RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEURE ET DE LA RECHERCHE
UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE



MÉMOIRE

Présenté pour l'obtention du **diplôme** de **MASTER**

En : Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Par : HASSANE Maroua

Sujet

Etude théorique des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques du composé SrO sous l'effet de pression

Soutenue publiquement, le 17/06/2023, devant le jury composé de :

Dr.Houatis Djamel	Grade :MCA	U.Médéa	Président
Dr.Lachenani Hanane	Grade :MCB	U.Médéa	Examinateur 1
Dr.Haireche Sofiane	Grade :MCA	U.Médéa	Encadreur
Mr.Elbaa Mohamed	Grade :MCB	U.Khemis-Miliana	Co-encadreur

Année universitaire :2022/2023

Dédicace

Remercier Dieu d'abord pour la capacité, la force, ainsi que l'audace de surmonter toutes les difficultés.

Je dédie ce modeste travail :

A mon très cher père « Mouhamed »

Tu as toujours été pour moi un exemple du père respectueux, honnête, de la personne méticuleuse, je tiens à honorer l'homme que tu es.

Je voudrais te remercier pour ton amour, ta générosité, ta compréhension. Je t'aime papa et j'implore le tout-puissant pour qu'il t'accorde une bonne santé et une vie longue et heureuse.

À ma trés chére mére « Meriem »

Ma mère idéale, ma bien-aimée, ma compagne de vie, est toujours prête à se sacrifier pour le bonheur de ses enfants. Merci pour tout.

À mes sœurs « Ibtissem, Nabila, Chahira, Roumaissaa »

je le sais ma réussite est très importante pour vous. Ma vie sans toi n'est rien. Je t'aime tellement.et Que Dieu te récompense avec tout le meilleur.

À mon frère « Karim (Amine)»

En gage de ma profonde estime pour l'aide que tu m'as apporté. Tu m'as soutenu, réconforté et encouragé. Puissent nos liens fraternels se consolider et se pérenniser encore plus.

À tous les membres de ma famille

Aucun langage ne saurait exprimer mon respect et ma considération pour votre soutien et encouragements. Je vous dédie ce travail en reconnaissance de l'amour que vous m'offrez quotidiennement et votre bonté exceptionnelle. Que Dieu le Tout Puissant vous garde et vous procure santé et bonheur.

Mon amie « Kermezli Asma »

Les plus belles et délicates expressions de remerciement, d'appréciation, de respect et de gratitude à la chère sœur et amie, un merci tout particulier d'avoir été à mes côtés à travers toutes les épreuves jusqu'au bout. En témoignage de l'amitié qui nous unit et des souvenirs de tous les moments que nous avons passés ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

HASSANNE Maroua.

Remerciement

Au terme de cette étude, nous remercions avant tout, Dieu tout puissant ALLAH qui nous a guidés sur le chemin de la science et nous a permis la réalisation de ce présent travail., il nous a inspiré les bons pas et les justes réflexes. Sans sa miséricorde, ce travail n'aura pas abouti.

Je désire vivement exprimer mon extrême remerciement à mon encadreur Dr.S.Haireche Docteur à l'université de Médéa pour son aide morale et ses conseils sincères.Ses compétences et ses bonnes directives m'ont aidé à achever ce mémoire de master.

Je tiens à exprimer également ma reconnaissance à Co-encadreur Dr.M.Elbaa, Docteur à l'université de Khemis-Miliana.

Nous remercions également Dr.Djamel Houatis pour l'honneur qu'il nous a fait en présidant le jury de ce mémoire.

Je tiens à exprimer également ma reconnaissance examinateur Dr.H. Lachenani, d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Un grand merci à Mr.Gherraba Chef département et Mme.Louz Khadidja ingénieure de laboratoire et toutes les professeures de physique département SM Université Médéa pour les informations riches et pertinentes qu'ils nous ont fournies.

Enfin, Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Je me réjouis de continuer à coopérer avec vous et de bénéficier de votre précieuse expérience à l'avenir. Je sais que je vous serai toujours redevable et que je n'oublierai jamais le soutien que vous m'avez apporté, Merci.

Résumé

Des calculs de premier principe ont été effectués pour étudier l'effet de la pression sur les propriétés structurelles, électroniques, élastiques et optiques de SrO dans les phases NaCl (B1) et CsCl (B2). Les calculs sont réalisées à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation généralisée du gradient (GGA-PBE) implémentée dans le code CASTEP.

