.6. Matériaux semi-conducteurs .....	9
I.7. Gap direct et gap indirect: .....	9
I.8. Liaisons ioniques.....	10
I.9. Effet de la pression sur les semi-conducteurs .....	10
I.9.1. Définition de la pression .....	10
I.9.2. Enthalpie et Enthalpie libre.....	10
I.9.3. L'effet de pression sur la géométrie de la structure .....	11
I.9.4. L'effet de la pression sur les niveaux électroniques .....	11
Conclusion.....	11
Références .....	12

### **Chapitre II La méthode ab-initio (DFT)**

II.1. Introduction .....	14
II.2. Équation de Schrödinger .....	14
II.3. Approximations fondamentales.....	15
II.3.1. L'approximation de Born-Oppenheimer .....	15
II.3.2. L'approximation de Hartree.....	16
II.3.3. L'approximation de Hartree_Fock.....	16
II.3.4. Approximation de Thomas-Fermi .....	17
II.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	18
II.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) .....	18
II.4.1.1. Le premier théorème .....	18
II.4.1.2. Le deuxième théorème (principe variationnel).....	19
II.4.2. Approche de Kohn-Sham .....	19
II.4.3. La procédure de calcul la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	20
II.5. Les approximations utilisées en DFT .....	21

II.5.1.	Approximation de la Densité Locale (LDA) .....	22
II.5.2.	Approximation du gradient généralisé (GGA) : .....	22
II.5.3.	Les fonctionnelles méta-GGA .....	23
II.5.4.	Fonctionnelles hybrides .....	24
II.6.	Les pseudo-potentiels .....	24
	Conclusion .....	25
	Référence : .....	26

### **Chapitre III Résultats et discussion**

III.1.	Introduction : .....	28
III.2.	Détails de calcul : .....	28
III.3.	Test de convergence des paramètres Ecut et NK-point : .....	28
III.4.	Propriétés physiques du SrX (X=Se, Te) dans la phase B1 à l'ambiante: .....	30
III.4.1.	Propriétés structurales : .....	30
III.4.2.	Propriétés électroniques : .....	31
	-La structure de bandes : .....	31
	-Densité d'états (DOS) : .....	33
	-Population de Mulliken et densité de charge .....	35
III.4.3.	Propriétés optiques .....	37
	-La fonction diélectrique .....	37
	-L'indice de réfraction : .....	38
	-Le coefficient d'absorption : .....	39
	-Le gap optique .....	40
III.4.4.	Propriétés élastiques : .....	41
	-Eléments du tenseur d'élasticité Cij: .....	42
	-Caractéristiques mécaniques : .....	42
III.5.	Paramétrisation de l'effet de la pression sur les propriétés physiques des composés SrSe et SrTe	45
III.5.1.	Propriétés structurales .....	45
	-Changement de phase NaCl-CsCl .....	45
	-Paramètres de maille et volume .....	47
III.5.2.	Les propriétés électroniques : .....	50
	-La structure de bandes : .....	50
	-La variation d'énergies de gap en fonction de la pression : .....	51
	-Effet de métallisation .....	52
III.5.3.	Effet de la pression sur les propriétés élastiques .....	53
	-Effet de la pression sur les Cij .....	53
	-Effet de la pression sur les modules d'élasticités .....	54
	-Critères de stabilité mécanique sous pression .....	55
	Références .....	57
	Conclusion générale .....	58

## *Liste des figures*

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Figure I-1</b>	Atomes chalcogénures dans le tableau périodique.	<b>05</b>
<b>Figure I-2</b>	Structure cristalline cubique à face centré de type NaCl(B1).	<b>06</b>
<b>Figure I-3</b>	Structure cristalline cubique centré de type CsCl(B2).	<b>07</b>
<b>Figure I-4</b>	Structure de bandes d'énergie des matériaux ; (a) Isolants, (b) Semi-conducteurs et (c) Conducteur	<b>08</b>
<b>Figure I-5</b>	Les structures de bandes (a) d'un semi-conducteur direct et (b) un SC indirect	<b>09</b>
<b>Figure II-1</b>	Le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de KS et DFT	<b>21</b>
<b>Figure III-1</b>	La convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure	<b>29</b>
<b>Figure III-2</b>	La convergence de l'énergie totale en fonction des nombres de points K	<b>30</b>
<b>Figure III-3</b>	La structure des bandes du composé SrSe et SrTe.	<b>32</b>
<b>Figure III-4</b>	La densité d'états totale et partielle du composé SrSe dans la phase NaCl (B1) à 0 GPa.	<b>34</b>
<b>Figure III-5</b>	La densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé SrTe dans la phase B1 à 0 GPa.	<b>34</b>
<b>Figure III-6</b>	Classification des liaisons selon leur population électronique.	<b>35</b>
<b>Figure III-7</b>	Densité de charge à deux dimensions projetée sur le plan indiqué par les indices de Miller(hkl=1 1 1) calculé avec GGA-PBE pour la structure NaCl du composé SrSe.	<b>36</b>
<b>Figure III-8</b>	Densité de charge à deux dimensions projetée sur le plan indiqué par les indices de Miller (hkl=1 1 1) calculé avec GGA-PBE pour la structure NaCl du composé SrTe.	<b>36</b>
<b>Figure III-9</b>	La fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ calculée pour les deux composés SrTe dans la phase B1 à 0 GPa.	<b>38</b>
<b>Figure III-10</b>	L'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ calculés pour les deux composés SrSe et SrTe dans la phase B1 à 0 GPa.	<b>39</b>
<b>Figure III-11</b>	La courbe d'absorption calculée pour les deux composés SrSe et SrTe dans la phase B1 à 0 GPa.	<b>40</b>
<b>Figure III-12</b>	La courbe donnant la fonction $A(\omega)$ . la ligne rouge représente le fit linéaire de cette fonction.	<b>41</b>
<b>Figure III-13</b>	Variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour le SrSe et le SrTe.	<b>46</b>
<b>Figure III-14</b>	La variation des paramètres de mailles (a) et le volume (V) en fonction de la pression pour le SrSe et le SrTe dans les deux phases. La ligne continue représente les fonctions du fit quadratique de la variation de ces paramètres avec la pression.	<b>48</b>
<b>Figure III-15</b>	Courbes donnant la variation relative $a/a_0$ et $V/V_0$ des paramètres de maille et du volume, respectivement, en fonction de la pression des deux composés SrSe et SrTe. Les lignes continues donnent le fit linéaire de ces courbes.	<b>49</b>
<b>Figure III-16</b>	La structure de bandes de SrSe et SrTe pression 16.5 GPa et 12.5GPa respectivement.	<b>51</b>
<b>Figure III-17</b>	Evolution de l'énergie du gap $E_g$ en fonction de la pression	<b>52</b>
<b>Figure III-18</b>	Variation des constantes élastiques $C_{ij}$ en fonctions de la pression	<b>54</b>
<b>Figure III-19</b>	Variation des modules des élasticité (Module de compressibilité (B), module de Young (E), module de cisaillement (G), coefficient de poisson ( $\nu$ )) en fonctions de la pression	<b>55</b>
<b>Figure III-20</b>	Variation des critères de stabilité structurale généralisés en fonction	<b>56</b>

## Liste des Tableaux

Tableau	Titre	Page
<b>Tableau III-1</b>	Les valeurs des paramètres de maille optimisés et les distance inter atomiques (d) pour le SrSe et SrTe à pression 0 GPa dans la phase B1.	<b>31</b>
<b>Tableau III-2</b>	Les gaps énergétiques direct ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) et indirect ( $\Gamma$ -X) en eV de SrSe et SrTe dans la phase B1 à pression 0 GPa.	<b>33</b>
<b>Tableau III-3</b>	La charge effective $Q_{eff}$ issue de l'analyse de population de Mulliken, l'état de valence formelle Q et la valence ionique effective $\Delta Q$ .	<b>35</b>
<b>Tableau III-4</b>	Population de Mulliken des liaisons atomique des deux composés SrSe et srTe.	<b>36</b>
<b>Tableau III-5</b>	Les valeurs de gap optique $E_{g-op}$ .	<b>41</b>
<b>Tableau III-6</b>	les valeurs des éléments tenseurs d'élasticité calculés à pression nulle pour les deux structures cubiques SrSe et SrTe dans la phase B1.	<b>42</b>
<b>Tableau III-7</b>	Module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson $\nu$ , facteur d'anisotropie et rapport B/G	<b>45</b>
<b>Tableau III-8</b>	Pression de transition $P_t$ (en GPa) des deux composés SrSe et SrTe calculée (Cal.) en comparaison avec d'autres travaux (Autres).	<b>47</b>
<b>Tableau III-9</b>	coefficients quadratique pour les paramètre de maille en fonction de la pression des deux composés SrSe et SrTe dans les deux phases B1 et B2.	<b>48</b>
<b>Tableau III-10</b>	les coefficients du polynôme de fit linéaire de la fonction donnant la variation relative $a/a_0$ et $V/V_0$ , des paramètres de maille et du volume, respectivement, en fonction de la pression des deux composés SrSe et SrTe.	<b>50</b>
<b>Tableau III-11</b>	coefficients quadratique pour l'énergie du gap $E_g$ en fonction de la pression des deux composés SrSe et SrTe dans les deux phases B1 et B2.	<b>52</b>
<b>Tableau III-12</b>	la variation du gap au point de changement de phase pour deux composés SrSe et SrTe	<b>52</b>
<b>Tableau III-13</b>	valeurs de pression de métallisation pour le SrSe et SrTe.	<b>53</b>
<b>Tableau III-14</b>	les valeurs des coefficients résultants du fit linéaire de la fonction $C_{ij}(P)=B_0+B_1P$ pour le SrSe et SrTe dans les deux phases.	<b>54</b>

## Introduction générale

Au cours des dernières décennies, les semi-conducteurs II-VI, généralement connus sous le nom de chalcogénures alcalino-terreux, qui fait le sujet d'étude de plusieurs travaux de recherche, soit par mesures expérimentaux ou par des calculs théoriques. Parmi ces chalcogénures, nous avons choisis de travailler les deux composés binaires à base de strontium SrX (X= Se et Te). Dans les conditions de pression et de température nulle, les deux matériaux cristallisent dans la structure cubique NaCl[1]. il a été observé expérimentalement que les deux matériaux SrSe et SrTe change de phase pour une structure cubique CsCl pour des pression 14.2 Gpa et 12 GPa pour les deux composés SrSe et SrTe, respectivement[2]. Les deux matériaux ont une grande importance technologique dans la fabrication des dispositifs émettant de la lumière et les détecteurs infrarouges[3]. Dans ce manuscrit nous avons effectué une étude théorique sur les propriétés structurales (paramètre du réseau), propriétés électroniques (structure de bande, densité d'états DOS), propriétés élastiques (les constantes élastiques, module d'élasticités) et les propriétés optiques (fonction diélectrique, indice de réfraction, coefficient d'absorption) des deux composés SrSe et SrTe dans les deux phases. Afin de réaliser ce travail, nous avons utilisé le code de calcul CASTEP[4] basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[5], et l'approche de pseudo potentiel (PP) avec les ondes planes (PW), en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA (Gradient Généralisé Approximation) pour le traitement de l'interaction d'échange et de corrélation. Le présent travail est divisé en trois chapitres :

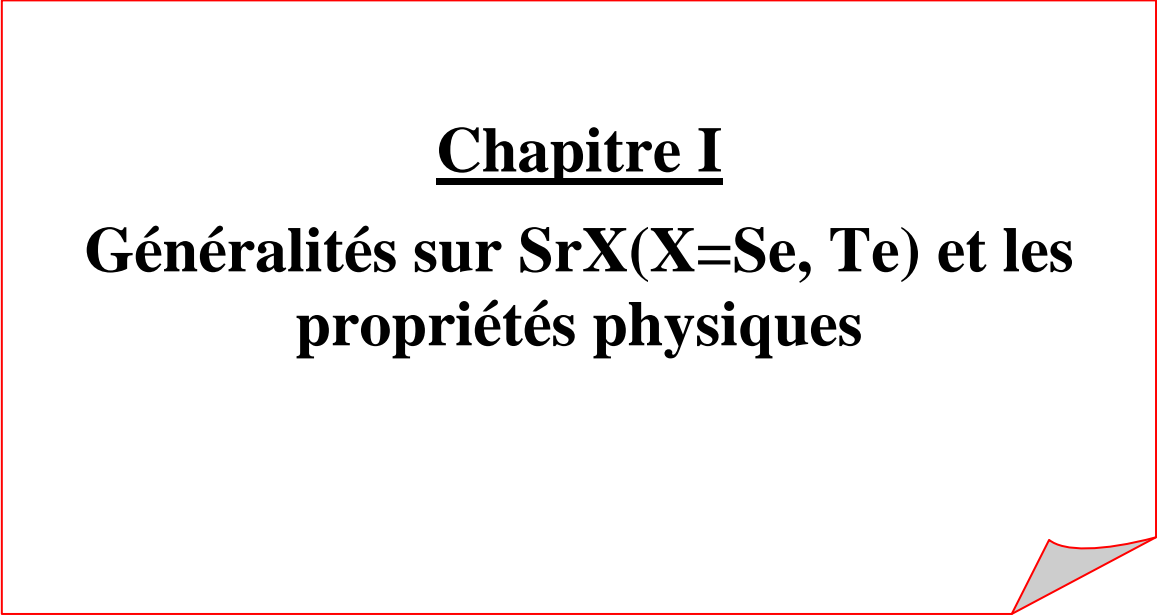
Le premier chapitre présente une introduction historique sur les composés chalcogénures de Strontium SrX (X=Se, Te) et leurs applications dans la technologie avec une brève présentation générale des propriétés physiques de cette famille de matériaux. Le deuxième chapitre est consacré à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi qu'aux équations de Kohn-Sham et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation à savoir celle de la densité locale (LDA) et celle du gradient généralisé (GGA). Le troisième chapitre contient l'ensemble des résultats de calculs sur les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques à pression et à température nulle qui seront analysés et discutés. pour étudié les deux phases et déterminer la pression de changement de structure NaCl CsCl , nous avons étudié le comportement des propriétés physique des deux composé sous pression. Nos résultats seront présentés avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux présentés dans la littérature pour comparaison.

En fin, nous terminerons ce manuscrit par une synthèse globale des résultats obtenus, donnée sous forme de conclusion générale.

## Références

1. Souadkia, M., et al., *Ab initio calculation of vibrational and thermodynamic properties of SrX (S, Se, Te) in the B1 (NaCl) and B2 (CsCl) structures*. Computational Materials Science, 2011. **50**(5): p. 1701-1710.
2. Khenata, R., et al., *First-principle study of structural, electronic and elastic properties of SrS, SrSe and SrTe under pressure*. Physica B: Condensed Matter, 2003. **339**(4): p. 208-215.
3. Salam, M.M.A., *First principles study of structural, elastic and electronic structural properties of strontium chalcogenides*. Chinese Journal of Physics, 2019. **57**: p. 418-434.
4. Clark, S.J., et al., *First principles methods using CASTEP*. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 2005. **220**(5/6): p. 567-570.
5. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical review, 1965. **140**(4A): p. A1133.

**Chapitre I**  
**Généralités sur SrX(X=Se, Te) et les  
propriétés physiques**



## **I.1. Introduction**

L'invention du transistor, basé sur des composés semi-conducteurs, a déclenché un grand nombre de travaux de recherche sur ce type de matériaux. Depuis 1948, beaucoup d'effort a été consacré à l'étude des propriétés physiques de ces matériaux. De nos jours, on a beaucoup progressé dans les connaissances de leurs propriétés fondamentales et de leurs fonctionnements dans des dispositifs de plus en plus performants. Parmi les semi-conducteurs figurent en bonne place les éléments du groupe IV, on trouve les semi-conducteurs du groupe II-VI. Cette famille appelée chalcogénures des alcalino-terreux (AEC, Alkaline-Earth Chalcogenides), forme un groupe important des semi-conducteurs et spécialement la famille des chalcogénures de strontium (SrX) qui ont fait le sujet d'étude de plusieurs travaux de recherche, soit par les mesures expérimentales ou des calculs théoriques.

## **I.2. Historique et importance des matériaux SrSe et SrTe:**

Les chalcogénures de strontium SrX (X=O, S, Se Te) ont récemment fait l'objet de plusieurs études intensives, à la fois expérimentale et théorique, à cause de leurs propriétés physiques intéressantes.

Plusieurs travaux sur les propriétés structurales de ces composés ont vu le jour depuis l'année 1977. Parmi ce travaux, on cite celles de Ellervee (1977), Asano *et autres* (1978), Asano et Yamashita (1981), Asano *et autres* (1983), Yamashita et Asano (1983), Yamashita et autres (1984), Rao 1986 et Baby et Nampoori 1992 [1, 2]. En 1985, Zimmer *et autres* [3] ont étudié expérimentalement l'effet de pression sur les propriétés physiques du composé SrTe. Puis, en 1994, Luo *et autres* [4] mena une étude expérimentale de l'effet de pression sur les propriétés physiques du composé SrSe. Il a estimé une limite supérieure d'environ 55 GPa pour que la métallisation se produise dans le composé SrTe.

Pour connaître l'énergie du gap de ce composé Kaneko et autres (1982), étudièrent les propriétés optiques de certains chalcogénures et discuté la tendance chimique de ces composés. Ensuite, Kaneko et Koda (1988) ont étudié les propriétés optiques de monocristaux SrSe de haute qualité. Ils ont estimé les bandes interdites directes et indirectes de ces composés [5]. Plus tard, Jha et autres. (1998) ont étudié la transition de phase structurale induite par la pression dans les deux matériaux SrSe et SrTe [6].

Les deux composés SrSe et SrTe possèdent diverses propriétés fonctionnelles qui peuvent être exploitées dans les dispositifs optoélectroniques ou spintronique, en particulier dans l'imagerie à

grande longueur d'onde. Sous forme de lasers à diode infrarouge ou convertisseurs d'énergie photovoltaïque et cellules photovoltaïques [7]. Ces matériaux peuvent être exploitées comme composants potentiels dans plusieurs dispositifs technologiques tels que le diagnostic médical, la surveillance des processus industriels et le contrôle de la pollution atmosphérique [8]. Aussi, ces composés ont été utilisés avec succès dans les détecteurs infrarouges, dans les dispositifs émettant de la lumière et comme lasers infrarouges dans les fibres optiques, comme matériaux thermoélectriques, en panneaux solaires, et dans les revêtements de fenêtre [9].

### I.3. Définitions des chalcogènes

Les chalcogènes sont les éléments chimiques de la sixième colonne (VI) du tableau périodique (Figure I.1). C'est-à-dire l'oxygène (O), le soufre (S), le sélénium (Se), le tellure (Te), le polonium (Po).

Le tableau périodique des éléments chimiques est présenté ci-dessous, avec les chalcogènes (éléments de la sixième colonne) mis en évidence en rose. Les groupes sont étiquetés en haut du tableau : I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII. Les périodes sont indiquées par des numéros 1 à 7.

I		Alcalins										Halogènes						VIII																																																											
1		Alcalino-terreux										chalcogène						2																																																											
H		II																		He																																																									
3	4																	10																																																											
Li	Be																	Ne																																																											
11	12																	18																																																											
Na	Mg																	Ar																																																											
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36																																																												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																																																												
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54																																																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Tl	Pb	Bi	Po																																																												
55	56	La	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86																																																												
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																																																												
87	88	Ac	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118																																																												
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo																																																												
<table border="1"> <tr> <td>57</td><td>58</td><td>59</td><td>60</td><td>61</td><td>62</td><td>63</td><td>64</td><td>65</td><td>66</td><td>67</td><td>68</td><td>69</td><td>70</td><td>71</td> </tr> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>89</td><td>90</td><td>91</td><td>92</td><td>93</td><td>94</td><td>95</td><td>96</td><td>97</td><td>98</td><td>99</td><td>100</td><td>101</td><td>102</td><td>103</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>																		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																																																															
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																																															
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103																																																															
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																																															

Figure I.1: Atomes chalcogénures dans le tableau périodique.

## I.4. Propriétés physiques générales

### I.4.1. Structures cristallines

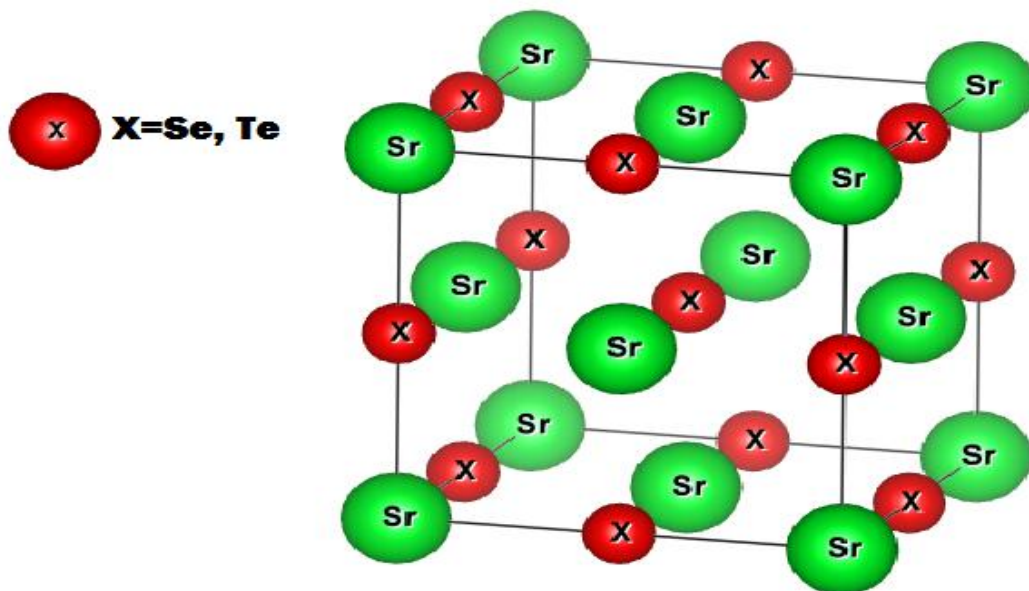
La structure cristalline est complètement décrite par les paramètres de son réseau de Bravais, son groupe d'espace et la position des atomes dans la maille. Ces atomes se répètent dans l'espace sous l'action des opérations de symétrie du groupe d'espace et forment ainsi la structure cristalline. Cette structure est un concept fondamental pour de nombreux domaines de la science et de la technologie. Comme la plupart des chalcogénures des alcalino-terreux, les chalcogénures de strontium cristallisent sous deux phases : le chlorure de sodium NaCl (B1) et le chlorure de césium CsCl (B2).

#### I.4.1.1. Structure chlorure de sodium (NaCl)

Ou encore la phase B1, ce type de structure est constitué d'un nombre égal d'ions de sodium et d'ion de chlorure (Figure I.2), placé alternativement sur les points d'un réseau cubique simple, de telle façon que chaque ion possède six ions de l'autre espèce comme plus proches voisins. Son groupe d'espace est le Fm-3m de numéro 225. Le réseau de Bravais de cette structure est cubique à face centré (CFC) dont la base comporte un atome de Na et un atome de Cl séparés par un demi diagonal du cube. On retrouve quatre fois cette base dans chaque cube élémentaire, les atomes ayant les positions suivantes[10]

Cl :  $(0, 0, 0)$  ;  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  ;  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  ;  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

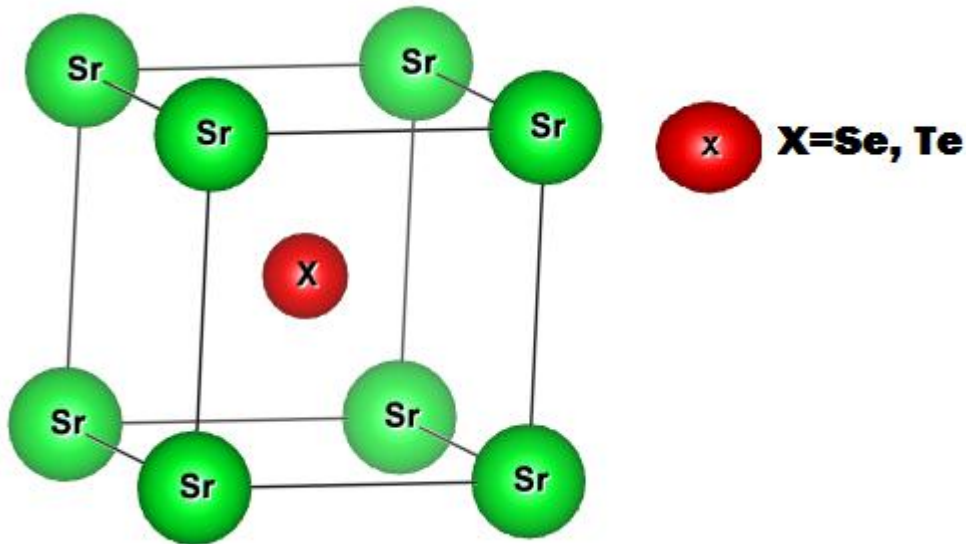
Na :  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  ;  $(0, 0, \frac{1}{2})$  ;  $(0, \frac{1}{2}, 0)$  ;  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ .



**Figure I-2:** Structure cristalline cubique à face centré de type NaCl(B1).

#### I.4.1.2. Structure chlorure de césium (CsCl)

La structure chlorure de césium est représentée sur la **figure I.3**, c'est la phase B2. La maille primitive contient une seule molécule, les atomes étant placés aux positions (0, 0, 0) et ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ) du réseau cubique simple. Chaque atome est le centre d'un cube d'atomes de l'espèce opposée, donc le nombre de coordination est huit. Le groupe d'espace de cette structure est Pm-3m de numéro 221[10].



**Figure I-3:** Structure cristalline cubique centrée de type CsCl(B2).

#### I.4.2. Transition de Phase :

Les chalcogénures de strontium SrX (X= Se et Te) forment un important système ionique. Dans les conditions normales de température et de pression, ces composés se cristallisent dans la structure NaCl. Sous l'effet de la pression, ils se transforment à la structure CsCl. Selon des résultats de mesure, la transformation se produit à des pressions de 14,2 et 12 GPa pour les deux composés SrSe et SrTe, respectivement[11].

En 1933, le physicien P. Ehrenfest [12] proposa une classification des transitions de phase à partir des potentiels thermodynamiques.

##### I.4.2.1. Les transitions du premier ordre :

Les transitions du premier ordre s'accompagnent d'une discontinuité de grandeurs thermodynamiques, comme l'entropie et la densité, elles sont associées à des dérivées premières de potentiels thermodynamiques.

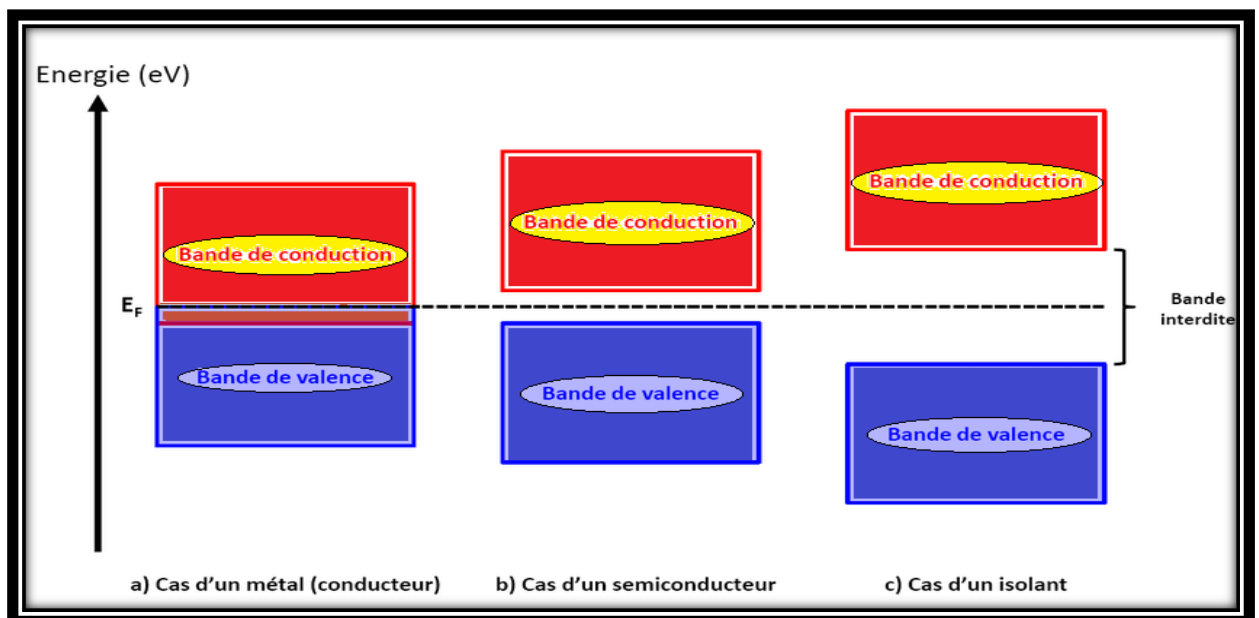
### I.4.2.2. Les transitions du second ordre :

Pour lesquelles les potentiels thermodynamiques et leurs dérivées du premier ordre sont continues alors que certaines dérivées secondes par rapport à des variables d'état sont discontinues.

## I.5. Propriétés électroniques

### I.5.1. Théorie des bandes dans les solides

La théorie de bandes stipule que dans un solide, les électrons occupent des états d'énergie comprises dans des intervalles bien déterminés qui sont séparés par d'autres vides interdits aux électrons. La modélisation de cette propriété physique mène à ce qu'on appelle les bandes d'énergies ou les structures de bandes. Ainsi, dans cette théorie, les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde  $K$ . Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Selon la forme de ces bandes d'énergie, on peut diviser les matériaux en trois familles : conducteur, semi-conducteurs et isolants comme repris dans la *Figure I-4*.

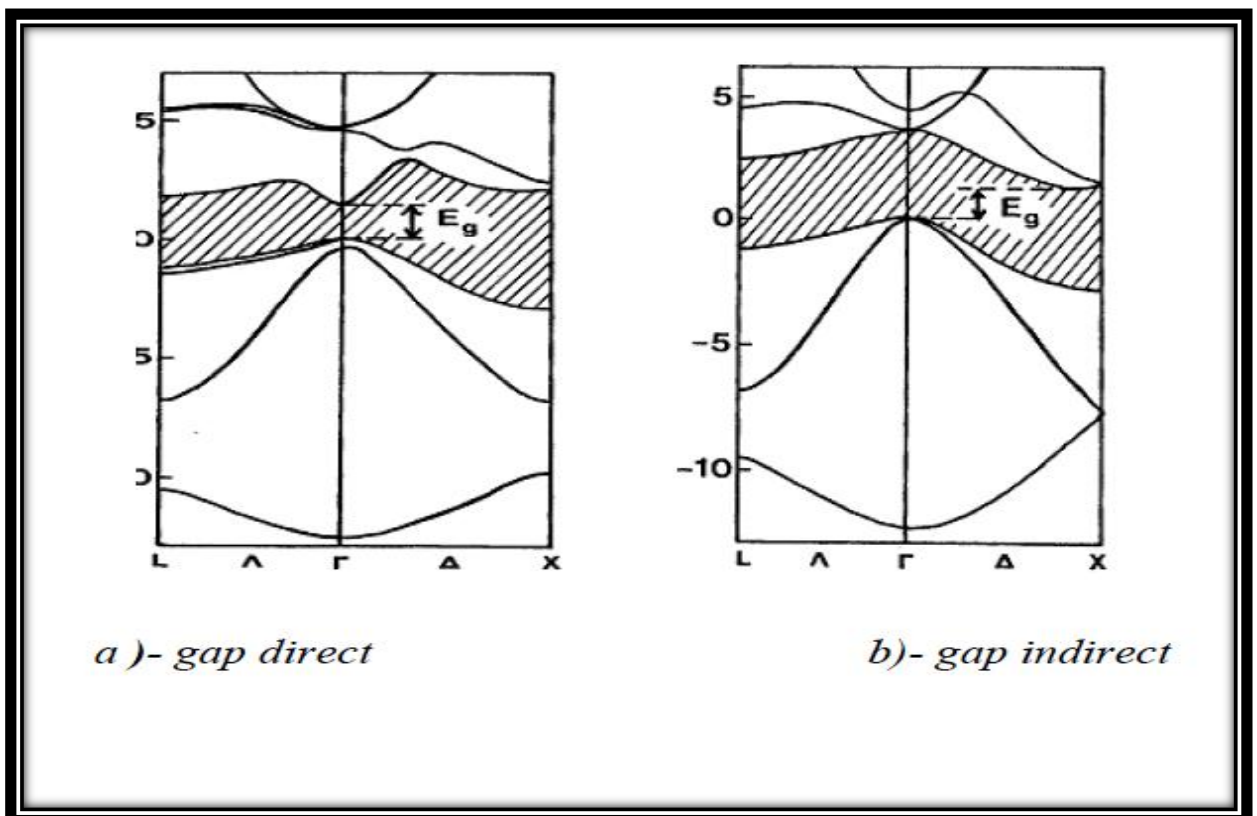


*Figure I-4:* Structure de bandes d'énergie des matériaux ; (a) Conducteur, (b) Semi-conducteurs et (c) Isolants

## I.6. Matériaux semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau avec une bande interdite de l'ordre de quelques Angströms. La structure de bande se compose d'une bande limitée par un niveau d'énergie appelé niveau de fermi. Cette bande, appelée la bande de valence, est occupée par des électrons jusqu'au niveau de fermi à température nulle. Au-dessous du niveau de fermi se trouve la bande de valence, vide lorsque la température est nulle. On distingue deux types de semi-conducteurs selon la nature du gap.

On peut dire qu'un semi-conducteur est à gap direct si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde ( $k$ ) alors qu'un semi-conducteur est à gap indirect si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde ( $k$ ). L'appellation gap « indirect » est justifiée par le fait que les électrons libres de la bande de conduction ont toujours tendance à se placer au minimum de la bande de conduction pour minimiser l'énergie. [6] Les structures de bandes représentées sur la **figure (I-5)** font apparaître deux types fondamentaux des semi-conducteurs.



**Figure I-5.** Les structures de bandes (a) d'un semi-conducteur direct et (b) un SC indirect.

## **I.7. Liaisons ioniques**

Des études précédentes sur les propriétés électroniques et la nature des liaisons atomiques des structures cristallines des chalcogénures de strontium, montrent que ces composés sont des cristaux ioniques. La liaison ionique résulte de l'attraction électrostatique entre ions de signes contraires. En général, elle s'établit entre les atomes métalliques donateurs d'électrons des familles Ia, IIa et IIIa et les atomes non métalliques accepteurs d'électrons des familles VIa et VIIa. Dans les deux les composés, sulfure et séléniure de strontium, la liaison ionique s'établit entre les atomes métalliques du strontium (Sr) et les atomes non métalliques du sélénium (Se) et du tellure (Te) pour les composés SrSe et SrTe.

## **I.8. Effet de la pression sur les semi-conducteurs**

### **I.8.1. Définition de la pression**

La pression est une grandeur définie comme étant le quotient d'une force par la surface sur laquelle elle s'exerce; sa valeur est donnée en pascal (Pa), en bar (1bar =10<sup>5</sup>Pa) ou en atmosphère. Lorsque la pression s'exerce sur une substance, elle provoque un rapprochement des particules constitutives (atomes ou molécule) ; il en résulte une diminution du volume ou un accroissement de la densité de la substance.

La compressibilité des substances diminue quand la pression augmente, il en résulte une tendance à l'uniformisation des densités des divers éléments. La diminution de la distance entre particule entraîne des modifications d'ordre structural et électronique.

### **I.8.2. Enthalpie et Enthalpie libre**

L'enthalpie est une fonction d'état qui décrit les changements d'énergie d'un système, elle est donnée par l'équation :

$$H= U + P V$$

*U* : énergie interne,

*P* : pression

*V* : volume

Avec *H* l'enthalpie qui représente la chaleur emmagasinée dans le système sous pression constante. L'enthalpie de toute phase est décomposable en chaleur sensible qui représente l'énergie cinétique globale d'agitation des atomes et chaleur latente qui est la somme de toutes les énergies de liaison inter atomiques.

L'enthalpie libre ou la Fonctions Gibbs est une fonction qui donne la somme de deux contributions enthalpique et entropique. Elle est donnée par l'équation :

$$G = H - TS$$

T : la température

S : l'entropie du système

### **I.8.3. L'effet de pression sur la géométrie de la structure**

La compressibilité d'un cristal s'accompagne de la modification de la géométrie de la structure. D'une part on observe pour les substances fortement comprimées un rétrécissement des liaisons atomiques qui correspondent à une diminution de la taille de la cubique ; ce rétrécissement est toujours responsable d'une partie de la réduction du volume.

D'autre part, pour les cristaux où l'empilement atomique n'est pas compact, la diminution du volume résulte d'une rotation de la cubique autour des sommets ou d'arrête commune. Lors de cette rotation, les distances entre un atome et ses plus proches voisins se rapprochent beaucoup plus. Ces modifications peuvent entraîner, des arrangements nouveaux des atomes et peuvent provoquer le passage à des arrangements plus compacts, il s'agit donc, des transformations au cours desquelles les niveaux électroniques peuvent être profondément modifiés.

Ainsi, lorsque on applique une pression hydrostatique à un solide avec une structure cristalline donnée, l'arrangement des atomes est modifié et l'on passe d'une phase cristalline à une autre. Ce phénomène, associé à un changement de volume et de symétrie, est appelé *transition de phase ou changement d'état*. La transition de phase est produite lorsqu'une phase devient instable dans des conditions thermodynamiques données. La phase la plus stable correspond à un minimum d'énergie ( $G$  ou  $H$  à  $T=0$ ). Pendant cette transition l'énergie interne sera modifiée, ce qui veut dire une modification des paramètres d'équilibre, tel que le paramètre de réseau.

## **Conclusion**

Dans ce chapitre ont été passé en revue les propriétés des semiconducteurs particulièrement les semiconducteurs binaires, ainsi que les notions de base auxquelles fait appel ce travail. Nous avons également présenté les différentes propriétés structurales, électroniques et optiques du SrX (X= Se, Te), matériaux objet de cette étude.

## Références

1. Asano, S., N. Yamashita, and Y. Ogawa, *Luminescence et structure vibrationnelle des luminophores CaS: Ce<sup>3+</sup> et CaSe: Ce<sup>3+</sup>*. *physica status solidi (b)*, 1983. **118**(1): p. 89-100.
2. Baby, T. and V. Nampoori, *Flourescence emission of SrS: Eu<sup>2+</sup> phosphor-energy level splitting of Eu<sup>2+</sup>*. *Solid state communications*, 1992. **81**(4): p. 367-369.
3. Zimmer, H., H. Winzen, and K. Syassen, *High-pressure phase transitions in CaTe and SrTe*. *Physical Review B*, 1985. **32**(6): p. 4066.
4. Luo, H., R.G. Greene, and A.L. Ruoff, *High-pressure phase transformation and the equation of state of SrSe*. *Physical Review B*, 1994. **49**(21): p. 15341.
5. Kaneko, Y. and T. Koda, *New developments in IIa–VIb (alkaline-earth chalcogenide) binary semiconductors*. *Journal of Crystal Growth*, 1988. **86**(1-4): p. 72-78.
6. Jha, P.K., U.K. Sakalle, and S.P. Sanyal, *High pressure structural phase transition in alkaline earth chalcogenides*. *Journal of Physics and Chemistry of solids*, 1998. **59**(9): p. 1633-1637.
7. Salam, M.M.A., *First principles study of structural, elastic and electronic structural properties of strontium chalcogenides*. *Chinese Journal of Physics*, 2019. **57**: p. 418-434.
8. Bhattacharjee, R. and S. Chattopadhyaya, *Effects of doping of calcium atom (s) on structural, electronic and optical properties of binary strontium chalcogenides-A theoretical investigation using DFT based FP-LAPW methodology*. *Solid State Sciences*, 2017. **71**: p. 92-110.
9. Chattopadhyaya, S. and R. Bhattacharjee, *DFT based FP-LAPW investigation of structural, electronic and optical properties of Sr<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, Sr<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>Se and Sr<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>Te ternary alloys*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017. **698**: p. 868-882.
10. Sara, B., *Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques de la famille des chalcogénures de calcium CaX (X= S, Se et Te)*. in *Physique2010*, Ferhat Abbas–SETIF.
11. Khenata, R., et al., *First-principle study of structural, electronic and elastic properties of SrS, SrSe and SrTe under pressure*. *Physica B: Condensed Matter*, 2003. **339**(4): p. 208-215.
12. Ehrenfest, P. *Phase changes in the ordinary and extended sense classified according to the corresponding singularities of the thermodynamic potential*. in *Proc Acad Sci Amsterdam*. 1933.

## **Chapitre II**

### **La méthode ab-initio (DFT)**

## II.1. Introduction

Les différents états de la matière sont classés en trois grandes catégories : les gaz, les liquides et les solides. L'état solide se distingue du fait que, dans le temps réservé à son observation ou son utilisation, un solide est un système qui occupe un volume dont la forme globale diffère du récipient qui le contient.

D'un point de vue microscopique, un solide se compose d'un grand nombre d'atomes qui à leur tour se compose d'un noyau et de plusieurs électrons. Ainsi, il est difficile de décrire les propriétés physiques d'un solide, en raison de la complexité que présentent ces systèmes à plusieurs particules. En effet, la résolution de ces problèmes appelés "à N corps", nécessite l'introduction d'un nombre d'approximations, non seulement pour simplifier les calculs mais aussi pour une bonne représentation de ce système très compliqué[1].

Dans les années 1964 et 1965 les deux chercheurs Khon et Sham ont développé une théorie appelé *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)* [2] qui devint l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques en permettant une étude fiable des propriétés physiques des systèmes contenant un grand nombre d'électrons. Pour résoudre l'équation de Schrödinger à n corps, K et S remplaça la fonction d'onde multiélectronique des méthodes traditionnelles comme Hartree- Fock par la densité électronique [3].

## II.2. Équation de Schrödinger

Les propriétés physiques d'un solide sont liées aux comportements des électrons les constituant. La mécanique quantique stipule que la description théorique de tout système microscopique est fondée sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps[1] :

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

$\psi$  : La fonction d'onde globale

$E$  : L'énergie totale du système

Où  $\mathbf{H}$  est l'Hamiltonien prend la forme suivante en unités atomiques :

$$H = T_N + T_e + U_{ee} + U_{Ne} + U_{NN} \quad (\text{II.2})$$

$T_N$  : est l'énergie cinétique des noyaux.

$T_e$  : est l'énergie cinétique d'électrons.

$U_{ee}$  : est l'énergie d'interaction entre électrons.

$U_{Ne}$  : est l'énergie potentielle de l'attraction coulombienne entre électrons et noyaux.

$U_{NN}$  : est l'énergie potentielle due à la répulsion entre noyaux.

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes (à un électron). Dans le cas général, vu la complexité du problème à N corps, on doit avoir recours à des méthodes d'approximation[4]

## II.3. Approximations fondamentales

### II.3.1.L'approximation de Born-Oppenheimer

Il a été démontré expérimentalement que le rapport le rapport entre la masse de l'électron et celle du proton est très faible. Ainsi, l'équation de Schrödinger peut se simplifier en découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux. Cette approximation appelé adiabatique, ou de Born-Oppenheimer, est fondé sur le fait que le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons. Donc à l'échelle de temps du mouvement des électrons, les noyaux paraissent fixes. Dans ce cas, l'Hamiltonien d'écrit dans l'équation peut donc se réduire a un Hamiltonien électronique

$$\psi[\vec{R}_i, \vec{r}_i] = \psi_e[\vec{r}_i, \vec{R}_i] \psi_n[\vec{R}_i] \quad (\text{II.3})$$

On s'intéresse à la fonction d'onde électronique  $\psi_e[\vec{r}_i, \vec{R}_i]$  qui doit satisfaire l'équation :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.4})$$

Où  $H_e$  est l'Hamiltonien électronique donné par :

$$H_e = T_e + U_{ee} + U_{Ne} \quad (\text{II.5})$$

Cette approximation adiabatique réduit le problème à plusieurs corps, mais le problème électronique demeure impossible à résoudre exactement, même par voie numérique. Face à cette

difficulté, de plus amples développements sont requis : la théorie de Hartree-Fock et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory : DFT)[5]

### II.3.2.L'approximation de Hartree

En l'absence du terme d'interaction électron électron, le Hamiltonien se réécrit comme une somme de terme mono électronique. L'approche développée par Hartree (En 1928) consiste à modéliser l'interaction de Colomb par un potentiel effective  $V_{Hartree}$  agissant sur chaque électron et traduisant l'effet moyen de l'ensemble des autres électrons[6], défini par :

$$V_{Hartree} = \sum \int dr' \psi_j(\vec{r}) \psi_j^* \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \quad (\text{II.6})$$

Et à écrire la fonction d'onde comme le produit des fonctions d'ondes à une particule, Orthogonales entre elles :

$$\psi(\vec{r}) = \prod_i^{Nee} \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.7})$$

### II.3.3.L'approximation de Hartree\_Fock

En 1930, Fock a montré que la fonction d'onde de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Le défaut est corrigé en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange. La fonction d'onde est alors remplacée par un déterminant de Slater formé par les fonctions d'onde mono électroniques qui est antisymétrique par rapport à l'échange[6, 7]

$$\psi[\{\vec{r}_j\}] = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \dots & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{pmatrix} \quad (\text{II.8})$$

Où  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est le facteur de normalisation.

On obtient ainsi les équations de Hartree-Fock :

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} + V_{en} + V_H + V_F \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.9})$$

Avec :

$$V_H = \sum \int dr' \left| \psi_j(\vec{r}') \right|^2 \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \quad (\text{II.10})$$

$$V_F = - \left[ \sum \int dr' \psi_j(\vec{r}') \psi_j(\vec{r})^* \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \right] \quad (\text{II.11})$$

Le système se résout de manière auto cohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde. Cette approximation de Hartree-Fock conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire. Mais le traitement des systèmes étendus comme les solides restes difficiles. Dans le cas d'un métal, la méthode de Hartree-Fock conduit à des résultats en contradiction avec l'expérience ; on trouve que la densité d'états d'un métal est nulle à la surface de Fermi, ce qui est en totale contradiction avec l'expérience. Ce constat met en évidence un phénomène physique important négligé dans la théorie de Hartree-Fock les corrélations électroniques.

### II.3.4.Approximation de Thomas-Fermi

Peu après l'article original de Schrödinger, Thomas et Fermi ont proposé une méthode alternative de résolution de l'équation de Schrödinger basée sur la seule densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . La méthode de Thomas-Fermi fait l'hypothèse que les mouvements des électrons sont décorrélés et que l'énergie cinétique peut être décrite par une approximation locale basée sur les résultats pour les électrons libres[8, 9]

$$E_{TF}[\rho, V] = \left( \frac{5}{3} 3\pi^2 \right)^{\frac{2}{3}} \int dr \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) + \int dr \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) + \int dr dr' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{II.12})$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction, de densité  $\rho(\vec{r})$ . Le second terme décrit l'énergie [10] d'une densité électronique  $\rho(\vec{r})$  dans un

potentiel électrostatique externe  $V(\vec{r})$ . Le troisième terme est l'énergie de répulsion coulombienne d'une distribution  $\rho(\vec{r})$ .

## II.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de densité est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. L'approche de la DFT exprime les propriétés de l'état fondamental en termes de densité électronique. La méthode évite ainsi d'avoir à calculer la fonction d'onde de l'état fondamental. La simplicité de la DFT provient du fait que, contrairement aux méthodes Hartree-Fock, qui utilise une fonction d'onde multiélectronique dépendant de  $3N$  variables, la densité quant à elle, n'est fonction que de trois variables seulement. Cette approche est basée sur deux théorèmes fondamentaux dus à Hohenberg et Kohn ; dont l'origine physique remonte aux travaux de Thomas et Fermi.

### II.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964)

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn

#### II.4.1.1. Le premier théorème

Les auteurs ont montré que L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité des particules  $\rho(\vec{r})$  pour un potentiel externe  $V_{ext}(r)$  donné.

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, elle détermine alors aussi de manière unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système.

Pour un système donné, l'énergie s'écrira donc comme suit:

$$E[(\rho)] = T[\rho(\vec{r})] + U_{ee}[\rho(\vec{r})] + U_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.13})$$

Ou encore :

$$E[(\rho)] = F_{HF}[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \quad (\text{II.14})$$

Avec :  $F[\rho] = T_e[\rho(\vec{r})] + U_{ee}[\rho(\vec{r})]$  qui est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn contenant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle due à l'interaction répulsive électron-électron.

#### II.4.1.2. Le deuxième théorème (principe variationnel)

Hohenberg et Kohn montrent que l'énergie atteint son minimum pour la densité réelle. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel.

Ce deuxième théorème découle du fait que la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental.

La densité de particules de l'état fondamental vérifie donc :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.15})$$

$\rho_0$  Étant la densité de l'état fondamental[4].

#### II.4.2. Approche de Kohn-Sham

L'équation de Schrödinger est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn-Sham (K.S) qui est en fait une équation de Schrödinger avec un potentiel effectif dans lequel des quasi-particules se déplacent[11]. Le potentiel effectif dans la représentation de Kohn-Sham s'écrit :

$$V(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \quad (\text{II.16})$$

$V_{ext}$  Décrit l'interaction électrons-noyaux et noyaux-noyaux,

$V_{xc}$  Est le potentiel d'échange –corrélation

$V_H$  Est le potentiel de Hartree.

Les équations de Kohn-Sham sont couplées par la densité électronique :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \psi_i(\vec{r}) \psi_i^*(\vec{r}) \quad (\text{II.17})$$

Ce couplage est alors inclus dans la solution obtenue de manière itérative. Pour l'expansion d'orbitales en termes de base de fonctions d'ondes, différentes bases peuvent être utilisées. En fait le choix de la base n'est pas aussi crucial que celui de la fonctionnelle pour l'énergie d'échange corrélacion. Une fois ce choix fixé, les orbitales sont utilisées pour trouver une meilleure densité  $\rho$  au travers du cycle auto-cohérent. Un premier exemple de base est un ensemble d'ondes planes. Son efficacité n'est certes pas la meilleure car il y a un besoin d'un

grand nombre de fonctions planes pour l'expansion. Une base plus efficace serait bien entendu les orbitales de Kohn-Sham elles-mêmes mais elles présentent le grand inconvénient de ne pas être connues au début du calcul. Une alternative est l'utilisation d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et particulièrement les orbitales de Kohn et Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le coût de calcul en maintenant une précision suffisante[12].

Les orbitales de Kohn et Sham sont données par:

$$\Phi(\vec{r}) = \sum C_{i\alpha} \phi\alpha(\vec{r}) \quad (\text{II.18})$$

$\phi\alpha(\vec{r})$  Sont les fonctions de base.

$C_{i\alpha}$  Sont les coefficients de l'expansion.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $C_{i\alpha}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II.19})$$

H : représente la matrice Hamiltonien

S : la matrice de recouvrement.

### II.4.3. La procédure de calcul la théorie de la fonctionnelle de la densité

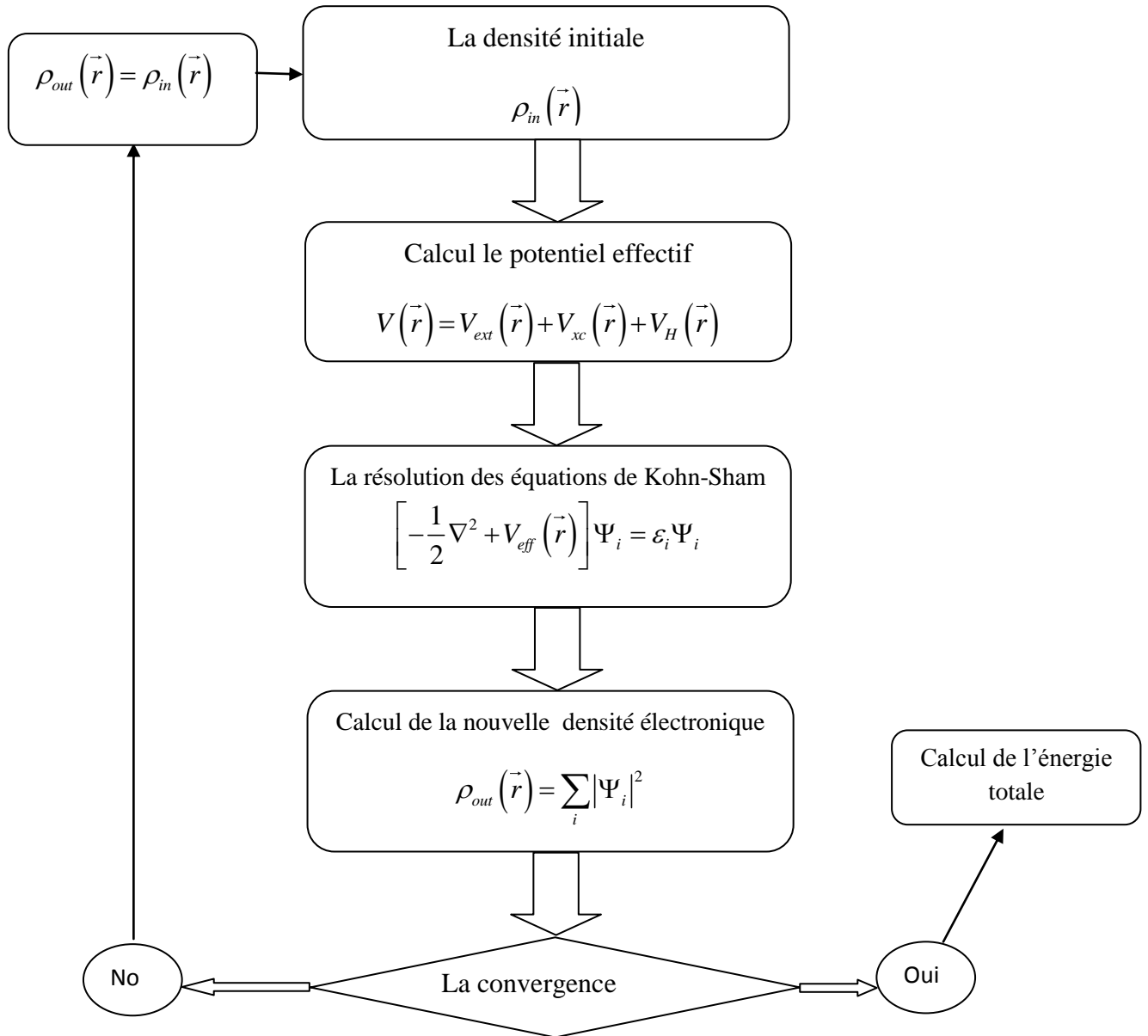
La résolution des équations de Kohn et Sham sont résolues d'une manière itérative en utilisant un cycle auto cohérent qui est illustré dans la **figure (II-1)**. En introduisant une densité de départ, l'équation séculaire  $(H - \varepsilon_i S) C_i = 0$  est diagonalisée en assurant que les orbitales sont ortho normales. Une nouvelle densité est calculée en utilisant l'équation (I.18), si l'on n'obtient pas la convergence des calculs cette densité est mélangée avec la densité d'entrée de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II.20})$$

Avec :

$$0 < \alpha < 1$$

$i$  représente la  $i$ ème itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. La procédure est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.



**Figure (II-1)** : Le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de KS et DFT

## II.5. Les approximations utilisées en DFT

Il existe trois types d'approximations dans les calculs de la DFT. Le premier type d'approximation est conceptuel et concerne l'interprétation de deux grandeurs que sont les énergies et les orbitales obtenues par résolution de l'équation de Kohn-Sham. Le deuxième type est numérique et concerne les méthodes de résolution de l'équation Kohn-Sham. Cette approche nécessite un choix de la base des fonctions d'ondes. Le troisième type concerne la construction

de l'expression de la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}(\rho)$ , inconnue qui contient tous les aspects d'un problème à N corps[13].

### II.5.1.Approximation de la Densité Locale (LDA)

En 1965, Kohn -Sham [9] proposaient l'approximation de la densité locale (LDA), elle est basée sur le fait que, la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. En d'autre terme, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(\vec{r})$ . L'énergie d'échange et de corrélation s'exprime comme suit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), \rho(\vec{r})) . dr \quad (II.21)$$

Avec  $\varepsilon_{xc}$  est la densité d'énergie d'échange et de corrélation par électron, pour un gaz d'électrons homogène. Ceci est connu par l'approximation de la densité locale (LDA). La densité d'énergie  $\varepsilon_{xc}$  est généralement calculée par la méthode de Monte Carlo quantique[6]. Les approximations de ce potentiel d'échange-corrélation sont cependant nettement meilleures si on fait usage des densités de spin, ce qui est la manière la plus aisée de tenir compte des règles de Hund. On obtient alors l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA, *Local Spin Density Approximation*) et la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})) . \rho(\vec{r}) . dr \quad (II.22)$$

Où  $\rho \uparrow$  et  $\rho \downarrow$  désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin haut ( $\uparrow$ ) et bas ( $\downarrow$ ). La plupart des paramétrisations de ces fonctionnelles LSDA ont été obtenues en calculant exactement l'énergie d'un gaz d'électrons infini pour différentes densités électroniques données. Les formes analytiques de  $E_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow]$  ne font pas appel à des paramètres externes empiriques dans la procédure de paramétrisation.

### II.5.2.Approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA.

Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  mais aussi de son gradient  $\nabla\rho(\vec{r})$  pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Elle s'écrit comme suit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) \cdot d\vec{r} \quad (\text{II.23})$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation, parmi elles celle de Perdew et ses collaborateurs[11]

### II.5.3. Les fonctionnelles méta-GGA

Dans le but d'améliorer encore les performances des GGA, les fonctionnelles d'échange corrélation méta-GGA (mGGA) prennent en compte la densité d'énergie cinétique des orbitales Kohn-Sham :

$$\tau = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} |\nabla\psi_i|^2 \quad (\text{II.24})$$

En plus de la dépendance sur le gradient de la densité déjà inclus dans les GGA.

Le terme d'échange  $E_X^{mGGA}$  peut s'écrire :

$$E_X^{mGGA} = \frac{-3}{4} \left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \int f(\rho, \nabla\rho, \tau) \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.25})$$

La dépendance du terme d'échange au laplacien de la densité améliore beaucoup la précision de ces fonctionnelles. Cependant, la dépendance sur la densité d'énergie cinétique pose des problèmes d'implémentation de ces fonctionnelles dans un schéma auto-cohérent pour le potentiel d'échange-corrélation, rendant la procédure SCF plus consommatrice de temps. D'autre part, la précision chimique n'a pas été encore atteinte et la principale partie à améliorer est l'échange. La question est donc : pourquoi utiliser une fonctionnelle d'échange approchée alors que nous savons calculer l'échange de manière exacte. [14]

## II.5.4. Fonctionnelles hybrides

D'une manière générale, les approximations G.G.A. de la fonctionnelles d'échange corrélation les plus courantes semblent donner des résultats satisfaisants pour tout type de liaisons (covalente, ionique, métallique). Néanmoins, la L.D.A. et les G.G.A. ne tiennent compte que des corrélations à courte portée. Afin de palier à ceci, il est nécessaire de reformuler la séparation de l'échange-corrélation en incluant les effets de corrélation à longue portée dans le terme d'échange. Une telle opération pourrait être réalisée en utilisant plusieurs déterminants de Slater pour décrire la fonction d'onde totale  $Y$ . Ceci demanderait un temps de calcul beaucoup plus important (voire prohibitif). Axel Becke calcule l'échange exact en incluant seulement une partie dans l'énergie d'échange corrélation. Son expression est mise sous la forme suivante :

$$E_{xc} = E_{XC}^{LSDA} + a_0 (E_X^{EXACT} - E_X^{LSDA}) + a_x \Delta E_X^{BLYP} + a_c \Delta E_C^{PW91} \quad (\text{II.26})$$

Où  $E_X^{EXACT}$  est l'énergie d'échange exacte calculée à partir de la méthode de Hartree- Fock, les coefficients  $a_0$ ,  $a_x$  et  $a_c$  s'obtiennent de façon empirique par ajustement sur des données expérimentales[13].

## II.6. Les pseudo-potentiels

Le problème de la résolution du système d'équations de Kohn-Sham, devient de plus en plus onéreux en termes de temps de calcul, au fur et à mesure que le système à traiter contient un grand nombre d'électrons, comme par exemple, pour les métaux de transition qui se caractérisent par une localisation des orbitales d

On sait que seuls les électrons de valence participent à la formation des liaisons. Les électrons de cœur, dans les couches les plus proches du noyau, sont peu affectés par les potentiels créés par les noyaux environnants. C'est en utilisant cette observation que l'approximation des cœurs gelés a été proposée. Cette approximation consiste à regrouper les électrons de cœur avec leur noyau en un ion de cœur dont les états électroniques resteront inchangés, quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé. Ainsi, l'énergie totale du système peut être calculée en résolvant les équations de Kohn-Sham pour les seuls électrons de valence. Cette approximation de cœur gelé est à la base des pseudo-potentiels.[15]

## **II.7. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté les principes généraux de la théorie de la Fonctionnelle de la densité. D'autre part, nous avons mis en évidence les simplifications requises pour pouvoir appliqué cette théorie. Nous avons commencé par l'approximation de Born Oppenheimer, Hartree et Hartree\_Fock pour résoudre l'équation de Schrödinger. Et par la suite nous avons présenté les points fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité et les équations de Kohn\_Shaw. Cette théorie est précise mais pour la rendre utilisable, une approximation doit être introduire pour le terme d'échange corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) qui améliore la description du système étudié dans certains cas.

## Référence :

1. AMMI, D., *Modélisation des propriétés structurales, électroniques et optiques des polymères conjugués PPP et PPV*, in *PHYSIQUE DES MATÉRIAUX*2013, UNIVERSITÉ MOULOU MAMMERI DE TIZI-OUZOU.
2. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical review, 1965. **140**(4A): p. A1133.
3. Parr, R. and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Univ. Press, New York, 1989.
4. Hakim, M.Y.e.A., *Etude des propriétés physico-chimiques des nano systèmes Lin et NaLin : Etude à travers la DFT*, in *Chimie*2015, Université A. MIRA - Béjaïa.
5. Farida, K., *Etude DFT Relativiste de la Structure Electronique et de la Réactivité des Complexes Organométalliques d'Actinides*, in *Physique*, UNIVERSITE MOULOU MAMMERI DE TIZI-OUZOU.
6. Mourad, S., *Semi-conducteurs polaires : Etude des propriétés structurales, vibrationnelles et thermodynamiques*, in *Physique*2013, Université 8 Mai 1945, Guelma.
7. Fock, V., *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*. Zeitschrift für Physik, 1930. **61**(1-2): p. 126-148.
8. Thomas, L.H. *The calculation of atomic fields*. in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1927. Cambridge University Press.
9. Fermi, E., *E. Fermi*, *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6, 602 (1927). *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 1927. **6**: p. 602.
10. Born, M. and R. Oppenheimer, *Zur quantentheorie der molekeln*. *Annalen der Physik*, 1927. **389**(20): p. 457-484.
11. Hakim, M.Y.e.A., *Etude des propriétés physico-chimiques des nano systèmes Lin et NaLin : Etude à travers la DFT*, in *Chimie*2016, A. MIRA - Béjaïa.
12. Vanderbilt, D., *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. *Physical Review B*, 1990. **41**(11): p. 7892.
13. SARI, A., *Etude ab-initio des propriétés Structurales, Electroniques et Elastiques d'Alliages intermétalliques : Matériaux Prometteurs pour le Stockage de l'Hydrogène.*, in *Physique*2015, UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD DE TLEMCEN.
14. Orio., M., *Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre.*, 2007, Joseph-Fourier - Grenoble I,.
15. Farida, S., *Etude ab initio de la coadsorption de Li et H sur des surfaces et des agrégats de platine*, in *PHYSIQUE*, MODULO MAMMERI DE TIZI-OUZOU.

## **Chapitre III**

### **Résultats et discussion**

### **III.1. Introduction :**

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats qu'on a obtenu, mené d'une discussion sur les propriétés structurales, électroniques, élastiques ainsi que les propriétés optiques des composées binaires SrX (X=Se, Te) dans les deux phases ; NaCl noté B1 et CsCl noté B2.

### **III.2. Détails de calcul :**

Nos calculs ont été effectués en utilisant la méthode de pseudo-potential et des ondes planes (PP\_PW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1] et l'approximation du gradient généralisé (GGA) implémentée dans le code CASTEP [2]. Le terme de l'énergie d'échange et de corrélation est décrit par la paramétrisation de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [3], avec un pseudo-potential ultra doux de Vanderbilt[4]. Le choix du pseudo-potential permet d'avoir les configurations de valence des atomes Sr, Se et Te suivantes : Sr  $4s^2 4p^6 5s^2$ , Se  $4s^2 4p^4$  et Te  $5s^2 5p^4$ .

Les calculs d'auto-cohérence sont considérés comme convergés lorsque l'énergie totale du système est stable. Ainsi, nous avons choisi les critères de stabilité suivantes : Une différence d'énergie totale inférieure à  $10^{-6}$  eV /atome, une force ionique d'Hellmann-Feynman maximale de 0,01 eV / Å et un déplacement maximal de  $5 \cdot 10^{-4}$  (Å).

### **III.3. Test de convergence des paramètres Ecut et NK-point :**

Avant de lancer des calculs ab-initio, nous devons faire une étude de convergence de certains paramètres tels que : l'énergie de coupure *Ecut* « Cutoff » et le nombre de points dans la première zone de Brillouin (nkpt). Ces tests de convergence sont importants dans la mesure où ils nous permettent de gagner un temps considérable de calcul en respectant les performances de l'outil informatique utilisé dans cette tâche.

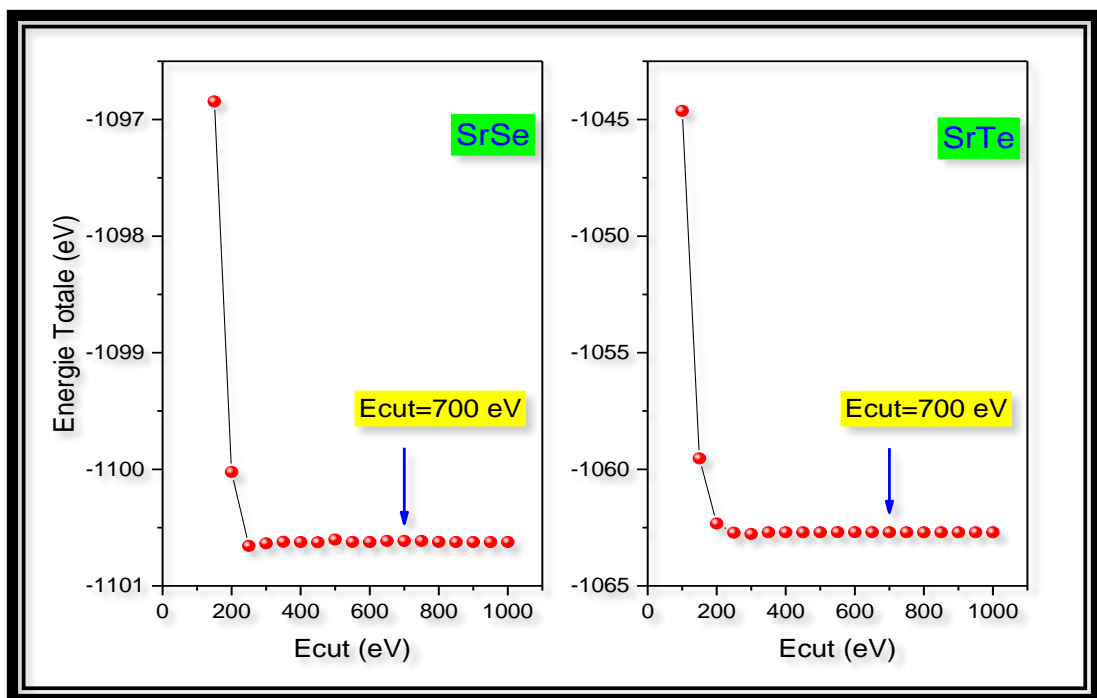
Dans la pratique, pour mener à bien les calculs, il faut toujours tester la convergence des résultats par rapport à l'énergie de coupure Ecut et par rapport à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin, appelée K-points. Pour obtenir les bonnes valeurs de l'énergie Ecut et le nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision, on varie l'énergie (Ecut) en fixant les K-points. Une fois obtenue la valeur de Ecut demandée on fixe cette valeur et nous faisons varier les K-points en fonction de l'énergie totale.

Dans le cas de l'énergie  $E_{cut}$ , nous avons tracé la fonction de l'énergie totale pour une énergie  $E_{cut}$  allant de 150 à 1000 eV. Selon les résultats présentés dans la [figure III-1](#), nous avons choisi une énergie cinétique de coupure  $E_{cut}$  égale 700 eV pour déterminer la limite maximale de la base d'ondes planes utilisée dans les calculs.

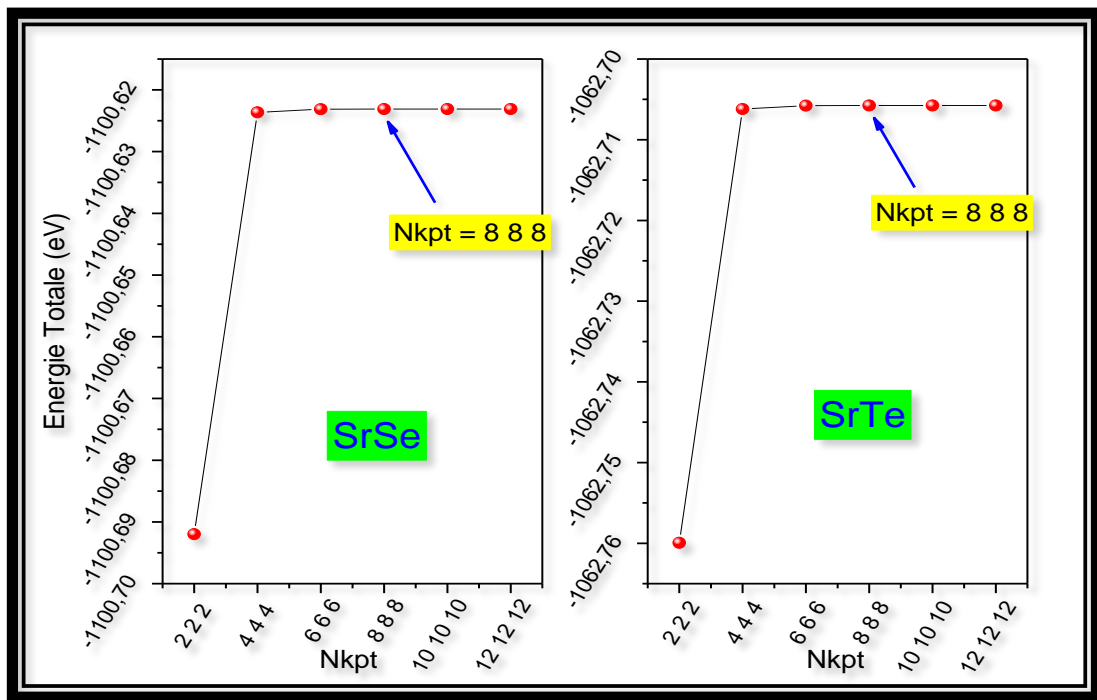
Après avoir fixé la valeur d' $E_{cut}$ , Nous procédons à l'échantillonnage de la zone de Brillouin ZB. Nous suivons la même procédure de convergence que celle précédente pour déterminer le nombre de points K dans la première zone de Brillouin :

Les valeurs du nombre de points K ( $N_{kpt}$ ) sont variées de  $(2 \times 2 \times 2)$  à  $(12 \times 12 \times 12)$ . Pour chacune de ces valeurs, nous calculons, ainsi l'énergie totale et nous traçons la courbe de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre des points K. Nous avons trouvé une convergence raisonnable pour une nombre de points k de  $(8 \times 8 \times 8)$  comme illustré dans la [figure III-2](#).

Les deux valeurs de  $E_{cut} = 700 \text{ eV}$  et  $N_{kpts} = 8 \times 8 \times 8$  sont conservées dans tout le reste des calculs.



**Figure III-1:** La convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure



**Figure III-2:** La convergence de l'énergie totale en fonction des nombres de points K

### III.4. Propriétés physiques du SrX (X=Se, Te) dans la phase B1 à l'ambiante:

#### III.4.1. Propriétés structurales :

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales (paramètres de maille, volume, positions atomiques et la densité) des matériaux à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques, optiques...).

Comme un point de départ, nous avons choisis les paramètres de maille des deux composés étudiés dans les deux phases B1 et B2 à partir des résultats expérimentaux données dans les références[5, 6].

Pour calculer les paramètres de maille de la structure étudiée à l'équilibre, nous avons procédé à la variation de ces paramètres en fonction de l'énergie totale du système. Les paramètres structuraux ont été déterminés en utilisant la technique de minimisation de Broyden- Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [7]. Les calculs d'autos cohérences sont considérés comme convergés lorsque l'énergie totale du système est stable.

Les résultats de calcul des paramètres de maille  $a$ , le volume  $V$  à pression zéro sont regroupés dans le **Tableau III-1** avec les résultats de mesures expérimental disponibles dans la littérature. Nos résultats montrent une déviation des résultats de l'expérience par une valeur du paramètre  $a$  inférieur à 0.32%, une erreur sur le volume inférieur à 1.19% pour le composé SrSe. Concernant

les résultats du composé SrTe, le maximum d'erreur est de l'ordre de 0.75% et 2.68% pour le paramètre a et le volume V, respectivement. Selon les critères rapportés sur les résultats de la DFT données par Rappoport [8], nos résultats montrent un bon accord avec celles donnés par l'expérience. Ce qui donne confiance aux résultats de calculs qui viennent par suite.

**Tableau III-1** : Les valeurs des paramètres de maille optimisés et les distance inter atomiques (d) pour le SrSe et SrTe à pression 0 GPa dans la phase B1. Cal. (Résultats de calcul). Exp. (expérience).

	<u>SrSe</u>			<u>SrTe</u>		
	a (Å)	V(Å <sup>3</sup> )	d(Å)	a (Å)	V(Å <sup>3</sup> )	d(Å)
<b>Cal</b>	6,254	244,70	3.127	6,719	303,33	3.360
Exp <sup>(3)</sup>	6.23	241.80	3.118	6.66	295.41	3.330
<b>Autres</b>	6.29 <sup>(1)</sup>	248.85 <sup>(1)</sup>	3.870 <sup>(2)</sup>	6.71 <sup>(1)</sup>	302.11 <sup>(1)</sup>	3.114 <sup>(2)</sup>
<b>l'erreur %</b>	0.32	1.19	0.2	0.75	2.68	0.9

(1)Ref :[6]

(2)Ref :[9]

(3)Ref :[5, 9]

### III.4.2. Propriétés électroniques :

L'étude des propriétés électroniques permettent ; d'analyser et de comprendre la nature de l'énergie de liaison, de déterminer l'énergie de gap, de savoir la distribution des charges...etc. Pour investir les propriétés électroniques des composés étudiés nous avons calculés leurs structures de bandes et leurs densités d'état en utilisant les paramètres de maille des structures optimisées.

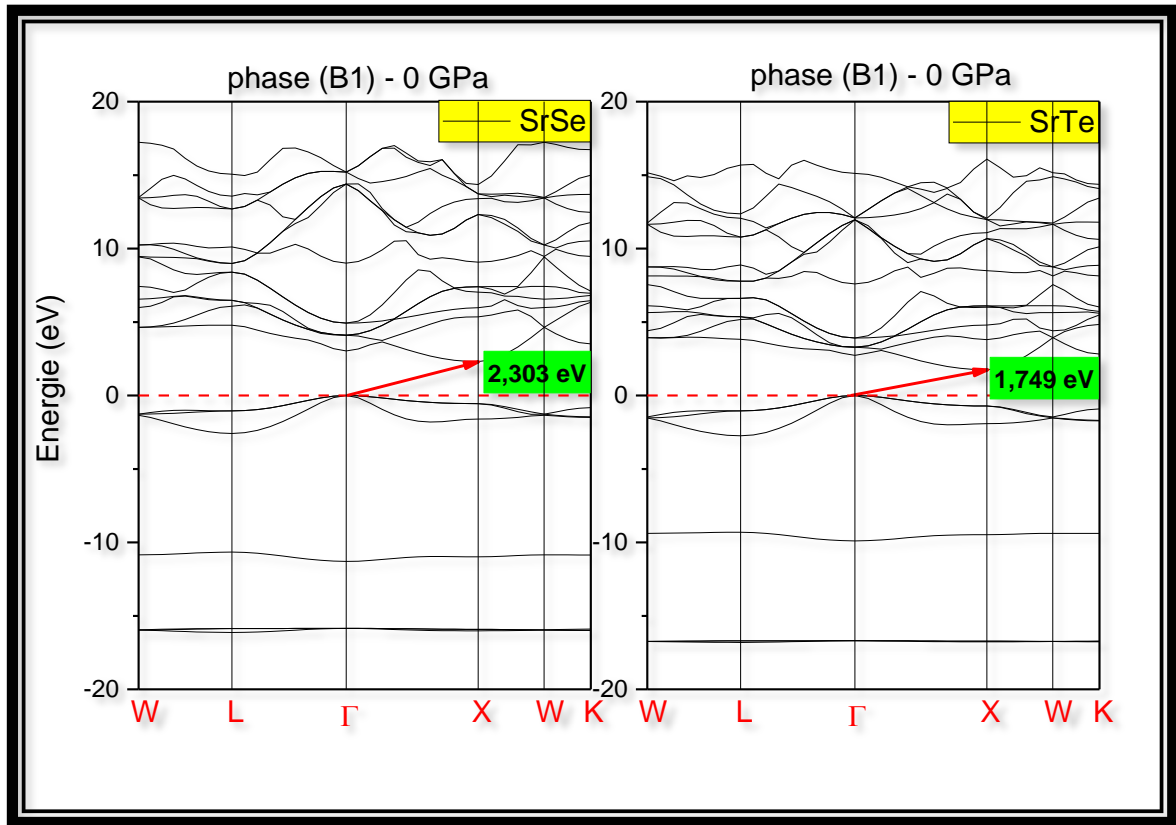
#### ✓ La structure de bandes :

Dans un solide, les électrons ne peuvent occuper que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles séparés par d'autres intervalles interdites. La modélisation de cette propriété physique mène à ce qu'on appelle les bandes d'énergies ou les structures de bandes. Ainsi, dans la théorie des bandes, les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde K. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Nous avons étudié la structure de bandes des deux composés binaire SrSe et SrTe dans le phases B1 (NaCl) en utilisant l'approximation GGA, avec les paramètres de maille optimisée obtenus dans les propriétés structurales.

Le gap d'énergie c'est la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. D'après la **figure III-3** illustrant les structures de bandes des composés

étudiés, nous remarquons que le maximum de la bande de valence est situé au point  $\Gamma$ , et le minimum de la bande de conduction se trouve au point de haute symétrie X pour les deux matériaux, on constate donc que les deux composés sont des semi-conducteurs à gap d'énergie indirect de type ( $\Gamma$ -X).



**Figure III-3** : La structure des bandes du composé SrSe et SrTe.

Le **Tableau III-2** contient les différentes valeurs du gap pour les deux structures, obtenus par la GGA avec d'autres données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature. Il est bien connu que la GGA sous-estime les gaps énergétiques par rapport à ceux obtenu par la mesure d'environ 30 % [10]. Dans le cas des deux composés étudiés, les valeurs obtenues par nos calculs sont inférieures de celles données par l'expérience d'environ 39.5% et 39.6% pour les deux matériaux SrSe et SrTe, respectivement. En comparant nos résultats avec les résultats théoriques donnés dans le **Tableau III-2**, on constate une amélioration de la valeur du gap par rapport à l'expérience concernant la structure SrSe.

**Tableau III-2**: Les gaps énergétiques direct ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) et indirect ( $\Gamma$ -X) en eV de SrSe et SrTe dans la phase B1 à pression 0 GPa, comparés avec d'autres calculs.

	<u>gap direct</u> <u>(<math>\Gamma</math>-<math>\Gamma</math>)</u>			<u>gap ndirect</u> <u>(<math>\Gamma</math>-X)</u>		
	Cal	Exp	Autres	Cal	Exp	Autres
<b>SrSe</b>	3.034	4.52 <sup>(1)</sup>	2.86 <sup>(2)</sup>	2.303	3.81 <sup>(1)</sup>	2.13 <sup>(2)</sup>
<b>SrTe</b>	2.73	-	2.93 <sup>(2)</sup>	1.749	2.9 <sup>(2)</sup>	1.64 <sup>(2)</sup>

(1)Ref :[11] ; (2)Ref :[12]

✓ **Densité d'états (DOS) :**

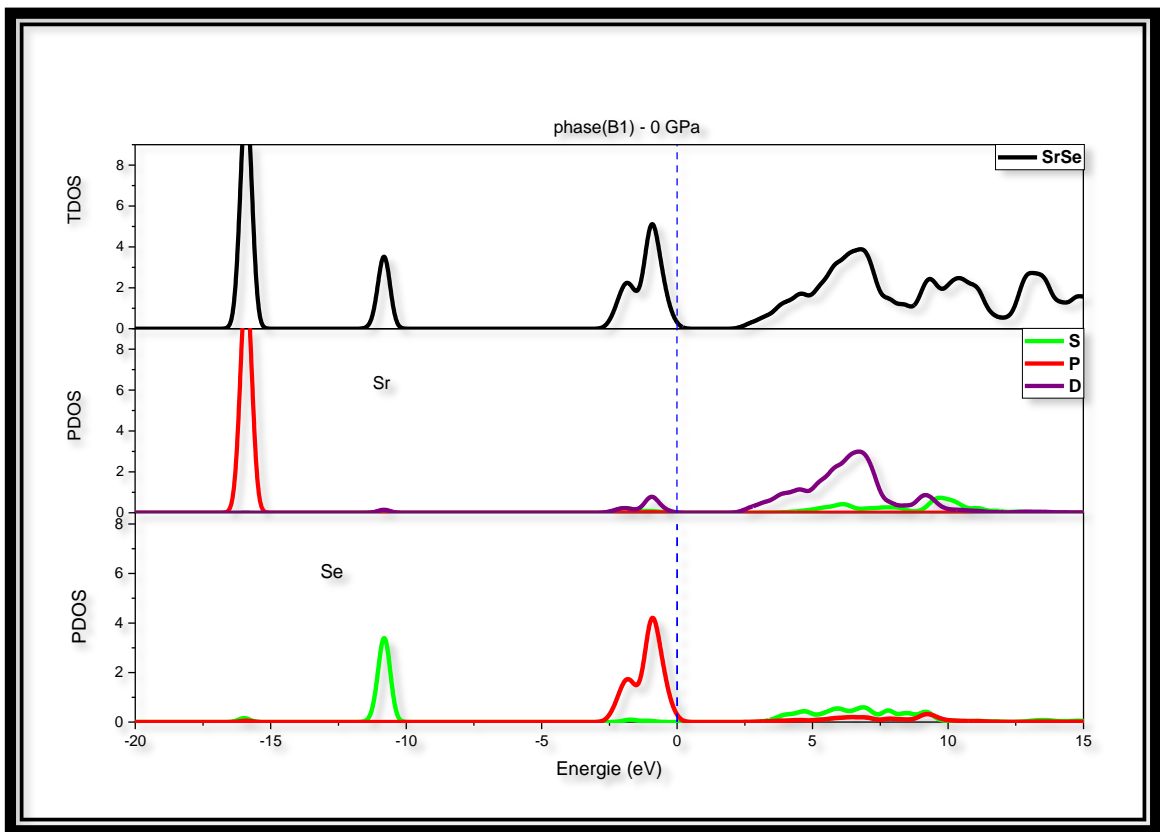
Dans la théorie de bandes, les courbes de la densités d'états électroniques (DOS Densité Of States) quantifient le nombre d'états électroniques, généralement noté  $N(E)$ , que possède une énergie donnée dans le composé. Pratiquement, on définit le densité d'états  $N(E)$  tel que la valeur  $N(E) dE$  représente le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre  $E$  et  $E+dE$  par unité de volume du solide, ou par maille élémentaires.

Pour la représentation des DOS, l'origine des énergies est généralement fixée au niveau de Fermi. Les courbes de la densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour les deux composés SrSe et SrTe sont illustrées sur les **Figures (III-4 et III-5)**.

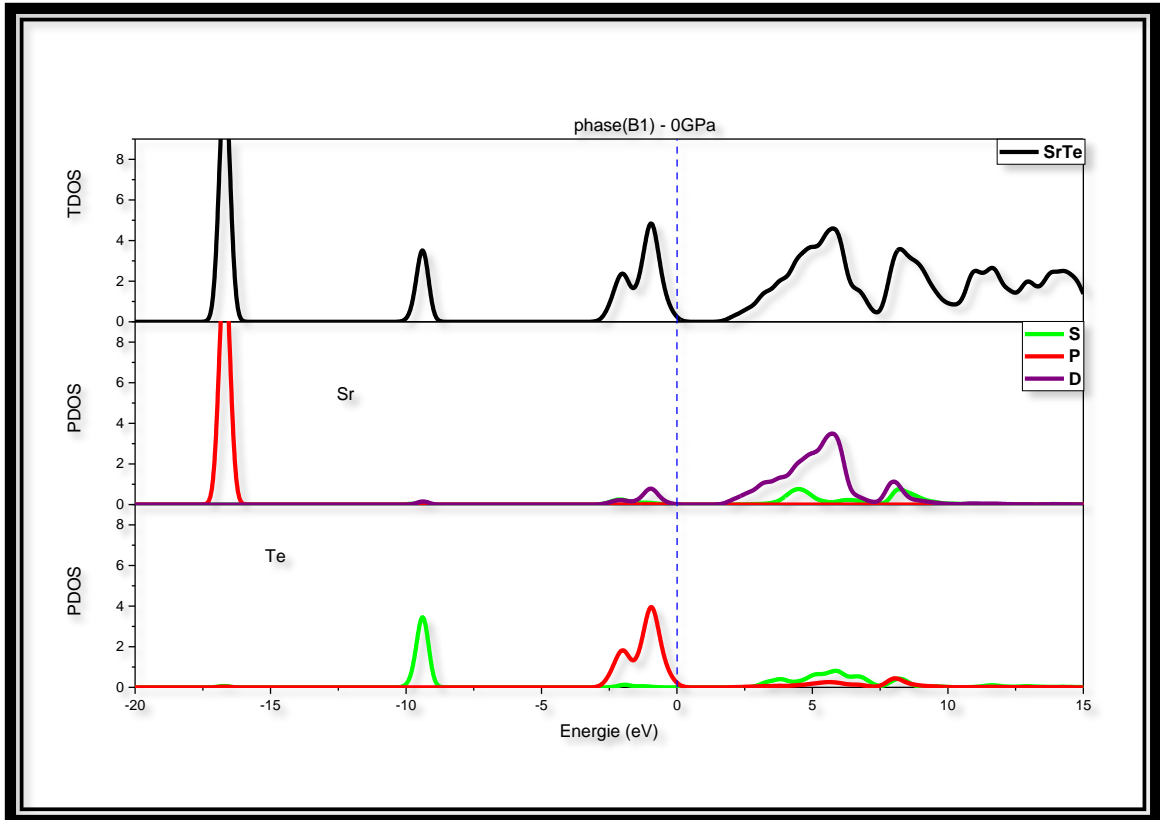
Les deux courbes donnant le TDOS et le PDOS des deus matériaux SrSe et SrTe sont similaires avec quelques différences dans les détails. Selon les **figures III-4 et III-5**, on peut constater que les courbes de la densité d'état totale TDOS peuvent être divisé en quatre régions distinctes par rapport à l'énergie pour les deux composés.

- ❖ La première région est située entre -20 eV et - 15 eV. Cette région est due à la contribution des états p des atomes Sr pour les deux matériaux.
- ❖ La deuxième région est située entre -8 eV et -12 eV. Cette région est dominée par les orbitales S des atomes Se (Te) pour le composé SrSe (SrTe).
- ❖ La troisième région entre -3.5 eV et 0.00 eV. Cette région est due essentiellement à une aux orbitales p de l'atome Se (Te) pour le SrSe (SrTe), avec une très faible contribution des orbitales d de l'atome Sr pour les deux matériaux.
- ❖ La quatrième région entre 0.00 eV et 15.00 eV. Cette région dérive principalement des orbitales d de l'atome Sr pour les deux composés avec une faible contribution de l'orbitale s de l'atome de Sr.

On note que le gap d'énergie des deux composés est situé entre un maximum d'énergie de la bande de valence formé des états p-Se pour le composé SrSe et des états p-Te pour le composé SrTe et un minimum d'énergie qui vient essentiellement des états d de l'atome Sr pour les deux matériaux.



**Figure III-4 :** La densité d'états totale et partielle du composé SrSe dans la phase NaCl (B1) à 0 GPa.



**Figure III-5 :** La densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé SrTe dans la phase B1 à 0 GPa.

✓ **Population de Mulliken et densité de charge**

Afin d'avoir une idée précise sur la nature des liaisons chimiques des composés SrX (X=Se, Te), nous avons calculé la charge transférée entre les cations et les anions de chacun de ces deux composés en se basant sur l'analyse de la population de Mulliken. Les résultats de ce type de calcul ; charges partielles des orbitales, charge totale pour chaque atome et la charge transférée entre les constituants de ces deux composés, sont rassemblés dans le **Tableau III-3**

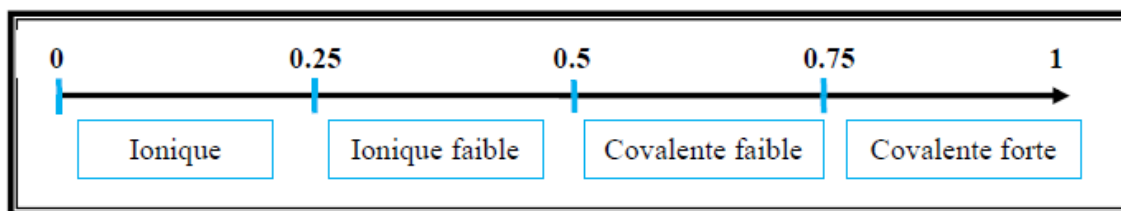
**Tableau III-3:** La charge effective  $Q_{eff}$  issue de l'analyse de population de Mulliken, l'état de valence formelle  $Q$  et la valence ionique effective  $\Delta Q$ .

		$Q_{eff}$	$Q$	$\Delta Q$
<b>SrSe</b>	<b>Sr</b>	<b>0.91</b>	<b>+2</b>	<b>1.09</b>
	<b>Se</b>	<b>-0.91</b>	<b>-2</b>	<b>-1.09</b>
<b>SrTe</b>	<b>Sr</b>	<b>0.84</b>	<b>+2</b>	<b>1.16</b>
	<b>Te</b>	<b>-0.84</b>	<b>-2</b>	<b>-1.16</b>

Le tableau montre que chaque atome X (Se, Te) reçoit la charge totale transférée par l'atome (Sr). Les deux matériaux considéré possèdent l'état de valence formelle ( $Sr^{+2}Se^{-2}$ ) et ( $Sr^{+2}Te^{-2}$ ), mais les résultats de calcul suggèrent les états de valence effectif ( $Sr^{+0.91}Se^{-0.91}$ ) et ( $Sr^{+0.84}Te^{-0.84}$ ). Par conséquent, les liaisons des composés SrX (X=Se, Te) ne sont pas purement ioniques; le caractère ionique peut être estimé à partir de la valence ionique effective  $\Delta Q$ , qui est définie comme la différence entre la charge ionique formelle et la charge de Mulliken.

un autre approche pour analyser la nature de la liaison utilise la population de Mulliken (PM). Ainsi, une valeur de zéro de PM indique une liaison purement ionique, tandis que les valeurs supérieures à zéro indiquent des niveaux croissants de covalence. un détaille quantitatif sur la nature de la liaison et la PM est illustré dans la **figure III-6**.

En effet, à partir des valeurs obtenues pour la PM pour les deux composés listées dans le **Tableau III-4** et la classification donnée dans la **figure III-6**, la liaison entre proches voisins du composé SrSe est d'une nature ionique faible, et celle du composé SrTe possède une nature covalente faible.

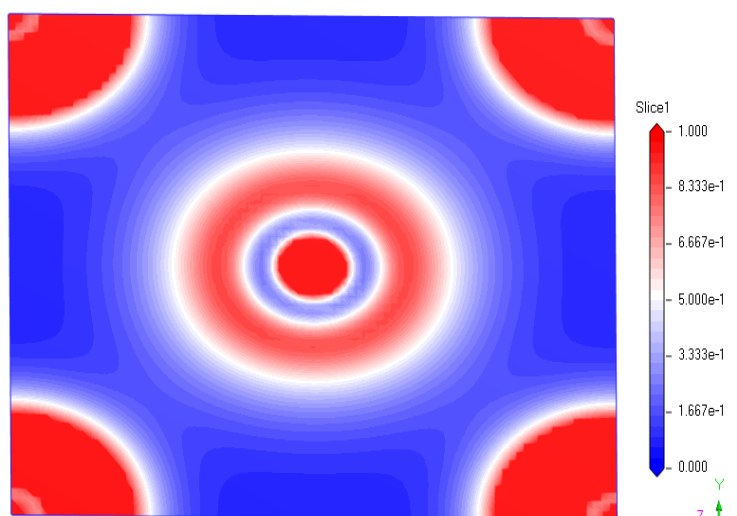


**Figure III-6 :** Classification des liaisons selon leur population électronique.

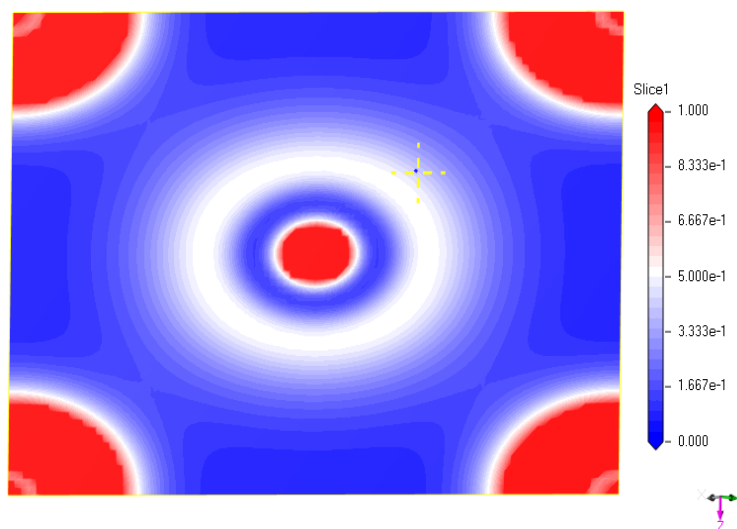
**Tableau III-4:** Population de Mulliken des liaisons atomique des deux composés SrSe et srTe.

	Liaison	Population	Longueur (Å)
SrSe	Sr---Se	0.38	3.13
SrTe	Sr---Te	0.68	3.36

pour illustrer la nature de la liaison entre proches voisins d'une manière qualitative, nous avons tracé la densité de charge à deux dimension projeté sur un plan bien choisis. Le résultat est représenté sur les deux figures III-7 et III-8. Selon l'illustrations 3.7, les deux atomes Sr et Se sont entouré d'une densité de charge presque sphérique. Dans la région commune entre les de deux atomes Sr et Se apparue une faible distribution de charge indiquant l'existence d'une liaison covalente très faibles. Le composé SrTe affiche le même comportement (voir Figure III-8) avec une petite différence dans les détails.



**Figure III-7 :** Densité de charge à deux dimensions projetée sur le plan indiqué par les indices de Miller( $hkl=1\ 0\ 1$ ) calculé avec GGA-PBE pour la structure NaCl du composé SrSe.



**Figure III-8 :** Densité de charge à deux dimensions projetée sur le plan indiqué par les indices de Miller ( $hkl=1\ 1\ 0$ ) calculé avec GGA-PBE pour la structure NaCl du composé SrTe.

### III.4.3. Propriétés optiques

L'interaction d'un photon avec un électron se fait comme toute interaction, avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde. Dans le cas d'un semi-conducteur de gap direct, l'énergie de photon correspond à celle de l'énergie de l'électron. Dans cette section les propriétés optiques fondamentales du SrSe, SrTe sont présentées et discutées.

#### ✓ La fonction diélectrique

Le comportement d'un solide vis-à-vis de la lumière est décrit par sa fonction diélectrique. Cette fonction complexe, noté souvent  $\varepsilon(\omega, k)$ , décrit sa réponse optique lorsqu'il est soumis au champ électrique oscillant d'une onde électromagnétique. Cette grandeur physique dépend sensiblement de la structure des bandes d'énergie du matériau considéré. Pratiquement,  $\varepsilon(\omega, k)$  est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de valence et les bandes de conduction induites dans un solide. Elle est constituée d'une partie réelle et d'une autre imaginaire, et elle est donnée par

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.1})$$

En réalité, les deux parties réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique ne sont pas indépendantes l'une de l'autre. En effet, chacune peut être déduite connaissant l'autre en utilisant la relation de Kramers-Kronig[13].

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

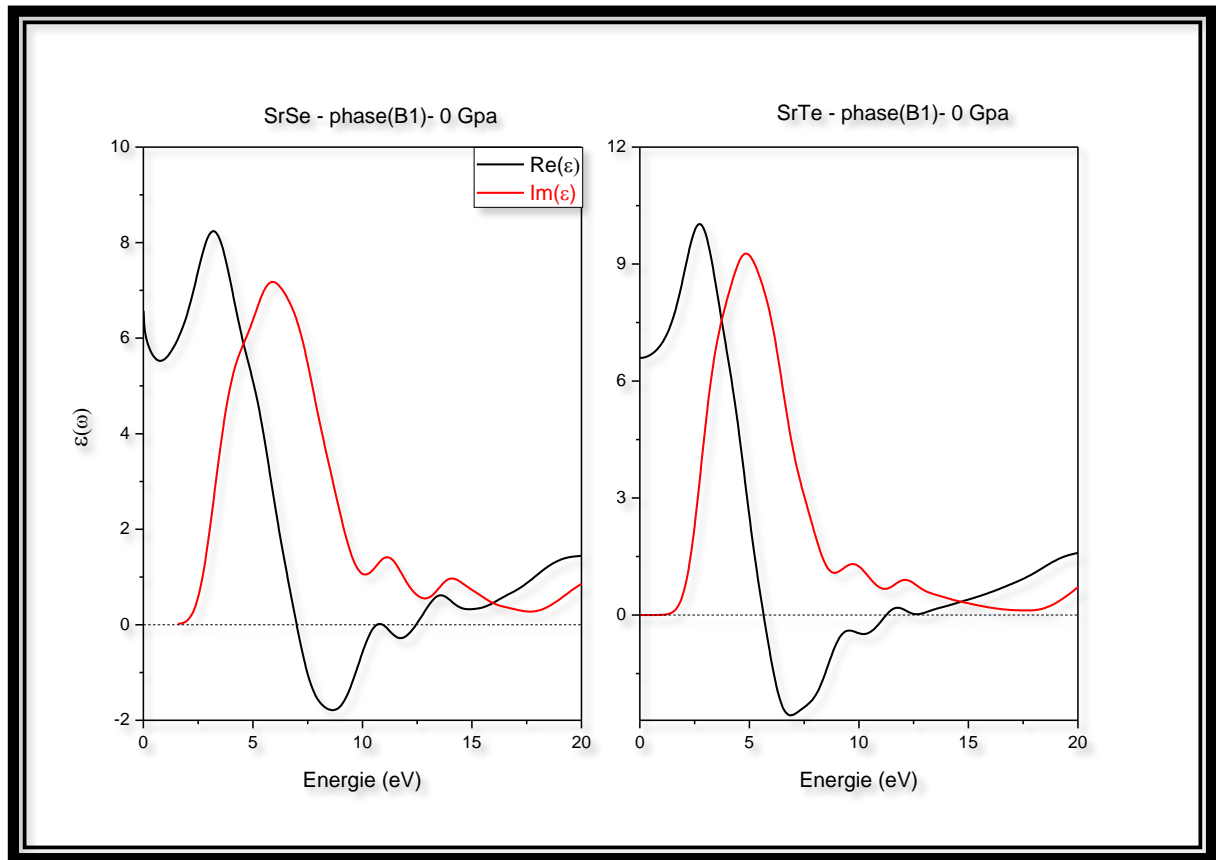
Où  $\omega$  est la fréquence et  $P$  la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

Pratiquement, dans les calculs DFT on détermine la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  et la partie réelle est ensuite dérivée de celle-ci en utilisant la relation de Kramer –Kronig. Ainsi toutes les autres observables optiques seront déterminés. La **figure III-9** illustre les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique des deux composés SrSe et SrTe calculés à pression nulle dans un intervalle d'énergie de 0 à 20 eV.

La constante diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$  obtenue à pression nulle est égale à 6.5 et 6,4 pour les deux composés SrSe et SrTe, respectivement.

L'analyse de la courbe  $\varepsilon_2(\omega)$  montre que l'absorption de la lumière commence à une énergie  $E_{min}$  égale à 2.03 eV et 1.40 eV pour les deux composés SrSe et SrTe, respectivement. Par identification avec la structure de bande, ces d'énergie correspondent aux valeurs des gap

optiques indirects  $\Gamma \rightarrow X$ . Les pics observés dans la courbe de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  sont produits essentiellement de la transition des électrons de la bande de valence vers les états formant les orbitaux de la bande de conduction.



**Figure III-9** : La fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  calculée pour les deux composés SrTe dans la phase B1 à 0 GPa.

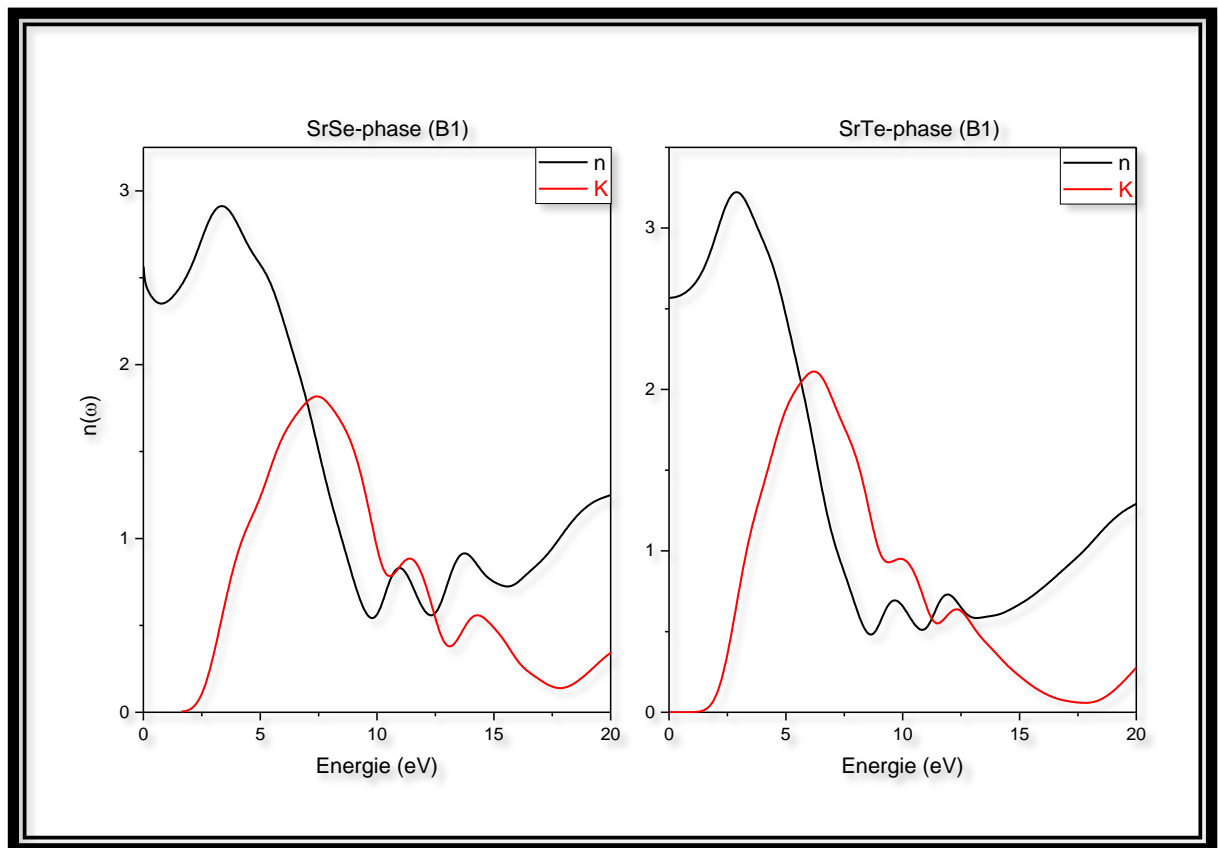
✓ **L'indice de réfraction :**

L'indice de réfraction est l'un des paramètres optiques les plus importants dans matériaux. Généralement, il dépend de la longueur d'onde de l'onde électromagnétique incidente. Lorsque l'onde électromagnétique perd son énergie pendant sa propagation, l'indice de réfraction devient complexe ; une partie réelle est habituellement l'indice de réfraction  $n$  et la partie imaginaire est dite le coefficient d'extinction  $k$ . Les deux paramètres sont donnés par les expressions suivantes [14]:

$$n(\omega) = \left[ \frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{III.3})$$

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

La **figure III-10**, illustre les spectres des indices de réfraction  $n(\omega)$  de nos composés. À pression nulle, l'indice de réfraction statique  $n(0)$  est égale à 2.56 pour les deux composés SrSe et SrTe, respectivement. Le spectre de d'indice de réfraction augmente avec l'évolution de l'énergie des photons dans la gamme visible du spectre solaire. La fonction  $n(\omega)$  atteint une valeurs maximales qui corresponds à un pic situé à une énergie égale à 3.4 Ev pour SrSe et 2.9 Ev pour SrTe. Ont dit que les deux composés deviennent très dispersifs à la lumière qui correspond à ces pics.



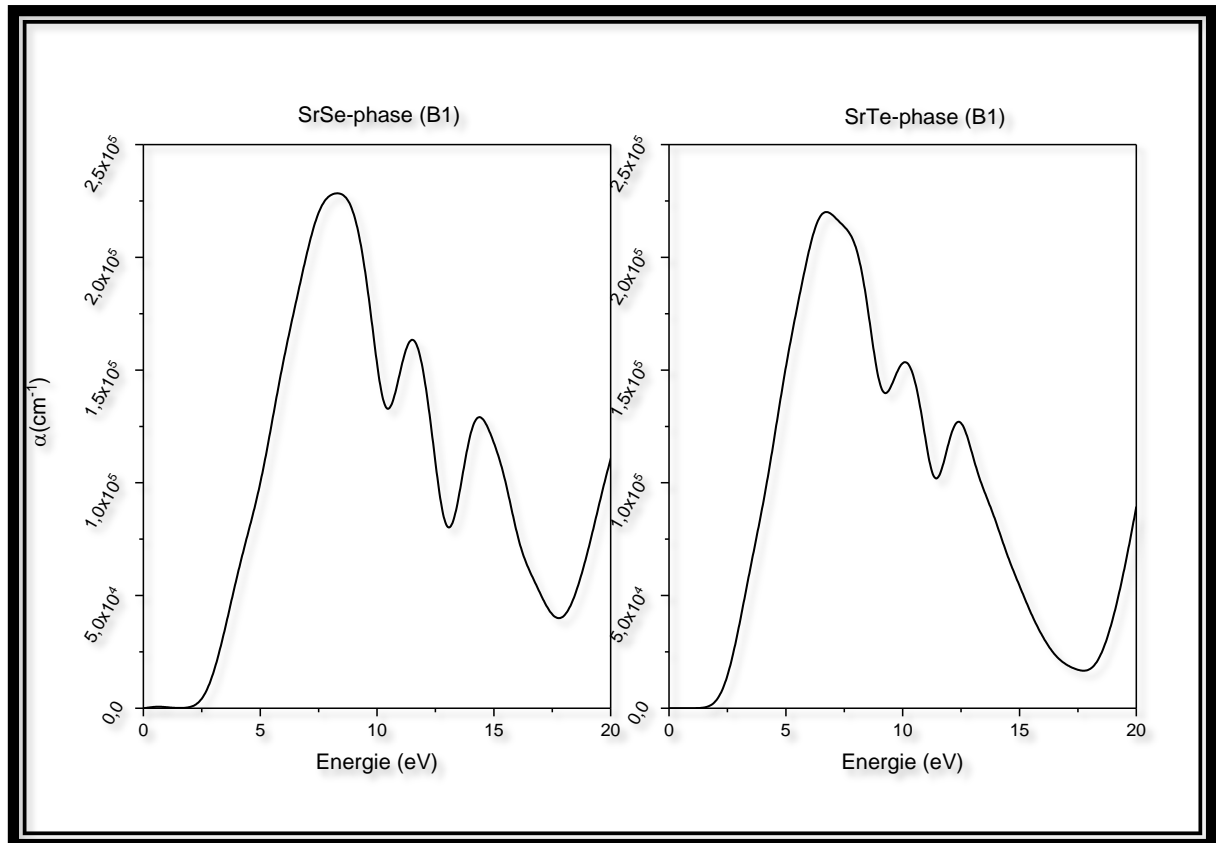
**Figure III-10** : L'indice de réfraction  $n(\omega)$  et le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  calculés pour les deux composés SrSe et SrTe dans la phase B1 à 0 GPa.

✓ **Le coefficient d'absorption :**

Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  indique la fraction de l'énergie perdue par l'onde quand elle traverse le matériau. Il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  par la relation suivante[15] :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{III.4})$$

Où  $\lambda$  représente la longueur d'onde de la lumière dans le vide.



**Figure III-11** : La courbe d'absorption calculée pour les deux composés SrSe et SrTe dans la phase B1 à 0 GPa.

La **figure (III-11)**, montre que l'absorption commence pour notre composé à environ 2.2 eV pour le SrSe et 1.7 eV pour SrTe. Ces deux valeurs correspondent au gap indirecte SrSe (2.30 eV) et SrTe (1.74 eV) qui représente le seuil de la transition optique entre les bandes de valence et les bandes de conduction. D'après la **figure III-11**, l'absorption de la lumière est importante dans le domaine des rayonnements ultraviolet pour les deux matériaux. L'absorption devient maximale pour une énergie de 8.31 eV et 6.76 eV pour les deux composés SrSe et SrTe, respectivement.

✓ **Le gap optique**

Le gap optique  $E_{g-op}$  est l'une des propriétés importante dans la pratique. il décrit l'énergie de seuil pour le début de l'absorption. Sa valeur représente la pente de la droite

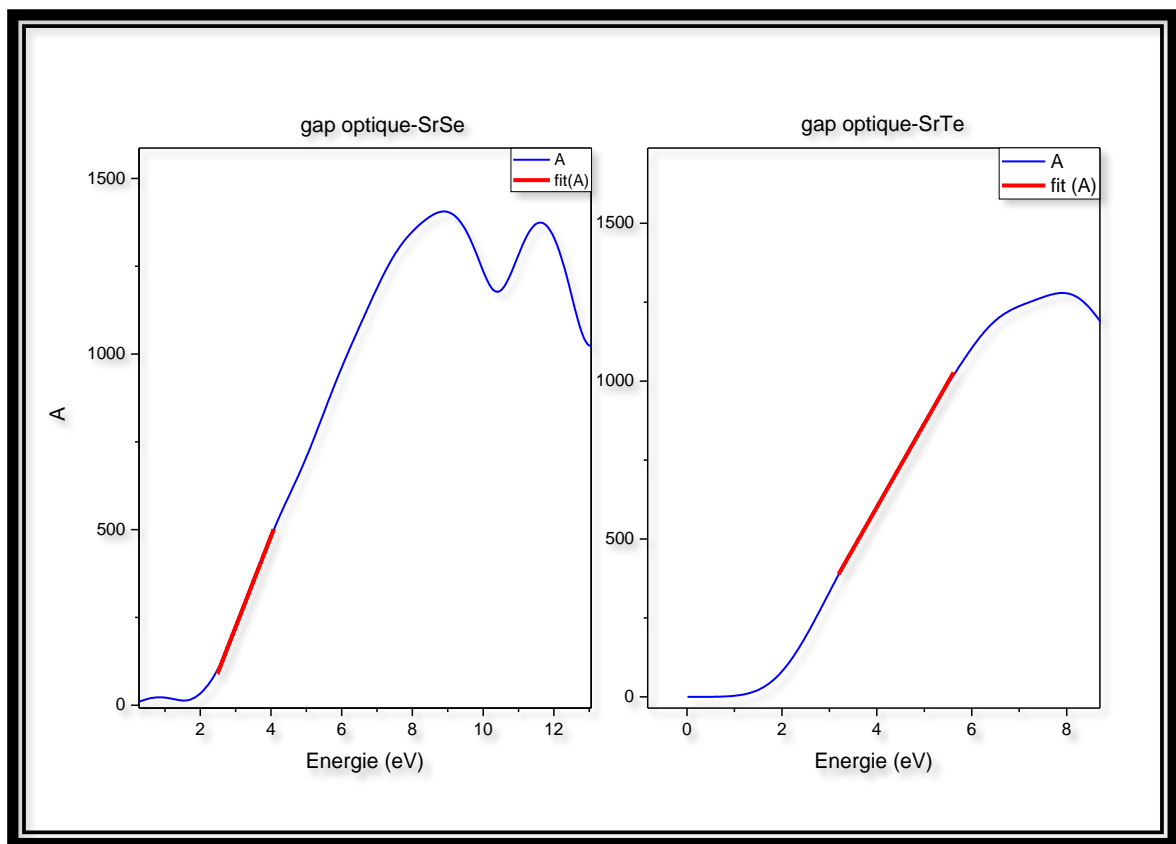
$$Y = ax + b \quad (III.5)$$

La droite Y est le résultat du fit linéaire de la fonction  $A(\omega)$  donnée par la relation

$$A(\omega) = [\alpha(\omega) \times E(eV)]^{1/2} \quad (III.6)$$

Où  $\alpha$  désigne l'absorption et E l'énergie en eV.

Les valeurs calculées pour le gap optique  $E_{g-op}$  sont donnés dans le **tableau III-5**. Les valeurs obtenues de  $E_{g-op}$  se trouve en bon accord avec celle du gap électronique.



**Figure III-12** : La courbe donnant la fonction  $A(\omega)$ . la ligne rouge représente le fit linéaire de cette fonction.

**Tableau III-5**: Les valeurs de gap optique  $E_{g-op}$ .

	<b>Eg optique (eV)</b>
<b>SrSe</b>	2.14
<b>SrTe</b>	1.72

### III.4.4. Propriétés élastiques :

Les propriétés élastiques des matériaux sont liées à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide. A partir des constants élastiques, on peut déterminer l'ensemble des grandeurs : Module de compressibilité (B), module de Young (E), module de cisaillement (G), coefficient de poisson ( $\nu$ ) et l'anisotropie (A), qui nous permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques des liaisons entre les plans atomiques adjacents, et sur le caractère anisotrope de la liaison et de la stabilité structurale. Les constantes d'élasticité relient d'une façon linéaire le tenseur des contraintes à celui des déformations dans le régime où la loi de Hooke s'applique. Les matériaux à symétrie cubique possèdent seulement trois constantes d'élasticité indépendants à savoir  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ .

#### ✓ Eléments du tenseur d'élasticité $C_{ij}$ :

Les constantes d'élasticités  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  du tenseur  $C_{ij}$  sont calculées à pression nulle et rapporté dans le **Tableau III-6** avec d'autres données expérimentales et théoriques disponibles éditées précédemment. Du Tableau, on constate que les matériaux étudiés sont caractérisés par une grande valeur de  $C_{11}$  par rapport à  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , signifiant qu'ils sont plus résistant à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement. Les constants élastiques sont inversement proportionnels aux valeurs des paramètres de maille et des distances interatomiques. Les valeurs des  $C_{ij}$  calculées pour le composé SrSe sont largement supérieures à celle du composé SrTe. Ce résultat confirme la règle de proportionnalité avec les paramètres de maille déclaré précédemment.

Nos résultats calculés pour les constants élastiques sont en bon accord avec celle données par l'expériences.

**Tableau III-6 :** les valeurs des éléments tenseurs d'élasticité calculés à pression nulle pour les deux structures cubiques SrSe et SrTe dans la phase B1.

	<u>SrSe</u>			<u>SrTe</u>		
	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
<b>Cal</b>	96.95	16.15	22.27	74.88	10.82	14.76
<b>Exp<sup>(1)</sup></b>	92.9	13	22.1	-	-	-
<b>Autre<sup>(2)</sup></b>	57.3	14.74	23.9	54.8	13	21

(1)Ref :[11]

(2)Ref :[16]

✓ **Caractéristiques mécaniques :**

La condition de stabilité dynamique ou mécanique d'un réseau implique que la variation d'énergie sous toute petite déformation est positive. Cette condition peut être formulée en termes des constantes élastiques  $C_{ij}$ . Pour le système cubique, ces critères sont donnés par les relations suivantes [17]:

$$\begin{aligned}C_{11} + 2C_{12} > 0 \\C_{11} - C_{12} > 0 \\C_{44} > 0 \\C_{11} > 0\end{aligned}\tag{III.7}$$

Et le module de compression B doit satisfaire le critère :

$$C_{12} < \beta < C_{11}\tag{III.8}$$

A partir des résultats de calcul des  $C_{ij}$  listés dans le **Tableau III-6**, les critères de stabilité sont satisfaits à la pression nulle étudiée, donc le composé est mécaniquement stable.

L'anisotropie présente la dépendance des propriétés d'un matériau avec la direction de la mesure. Elle est définie par le facteur d'anisotropie A ou encore le rapport de Zener Z qui est le rapport des deux constantes de cisaillement  $C_{44}$  et  $C_s$ ,  $C_s$  est la constante de cisaillement dans le cas isotrope, elle est donnée par la relation suivante :

$$C_s = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}\tag{III.9}$$

Pour les systèmes cubiques, Le facteur d'anisotropie est donné par la relation suivante[18].

$$A = Z = \frac{C_{44}}{C_s} = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}\tag{III.10}$$

Pour un cristal isotopique (A) est égal à 1, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope.

La connaissance des constantes élastiques permet de calculer la compressibilité B, Les modules de Young et de cisaillement E et G, ainsi que le coefficient de Poisson  $\nu$  qui sont des paramètres importants dans les applications technologiques et fournissent une description fondamentale du comportement mécanique d'un matériau. Ces constantes peuvent être calculés à partir des formules ci-dessous [19-21]:

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

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

$$E = \frac{9\beta G}{3\beta + G}$$

$$\nu = \frac{3\beta - 2G}{2(3\beta + G)}$$
(III.11)

Les résultats obtenus et présentés dans le **Tableau III-7** montrent le suivant :

- ❖ La valeur de module de compression B pour le composé SrSe est supérieure à celle du composé SrTe. Donc, le composé SrSe est moins compressible que le SrTe.
- ❖ Le module de cisaillement G représente la résistance à la déformation plastique qui est lié à la flexion des liaisons, dépend de la nature de ces liaisons et diminue en fonction de l'ionicité. La résistance au cisaillement représentée par G décroît toujours dans le sens de l'augmentation du volume des systèmes étudiés. Ce comportement est bien vérifié dans le cas des deux composés étudiés.
- ❖ les modules du Poisson sont autour de 0.25, ceci montre que le SrSe et SrTe sont des matériaux ionique
- ❖ Pugh propose le rapport B/G comme un critère de comportement à l'usinage. Un rapport élevé est associé à la ductilité, tandis qu'une faible valeur indique la fragilité du composé. La valeur critique qui sépare la ductilité de la fragilité est environ 1.75. La valeur calculée des composés SrSe et SrTe présente un rapport inférieur à 1.75, ceci explique sa fragilité.
- ❖ Pour l'anisotropie (A), les valeurs enregistrées est inférieure de l'unité ce qui nous permet de dire que le SrSe et SrTe sont des matériaux anisotrope.

**Tableau III-7.** Module de compression  $B$  (GPa), module de cisaillement  $G$  (GPa), module de Young  $E$  (GPa), coefficient de Poisson  $\nu$ , facteur d'anisotropie et rapport  $B/G$

	<b>B</b>	<b>G</b>	<b>E</b>	<b>Y</b>	<b>A</b>	<b>B/G</b>
<b>SrSe</b>						
<b>Cal</b>	43.08	28.33	69.72	0.23	0.44	1.52
<b>Exp<sup>(2)</sup></b>	45	-	-	-	-	-
<b>Autre<sup>(1)</sup></b>	41.33	27.14	66.8	0.23	0.54	1.52
<b>SrTe</b>						
<b>Cal</b>	32.18	20.24	50.20	0.24	0.75	1.58
<b>Exp<sup>(2)</sup></b>	39.5	-	-	-	-	-
<b>Autre<sup>(3)</sup></b>	26.9	20.8	49.7	0.19	0.5	1.29

(1)Ref :[22]

(2)Ref :[9]

(3)Ref :[16]

### III.5. Paramétrisation de l'effet de la pression sur les propriétés physiques des composés SrSe et SrTe

#### III.5.1. Propriétés structurales

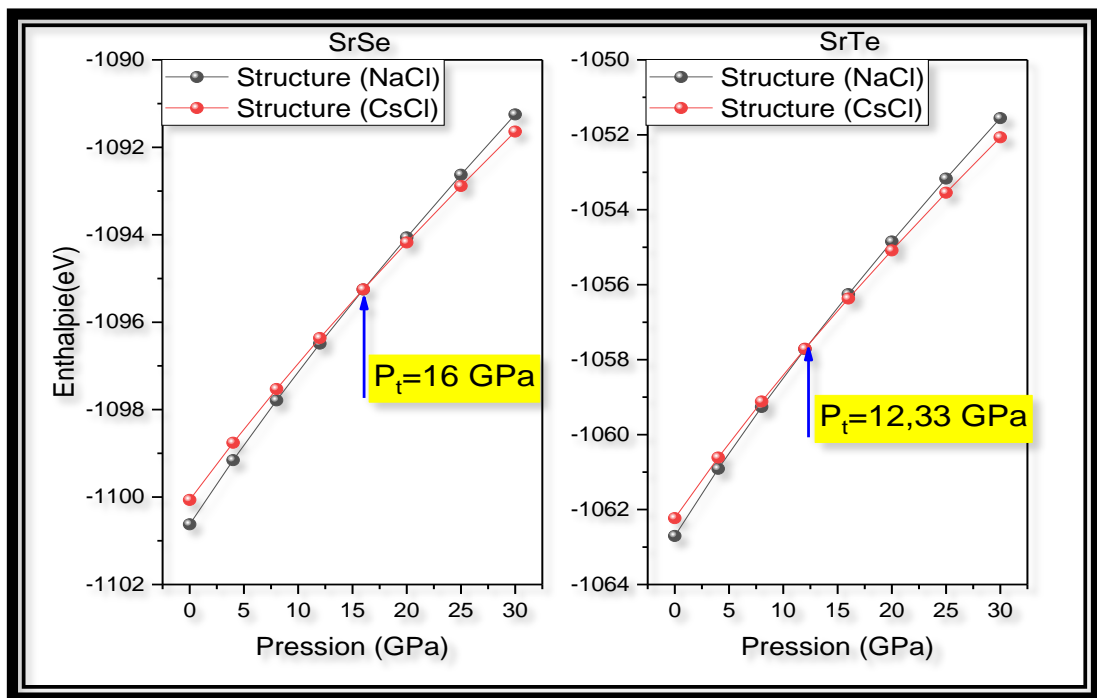
##### ✓ Changement de phase NaCl-CsCl

Pour comprendre les propriétés des matériaux de point de vue microscopique, on recourt à l'étude des propriétés structurales aux conditions normales et sous pression. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 1, l'application d'une pression hydrostatique à un solide, induit un changement de volume et de symétrie (transition de phase). La transition de phase est produite lorsqu'une phase devient instable dans des conditions thermodynamiques données. La phase la plus stable correspond à un minimum d'énergie ( $G$  ou  $H$  à  $T=0$ ). Pendant cette transition l'énergie interne sera modifiée, ce qui veut dire une modification des paramètres d'équilibre, tel que le paramètre de réseau.

Dans nos calculs, Pour déterminer la stabilité structurale entre les deux phases examinées, ou la transition de phase (la pression de transition) on procède de la manière suivante: Premièrement, on fixe les phases à étudier ; dans notre cas il s'agit d'un système à deux phases B1 structure de type NaCl et B2 structure de type CsCl. Puis, pour chaque valeur de la pression hydrostatique, on détermine d'une part l'énergie totale ou énergie de Gibbs  $G = E + PV - TS$  ou

l'enthalpie  $H$  qui a été prise ici égale à  $E + PV$  puisque on travaille à  $T = 0$ , et d'autre part le paramètre du réseau correspondant à cette pression injectée. La phase qui possède un paramètre  $G$  ou  $H$  le plus bas aux conditions normales sera la phase la plus stable. La pression de transition  $P_t$  d'une phase à une autre sera donnée par la valeur de la pression pour laquelle les deux enthalpies des deux phases B1 et B2 sont égales.

Les résultats de nos calculs concernant la variation de l'enthalpie en fonction de la pression sont représentés par les courbes données dans la **figure III-13**. Il est à remarqué que la structure la plus stable à pression 0 GPa est la phase B1 (NaCl). La transition vers la phase B2 apparaît à une pression  $P_t$  de l'ordre de 16 GPa pour le SrSe et 12.33 GPa pour le SrTe. Dans le **tableau (III-8)**, nous avons rassemblé les valeurs des pressions  $P_t$  calculées dans ce travail avec d'autres résultats théoriques et expérimentales données dans la littérature. Selon les valeurs présentées, on peut dire que nos résultats sont en bon accord avec celle données par l'expérience.



**Figure III-13** : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour le SrSe et le SrTe.

**Tableau III-8** Pression de transition  $P_t$  (en GPa) des deux composés SrSe et SrTe calculée (Cal.) en comparaison avec d'autres travaux (Autres).

Transition		$P_t$	
B1→B2	Cal.	Exp	Autres
SrSe	16	14.2 <sup>(1)</sup>	13.6 <sup>(2)</sup>
SrTe	12.33	12 <sup>(1)</sup>	12.3 <sup>(2)</sup>

(1)Ref : [5]

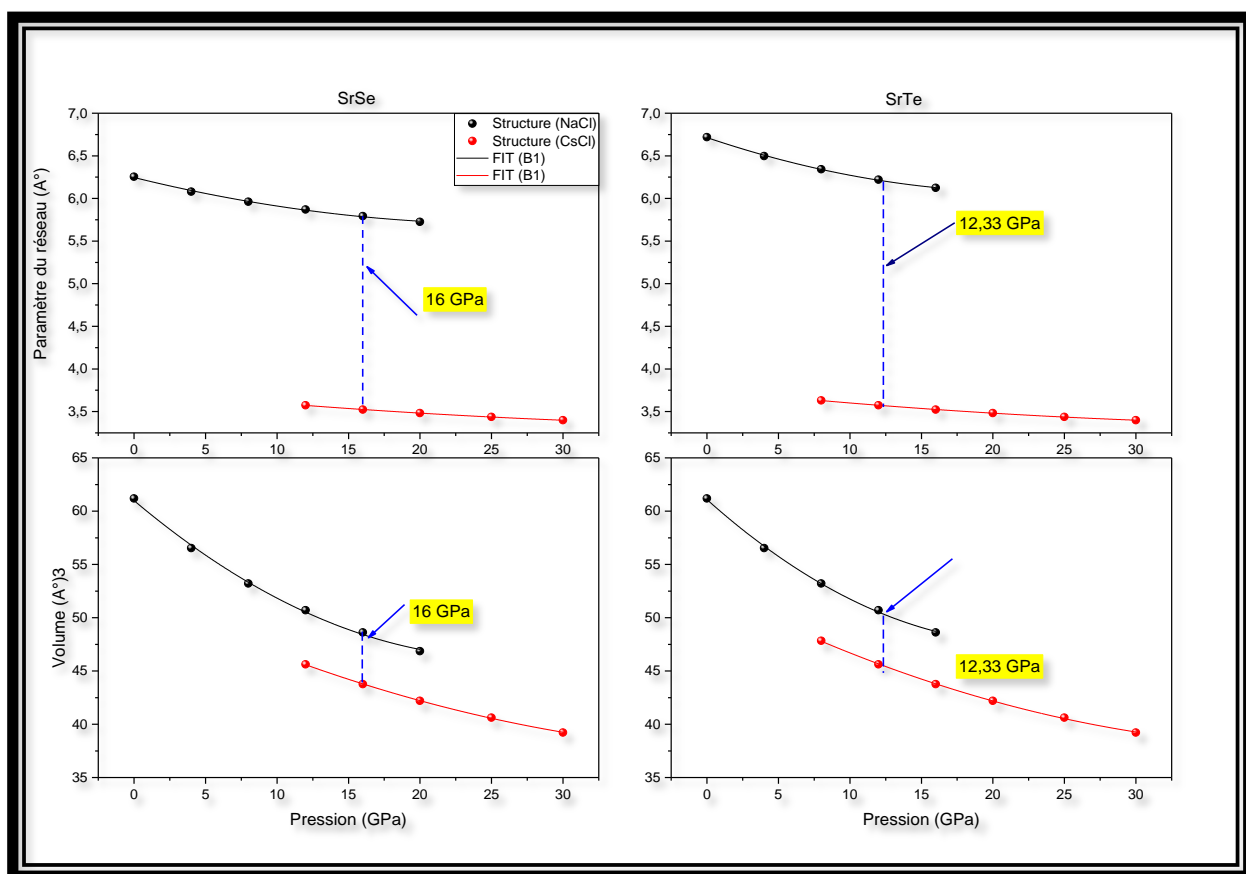
(2)Ref : [6]

✓ **Paramètres de maille et volume**

La variation des paramètres relatifs de maille  $a$  et le volume  $V$  des deux composés est tracé en fonction de la pression hydrostatique entre 0 GPa et 30 GPa. Selon l'illustration III-14, nous remarquons que le paramètre de la maille des structures cubiques diminue avec l'augmentation de pression dans les deux matériaux et pour les deux phases. Par conséquent, cela est accompagné par une diminution du volume pour les quatre cas étudiés.

Pour données une description quantitative de la variation des deux paramètres  $a$  et  $V$ , nous avons tracé la fonction donnant le fit des équations quadratiques ajusté par la méthode des moindres carrés :

$$\begin{aligned}
 a(p) &= x_0 + x_1p + x_2p^2 \\
 V(p) &= x_0 + x_1p + x_2p^2
 \end{aligned}
 \tag{III.12}$$



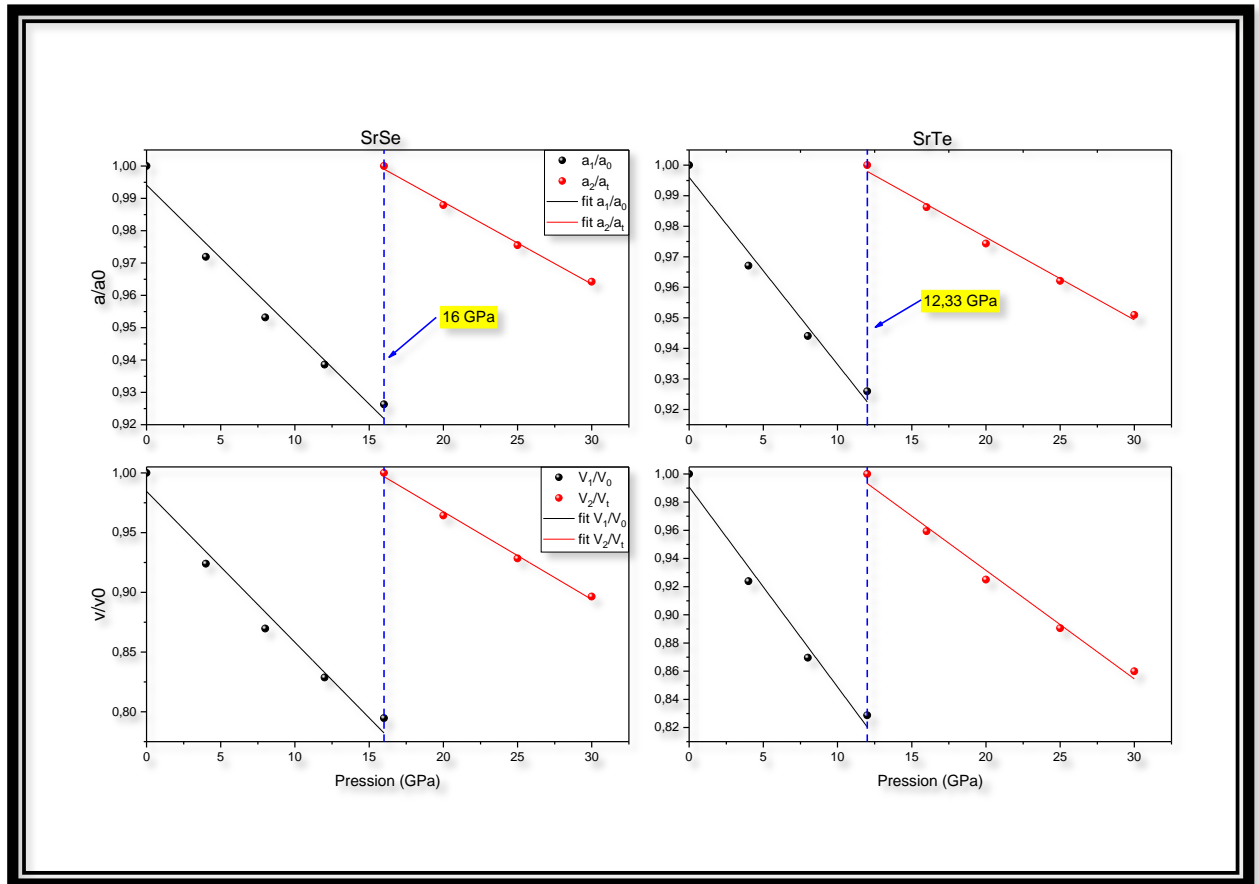
**Figure III-14** La variation des paramètres de mailles ( $a$ ) et le volume ( $V$ ) en fonction de la pression pour le SrSe et le SrTe dans les deux phases. La ligne continue représente les fonctions du fit quadratique de la variation de ces paramètres avec la pression.

Les valeurs des coefficients linéaires et quadratiques pour les paramètres de maille en fonction de la pression de SrSe et SrTe sont présentées dans le **Tableau III-9**.

**Tableau III-9** : coefficients quadratique pour les paramètre de maille en fonction de la pression des deux composés SrSe et SrTe dans les deux phases B1 et B2.

	Phase(B1)			Phase(B2)			
	X <sub>0</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>0</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>2</sub>
<b>SrSe</b>							
<b>A</b>	6.2459±0.01	-0.0413±0.002	0.00046±1	3.7472±0.007	-0.0165±7.78	0.00016±1	
<b>V</b>	60.9926±0.2	-1.1322±0.05	0.0216±0.002	52.3100±0.32	-0.6434±0.03	0.0069±7.65	
<b>SrTe</b>							
<b>A</b>	6.7144±0.009	-0.0567±0.002	0.0012±1.61	3.7575±0.009	-0.0175±5.45	1.8537±1.4	
<b>V</b>	61.0880±0.19	-1.1998±0.05	0.0266±0.003	52.8159±0.21	-0.6920±0.02	0.0080±6.48	

Nous avons tracé les courbes donnant la variation relative  $a/a_0$  et  $V/V_0$  des paramètres de maille et du volume, respectivement, en fonction de la pression.  $a_0$  et  $V_0$  sont les valeurs du paramètre de maille et du volume à pression zéro. Les résultats du fit linéaire ( $A(P) = X_0 + X_1P$ ) de ces courbes sont listés dans le **Tableau III-10**. D'après ces résultats, on constate une diminution du paramètre de maille très similaires pour les deux composés SrSe et SrTe dans chaque phase. Dans le même composé, il est a remarqué que la variation du paramètre de maille (a) dans la phase B1 est plus rapide que celle de la phase B2.



**Figure III-15.** Courbes donnant la variation relative  $a/a_0$  et  $V/V_0$  des paramètres de maille et du volume, respectivement, en fonction de la pression des deux composés SrSe et SrTe. Les lignes continues donnent le fit linéaire de ces courbes.

**Tableau III-10** : les coefficients du polynôme de fit linéaire de la fonction donnant la variation relative  $a/a_0$ , et  $V/V_0$ , des paramètres de maille et du volume, respectivement, en fonction de la pression des deux composés SrSe et SrTe.

	Phase B1		Phase B2	
	$X_0$	$X_1$	$X_0$	$X_1$
SrSe				
$a/a_0$	<b>0.99</b>	<b>-0.004</b>	<b>1.03</b>	<b>-0.002</b>
$V/V_0$	<b>0.98</b>	<b>-0.012</b>	<b>1.11</b>	<b>-0.007</b>
SrTe				
$a/a_0$	<b>0.99</b>	<b>-0.006</b>	<b>1.03</b>	<b>-0.002</b>
$V/V_0$	<b>0.99</b>	<b>-0.014</b>	<b>1.08</b>	<b>-0.007</b>

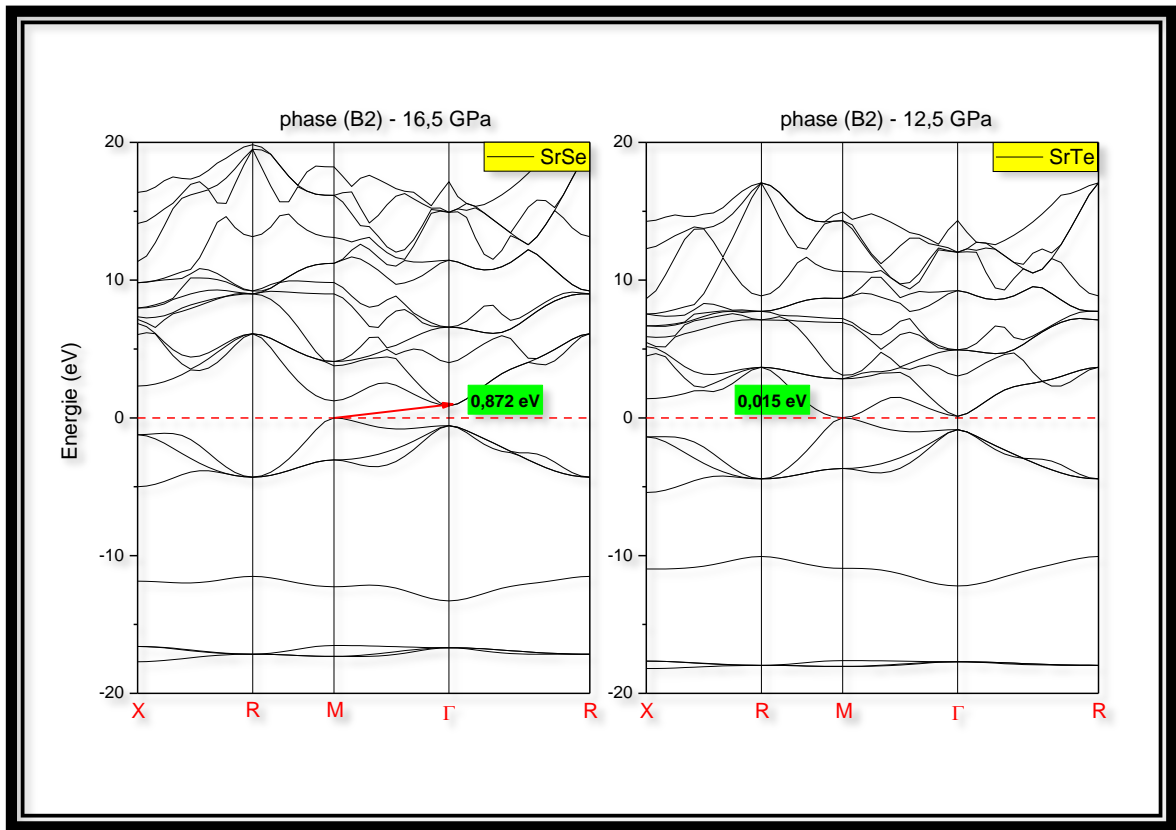
### III.5.2. Les propriétés électroniques :

Nous avons étudié dans cette partie le comportement des propriétés électroniques des composés binaires semi-conducteurs SrSe et SrTe sous l'effet de pression dans un intervalle de 0 à 30 GPa.

#### ✓ La structure de bandes :

Il est nécessaire d'étudier la structure électronique des matériaux sous l'effet de la pression hydrostatique couvrant la stabilité de la phase B2. La [figure III-16](#) illustre les structures de bandes calculées pour les deux composés SrSe et SrTe à pression 16.5 GPa et 12.5 GPa, respectivement.

Selon cette figure, on remarque que la nature de gap reste indirecte pour le SrSe. Contrairement, le gap du composé SrTe devient indirect sous l'effet de pression. Ce comportement a été observé dans d'autres structures cubiques comme les composés binaires CaX [23].



**Figure III-16:** La structure de bandes de SrSe et SrTe pression 16.5 GPa et 12.5GPa respectivement.

✓ **La variation d'énergies de gap en fonction de la pression :**

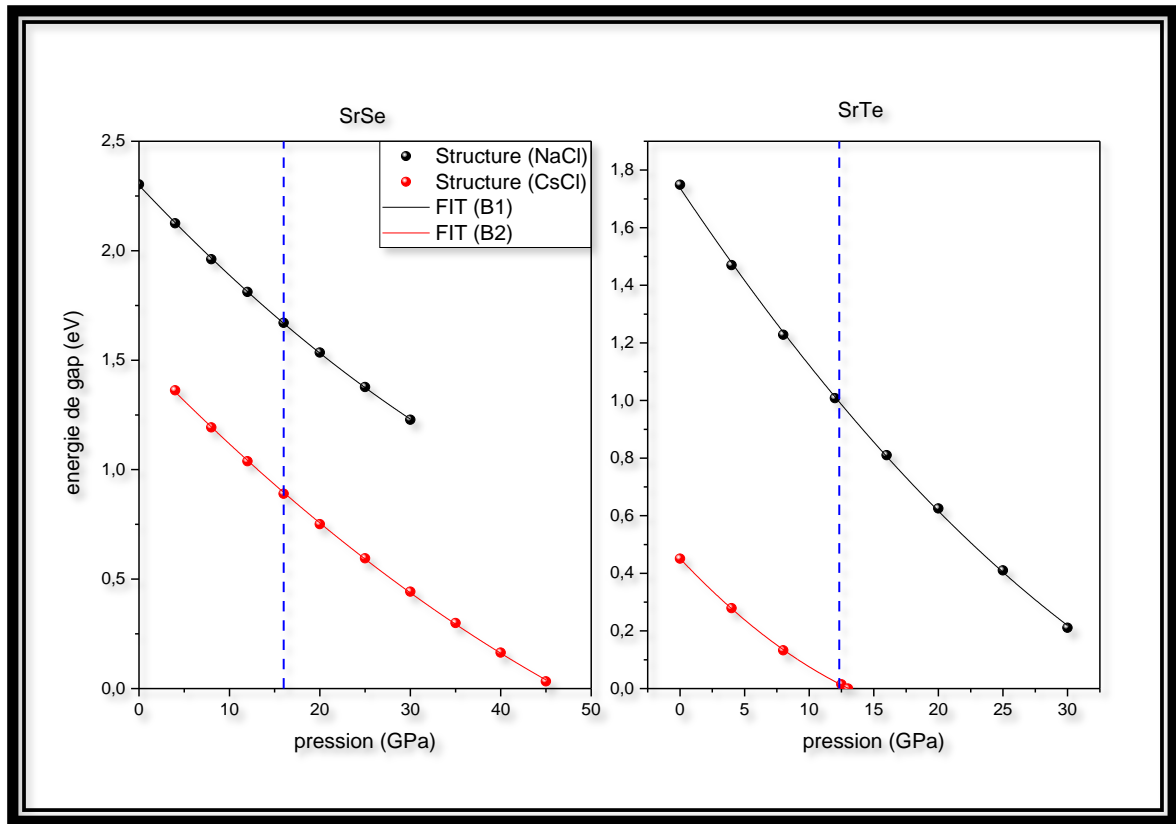
Afin d'étudier les effets de la pression sur l'amplitude de l'énergie du gap et sur la position du minimum de la bande de conduction des composés *SrSe*, *SrTe* on a examiné les énergies de gaps aux points de haute symétrie choisis en fonction de la pression. La **figure (III-17)** représente la dépendance du gap énergétique avec la pression hydrostatique de chaque composé dans les deux phases. Les courbes montrent que la valeur du gap diminue avec l'augmentation de la pression hydrostatique dans les matériaux étudiés dans les deux phases. Pour paramétrer la fonction qui donne la dépendance du gap  $E_g$  avec la pression, nous avons considéré que cette fonction suit la loi quadratique suivant :

$$E_g(p) = A + B \times p + C \times p^2 \quad (\text{III.13})$$

les paramètres du fit quadratique de la fonction  $E_g(p)$  sont donnés dans le **tableau III-11** .

Dans le **tableau III-12** nous avons rassemblé les valeurs de la variation du gap au point de changement de phase pour chaque matériau. les deux valeurs de  $\Delta E_g$  sont importante de l'ordre de 1 eV. Ce résultat est très important dans la pratique, puisque une valeur de 1eV est facilement détectable par l'expérience. Donc, nous pensons qu'il est possible de proposer une nouvelle

méthode pour le calcul de la pression de changement phase basée sur la mesure de la variation du gap.



**Figure III-17** : Evolution de l'énergie du gap  $E_g$  en fonction de la pression

**Tableau III-11**: coefficients quadratique pour l'énergie du gap  $E_g$  en fonction de la pression des deux composés SrSe et SrTe dans les deux phases B1 et B2.

	Phase (B1)			Phase (B2)		
	A	B	C	A	B	C
<b>SrSe</b>	$2,29 \pm 0,003$	$-0,043 \pm 5,2E-4$	$2,7E-4 \pm 1,6E-5$	$1,52 \pm 0,006$	$-0,04 \pm 6,2E-4$	$2,1E-4 \pm 1,2E-5$
<b>SrTe</b>	$1,73 \pm 0,008$	$-0,06 \pm 0,001$	$5,4E-4 \pm 4,1E-5$	$0,45 \pm 0,002$	$-0,04 \pm 0,001$	$6,1E-4 \pm 9,1E-5$

**Tableau III-12**: la variation du gap au point de changement de phase pour deux composés SrSe et SrTe

Transition B1→B2	$\Delta E_g$ (eV)
<b>SrSe</b>	<b>0.781</b>
<b>SrTe</b>	<b>1.005</b>

✓ **Effet de métallisation**

À partir de la courbe de l'évolution de l'énergie du gap en fonction de la pression pour les deux matériaux dans la phase B2, nous remarquons que l'énergie du gap diminue progressivement jusqu'à 0 eV. Dans ce cas les deux matériaux semi-conducteurs deviennent des métaux. La pression qui correspond à ce changement est appelé *pression de métallisation*. Les valeurs des pressions de métallisation calculées dans ce travail et listées dans le **tableau III-13** sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques trouvées dans la littérature.

**Tableau (III-13) :** valeurs de pression de métallisation pour le SrSe et SrTe.

	SrSe	SrTe
<b>p<sub>m</sub> (Cal)</b>	46	13
<b>Autre<sup>(1)</sup></b>	41	14

(1) Ref: [5]

**III.5.3.Effet de la pression sur les propriétés élastiques.**

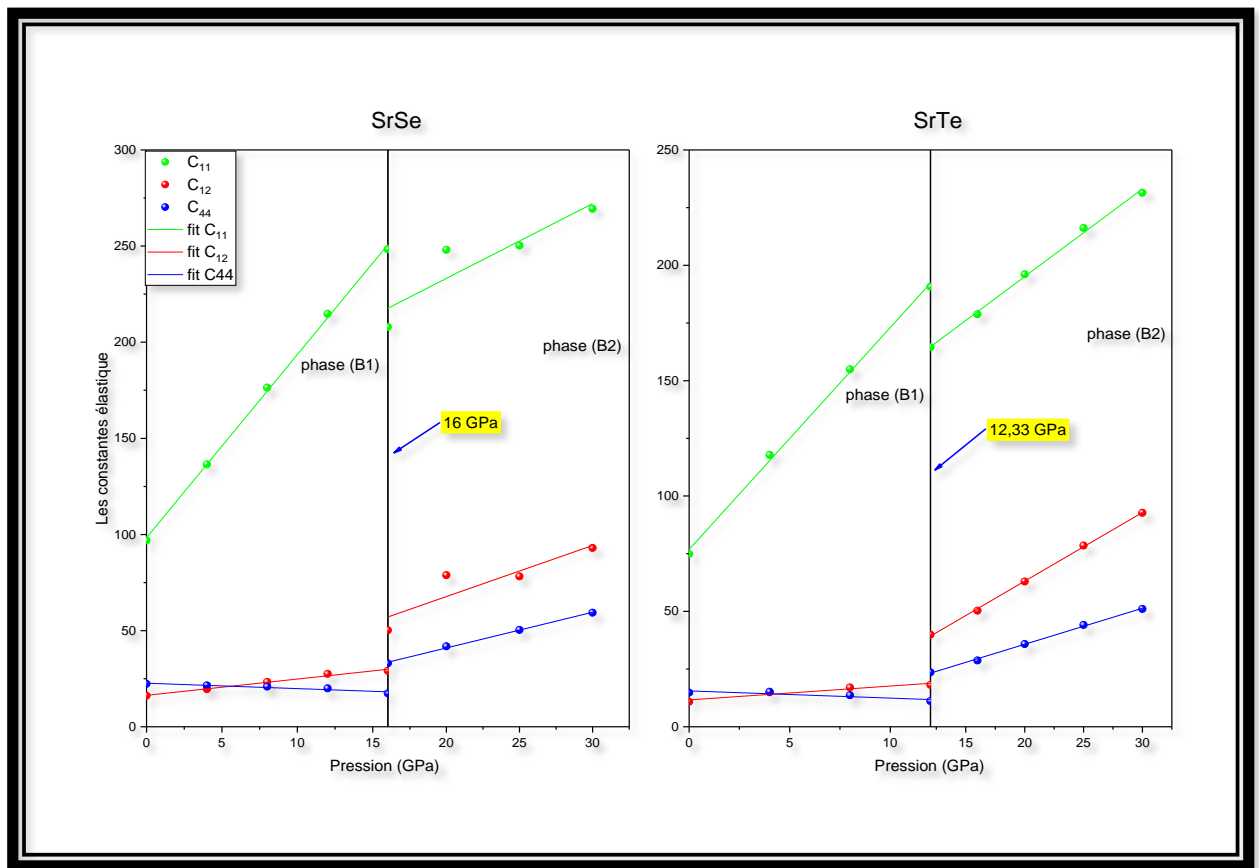
Afin d'analyser le comportement élastique de SrX(X=Se, Te) sous l'effet de la pression hydrostatique, nous avons calculé la variation des différents paramètres, présentés précédemment à pression nulle jusqu'à 30GPa, les C<sub>ij</sub>, Module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson  $\nu$ .

✓ **Effet de la pression sur les C<sub>ij</sub>**

Dans la **figure (III-18)**, nous représentons la variation des constantes élastiques C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub> et C<sub>44</sub> des composés SrSe, SrTe en fonction de la pression. De cette figure on peut tirer le suivant :

- ❖ On remarque que les constantes élastiques C<sub>11</sub> et C<sub>12</sub> augmentent d'une façon linéaire avec la pression dans les deux phases.
- ❖ La constante de cisaillement C<sub>44</sub> augmente avec la pression dans la phase B2, au contraire C<sub>44</sub> diminue lorsque la pression augmente dans la phase B1.

Les coefficients du fit linéaire de la fonction C<sub>ij</sub>(p) en fonction de la pression sont calculés et reportés dans le **tableau (III-14)**.



**Figure III-18** : Variation des constantes élastiques  $C_{ij}$  en fonctions de la pression

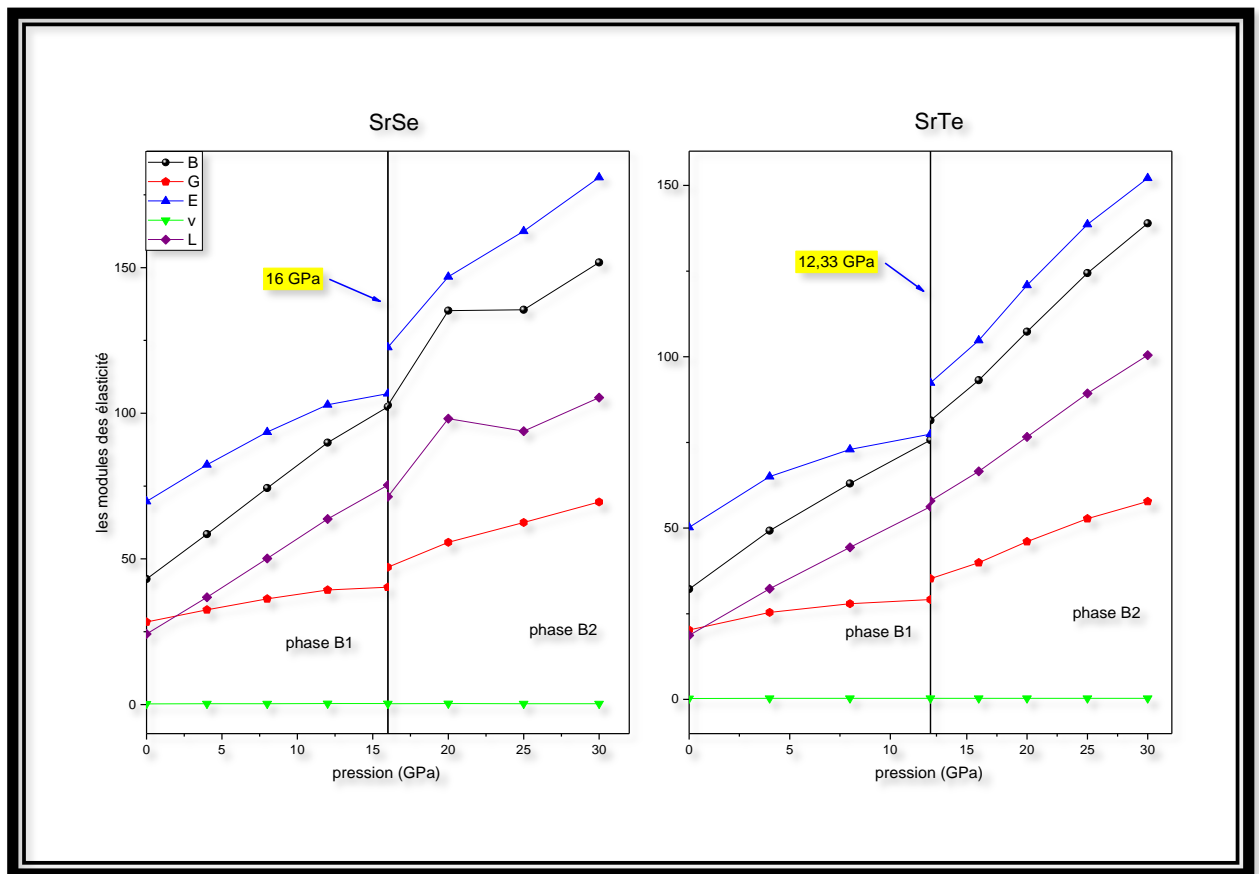
**Tableau (III-14)** : les valeurs des coefficients résultants du fit linéaire de la fonction  $C_{ij}(P)=B_0+B_1P$  pour le SrSe et SrTe dans les deux phases.

	SrSe						SrTe					
	B1			B2			B1			B2		
	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
$B_0$	98.34	16.34	22.65	115.4	14.57	3.85	76.86	11.63	15.54	119.1	3.58	4.49
$B_1$	9.52	0.84	-0.28	3.88	2.65	1.85	9.61	0.60	-0.31	3.79	2.97	1.56

✓ **Effet de la pression sur les modules d'élasticités**

Afin de caractériser le comportement élastique de SrSe et SrTe sous l'effet de pression, nous calculons la dépendance des modules d'élasticité B, G et E en fonction de la pression hydrostatique. Les diagrammes de B(p), G(p), E(p),  $\nu(p)$ , sont illustrés dans la **figure (III-19)**.

A partir de cette figure, on constate que les valeurs de ces modules augmentent en fonction de la pression.



**Figure III-19** : Variation des modules des élasticité (Module de compressibilité (B), module de Young (E), module de cisaillement (G), coefficient de poisson ( $\nu$ ) ) en fonctions de la pression

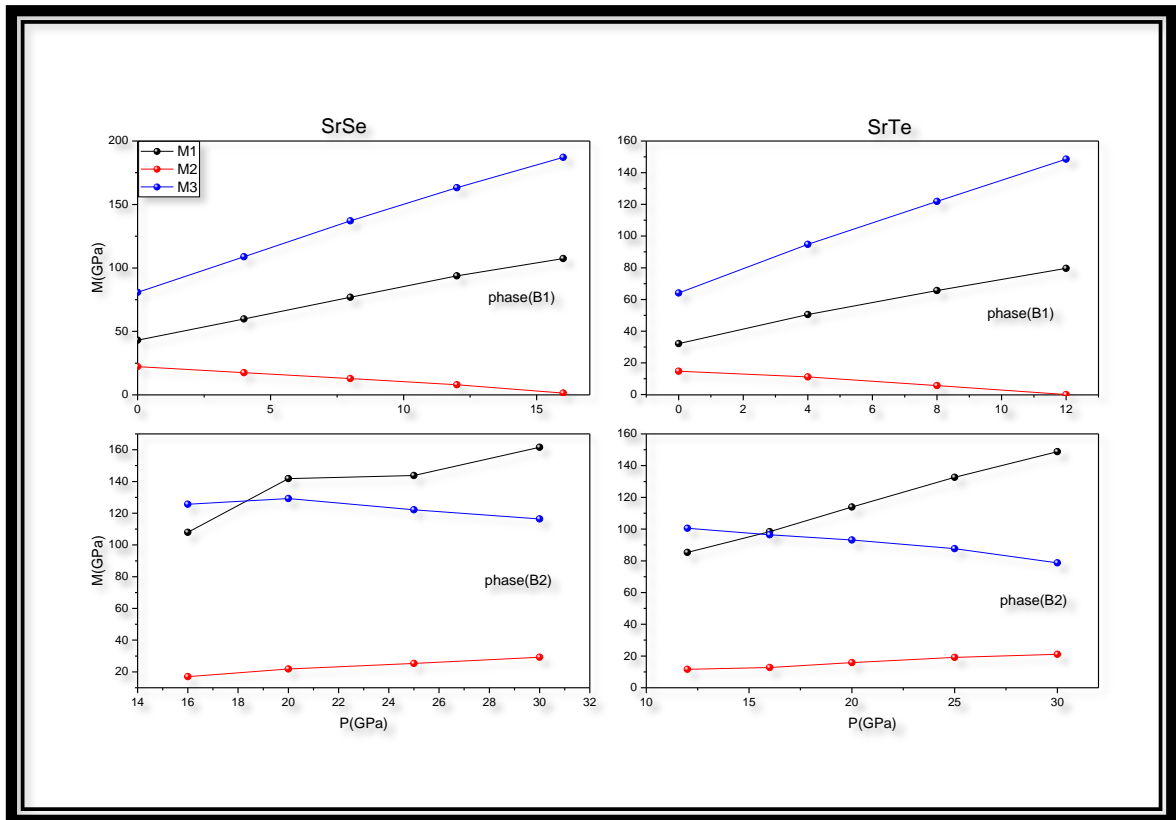
### ✓ Critères de stabilité mécanique sous pression

La stabilité mécanique de la structure cubique sous l'effet de la pression pour un tel système nécessite que ses trois constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  réalisent les conditions de stabilité suivantes [24]:

$$\begin{aligned}
 M_1 &= \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + P) > 0 \\
 M_2 &= C_{44} - P > 0 \\
 M_3 &= (C_{11} - C_{12} - 2P) > 0
 \end{aligned}
 \tag{III.14}$$

La figure (III-20) représente la dépendance en pression des critères de stabilité généralisés  $M_i$ , obtenus pour SrSe et SrTe dans les deux phases. Il apparaît que le critère  $M_2$  dans la phase B1 présente un intérêt particulier comparé à  $M_1$  et  $M_3$ . Par conséquent, on remarque que le critère  $M_2$  devient nul à pression critique  $P_c$  16GPa pour le SrSe, et à pression  $P_c$  12 GPa pour le SrTe. Ce résultat est en correspondance avec les deux pressions de transition pour les deux composés calculés précédemment.

Dans la phase B2, en remarque qu'il est possible qu'à des pressions plus élevées, M3 peuvent devenir négatif, ce qui indique ainsi une possibilité d'instabilité mécanique à plus haute pression. Ce résultat confirme que les critères généralisés sont mieux adaptés pour juger l'instabilité des composent, observée pour le semi-conducteur étudié. Au-delà de pression relevée précédemment, les critères de stabilité ne sont plus satisfaits. Ceci indique que les liaisons interatomiques sont brisées et qu'elles donnent naissance à un nouvel arrangement atomique du système.



**Figure III-20 :** Variation des critères de stabilité structurale généralisés en fonction de la pression hydrostatique

## Références

1. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical review, 1965. **140**(4A): p. A1133.
2. Clark, S.J., et al., *First principles methods using CASTEP*. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 2005. **220**(5/6): p. 567-570.
3. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*. Physical review letters, 1996. **77**(18): p. 3865.
4. Vanderbilt, D., *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. Physical Review B, 1990. **41**(11): p. 7892.
5. Khenata, R., et al., *First-principle study of structural, electronic and elastic properties of SrS, SrSe and SrTe under pressure*. Physica B: Condensed Matter, 2003. **339**(4): p. 208-215.
6. Souadkia, M., et al., *Ab initio calculation of vibrational and thermodynamic properties of SrX (S, Se, Te) in the B1 (NaCl) and B2 (CsCl) structures*. Computational Materials Science, 2011. **50**(5): p. 1701-1710.
7. Fischer, T.H. and J. Almlof, *General methods for geometry and wave function optimization*. The Journal of Physical Chemistry, 1992. **96**(24): p. 9768-9774.
8. Rappoport, D., et al., *Which functional should I choose?* Computational Inorganic and Bioinorganic Chemistry, Wiley-Blackwell, 2009.
9. Srivastava, A. and N.D.A. Mundari, *First order structural phase transition in strontium chalcogenides at high pressure*. Computational Materials Science, 2013. **67**: p. 384-389.
10. Lany, S. and A. Zunger, *Polaronic hole localization and multiple hole binding of acceptors in oxide wide-gap semiconductors*. Physical Review B, 2009. **80**(8): p. 085202.
11. Shi, L., et al., *Structural phase transition, electronic and elastic properties of SrSe under pressure from first-principles calculations*. Computational Materials Science, 2010. **49**(3): p. 524-529.
12. Banu, I.S., et al., *Structural and electronic properties of SrS, SrSe, and SrTe under pressure*. Journal of low temperature physics, 1998. **112**(3-4): p. 211-226.
13. 尾中龍猛, F. Wooten: *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York and London, 1972, 260 ページ, 23.5×16cm, 4,660 円. 日本物理學會誌, 1973. **28**(9): p. 803-804.
14. Saha, S., T. Sinha, and A. Mookerjee, *Structural and optical properties of paraelectric SrTiO<sub>3</sub>*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2000. **12**(14): p. 3325.
15. Goubin, F., *Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques: application à la recherche d'absorbants UV inorganiques de deuxième génération*, 2003, Université de Nantes.
16. Varshney, D., et al., *High-pressure and temperature-induced structural, elastic, and thermodynamical properties of strontium chalcogenides*. Journal of Theoretical and Applied Physics, 2016. **10**(3): p. 163-193.
17. Zaoui, A. and W. Sekkal, *Pressure-induced softening of shear modes in wurtzite ZnO: A theoretical study*. Physical Review B, 2002. **66**(17): p. 174106.
18. Zener, C., *Elasticity and Anelasticity of Metals*. Chicago: U, 1948, Chicago Press.
19. Adda, Y., et al. *Éléments de métallurgie physique: 1: Rappels*. 1987. INSTN.
20. Kittel, C., *Introduction à la physique de l'état solide: maîtrise de physique*. 1972.
21. Wachter, P., M. Filzmoser, and J. Rebizant, *Electronic and elastic properties of the light actinide tellurides*. Physica B: Condensed Matter, 2001. **293**(3-4): p. 199-223.
22. Salam, M.M.A., *First principles study of structural, elastic and electronic structural properties of strontium chalcogenides*. Chinese journal of physics, 2019. **57**: p. 418-434.
23. Boucenna, S., *Contribution à l'étude des propriétés structurales électroniques et élastiques de la famille des chalcogénures de calcium CaX (X= S, Se et Te)*, 2018.
24. Aouina, N., et al., *High pressure electronic properties and elastic stability criteria of AIA's*. Materials Science and Engineering: B, 2005. **123**(1): p. 87-93.

## Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons fait une investigations sur les propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques des semi-conducteurs appartenant à la famille des chalcogénures de strontium SrX (X= Se et Te) sous pression hydrostatique. Pour réaliser les calculs, nous avons utilisé la méthode de pseudo-potentiel et des ondes planes (PP\_PW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et l'approximation du gradient généralisé (GGA) implémentée dans le code CASTEP.

Les paramètres de maille  $a$  et le volume  $V$  calculés avec GGA-PBE pour les deux phases B1(NaCl) et B2 (CsCl) des deux composés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Sous l'effet d'une pression hydrostatique, nous avons démontré que ces composés subissent des transitions de phase  $NaCl \rightarrow CsCl$  qui apparaissent autour de 16 GPa et 12.33 GPa pour le SrSe et SrTe, respectivement. L'analyse de la structure de bandes à pression nulle indiquent la présence d'un gap fondamental indirect suivant la direction  $\Gamma$ -X.

Les résultats des constantes élastiques et des module d'élasticités calculés dan ce travail, sont les plus proches à l'expérimentales que d'autres calcules précédemment. Les valeurs des constantes d'élasticité des deux structure vérifient bien les critères de stabilité mécanique. Le spectre d'absorption indique que les deux composés possède une absorption importante dans le domaine Ultra violes.

Nous avons calculé l'effet de pression sur les propriétés physiques des deux composés dans les deux phases B1 et B2.

les paramètres de maille varient d'une manière quadratique avec la pression. La variation des gaps énergétiques sous l'effet de la pression hydrostatique est presque linéaire et la nature du gap reste indirecte pour le SrSe. Contrairement, le gap du composé SrTe devient direct. Dans la phase, B2 les deux composés deviennent métalliques pour des pression 46 Gpa et 13 GPa , respectivement. Ce résultats confirme bien d'autres résultats expérimentales et théoriques.

Les constantes élastiques varient presque linéairement avec l'augmentation de la pression pour chaque phase. les critères de stabilités mécaniques sous pression restent vérifiés dans le domaine de la pression calculées.

Pour données une description quantitative de la variation des différentes pramètres physiques, nous avons tracé les fonctions donnant le fits des équations liniaires et quadratiques ajusté par la méthode des moindres carrés.

La comparaison de nos résultats avec les résultats théoriques et expérimentaux précédents montre, en générale, un bon accord ce qui confirme la fiabilité de notre méthode utilisée.

## ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص البنيوية و الالكترونية و الضوئية و المرنة للمركبين SrSe و SrTe اللذين ينتميان إلى عائلة كلوجينات السترونتيوم في الضغط العادي و تحت تأثير الضغط الهيدروستاتيكي. في هذا العمل تم استخدام البرنامج CASTEP الذي يعتمد على نظرية الكثافة الالكترونية (DFT) إضافة إلى نظرية أشباه الكمونات (PP) و الأمواج المستوية (PW) كما استخدمنا تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) لوصف الترابط بين الالكترونات.

نتائج دراستنا بينت ان هذه المركبات تتبلور في الشروط النظامية في البنية ذات الشكل NaCl (B1). تحت تأثير الضغط الهيدروستاتيكي تتعرض هذه المركبات لتحول في الطور من البنية NaCl (B1) الى البنية ذات الشكل CsCl (B2). الضغط الطور التحولي الذي تحصلنا عليه يوافق النتائج التجريبية حيث كان 16 GPa و 12.33 GPa بالنسبة للمركبين SrSe و SrTe على التوالي. الخواص الالكترونية بينت تميز هذه المركبات بالخاصية نصف ناقلة و تعرض SrTe إلى تحول في طبيعة الفجوة الطاقوية من غير مباشرة إلى مباشرة ، كما ظهرت الخاصية المعدنية في الطور B2 عند الضغط المرتفع بالنسبة للمركبين. معاملات المرونة أبدت تغيرا خطيا وفق الضغط المطبق و حققت المعايير الميكانيكية للاستقرار في الطورين كما اشارت الى امكانية تغير في الطور عند الضغط المرتفع جدا.

**الكلمات الدلالية :** أنصاف النواقل VI-II، طور التحول، كالكوجينات السترونتيوم ، الكثافة الدالية ، SrSe، SrTe.

## Résumé

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques des deux composés binaires SrSe et SrTe à pression normale et sous l'effet de pression. On a utilisé le code CASTEP basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) qui utilise le formalisme du pseudo potentiel et des ondes planes (PW-PP). L'énergie d'échange et de corrélation est évaluée dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE).

Nos résultats montrent que ces composés cristallisent dans la structure de type NaCl (B1) dans les conditions ambiantes. Sous l'effet de pression hydrostatique, les composés subissent une transition structurale de la phase B1 vers la phase structurale de type CsCl (B2) à des pression égales à 16 GPa et 12.33 GPa pour les deux composés SrSe, SrTe, respectivement.

Les propriétés électroniques montrent que ces matériaux sont des semi-conducteurs. Dans la phase B2 et sous l'effet de pression, les deux composés changent de nature électronique pour devenir métallique. Les constants élastiques dépendent linéairement avec la pression et vérifient les critères généralisés de stabilité dans l'intervalle de pression appliquée.

**Mots-Clés :** Semi-conducteurs II-VI, chalcogénures de strontium, Transition de phase, DFT, SrSe, SrTe.

## Abstract

In this work, we studied the structural, electronic, optical and elastic properties of binary compounds SrSe and SrTe at normal pressure and under pressure. We have used the CASTEP code based on the density functional theory (DFT) using the formalism of pseudo potentials and the plane wave basis (PP-PW). The exchange correlation energy was estimated under the gradient generalized approximation (GGA-PBE) approach.

Our results show that these compounds crystallize in the NaCl (B1) structure at ambient conditions. Under hydrostatic pressure, the compounds undergo a structural transition from the B1 phase to the CsCl (B2) structural phase for a pressure of 16 GPa and 12.33 GPa for SrSe, SrTe, respectively.

The electronic properties show that these materials are semi-conductors. In phase B2 under pressure effect, the two compounds change of electronic nature to become metallic. The elastic constants depend linearly with the pressure and verify the generalized stability criteria in the range of the applied pressure.

**keywords :** II-VI compounds, strontium chalcogenide, Phase transition, DFT, SrSe, SrTe.