Les résultats montrent que le composé se cristallise sous forme de NaCl (phase B premiers principes1) à une pression de 0 GPa et se transforme en CsCl (B2) à une pression dite pression de la transformation P-t élevée de 36,47 GPa. D'autre part, les propriétés électroniques telles que la bande interdite sont étudiées pour les deux phases du composé SrO. Dans la phase B1, la structure de bande montre un écart indirect au point (Γ-X) avec la valeur (Eg = 3,327 eV), mais la phase B2 donne un point d'écart direct ($\Gamma - \Gamma$) avec la valeur (Eg = 2,454 eV). En outre, la nature de la liaison chimique dans ce composé a été analysée en termes de densité de charge électronique. Les propriétés élastiques des deux phases B1 et B2 ont été étudiées en calculant les constantes élastiques C_{11}, C_{22} et C_{44} sous pression (de 0 à 50 GPa). Nous avons également calculé et analysé les spectres de constante diélectrique en fonction de l'énergie des photons incidents dans la gamme 0–50 eV. L'augmentation de la pression augmente la fonction diélectrique statique (3,6 à 0 GPa à 4,4 à 50 GPa) et l'indice de réfraction (1,8 à 0 GPa à 2,4 à 50 GPa) de SrO. Nous Avons trouvé un bon accord entre nos résultats calculés et les données théoriques et expérimentales disponibles.

mots clée : SrO, DFT, transition phase, bande interdite, constantes élastiques.

Abstract

First-principle calculations were performed to investigate the effect of pressure on the structural, electronic, elastic, and optical properties of SrO in the NaCl (B1) and CsCl (B2) phases. The calculations are performed using Density Functional Theory (DFT) in the Generalized Gradient Approximation (GGA-PBE) implemented in the CASTEP code.

The results show that the compound crystallizes in the form of NaCl (phase B first principles1) at a pressure of 0 GPa and transforms into CsCl (B2) at a pressure called pressure of the high P-t transformation of 36.47 GPa. On the other hand, the electronic properties such as the band gap are studied for the two phases of the SrO compound. In the B1 phase, the band structure shows an indirect deviation at the point (Γ-X) with the value (Eg = 3.327 eV), but the B2 phase gives a direct deviation point ($\Gamma - \ Gamma$) with the value (Eg = 2.454 eV). Further, the nature of the chemical bond in this compound has been analyzed in terms of electronic charge density. The elastic properties of the two phases B1 and B2 were studied by calculating the elastic constants C_{11}, C_{22} and C_{44} under pressure (from 0 to 50 GPa). We also calculated and analyzed dielectric constant spectra as a function of incident photon energy in the 0–50 eV range. Increasing the pressure increases the static dielectric function (3.6 at 0 GPa to 4.4 at 50 GPa) and refractive index (1.8 at 0 GPa to 2.4 at 50 GPa) of SrO. We have found a good agreement between our calculated results and the available theoretical and experimental data.

key words: SrO, DFT, phase transition, band gap, elastic constants.

ملخص

تم إجراء حسابات المبدأ الأول للتحقق من تأثير الضغط على الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمرنة والبصرية لـSrO في مرحلتي $NaCl(B1)$ و $CsCl(B2)$. يتم إجراء الحسابات باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) في تقريب التدرج المعمم $(GGA-PBE)$ المطبق في كود $CASTEP$.

تظهر النتائج أن المركب يتبلور في شكل $NaCl$ (مبادئ المرحلة الأولى $B1$) عند ضغط $0GPa$ ويتحول إلى $CsCl(B2)$ عند ضغط يسمى ضغط P_t العالي للتحول $36.47GPa$. من ناحية أخرى ، تمت دراسة الخصائص الإلكترونية مثل فجوة النطاق لمرحلتي مركب SrO. في مرحلة$B1$ ، تُظهر بنية النطاق انحرافاً غير مباشر عند النقطة$(\Gamma - X)$ بالقيمة $(Eg = 3.327eV)$ ، لكن المرحلة $B2$ تعطي نقطة انحراف مباشر $(\Gamma - \Gamma)$ بالقيمة $(Eg = 2,454eV)$. علاوة على ذلك ، تم تحليل طبيعة الرابطة الكيميائية في هذا المركب من حيث كثافة الشحنة الإلكترونية. تمت دراسة الخصائص المرنة للمرحلتين $B1$ و $B2$ من خلال حساب الثوابت المرنة C_{11} و C_{22} و C_{44} تحت الضغط (من 0 إلى 50 جيجا باسكال). قمنا أيضاً بحساب وتحليل أطياف ثابت العزل كدالة لطاقة الفوتون الساقط في نطاق 0ـ50 فولت إلكتروني. تؤدي زيادة الضغط إلى زيادة وظيفة العازل الثابت (3.6 عند 0 جيجا باسكال إلى 4.4 عند 50 جيجا باسكال) ومؤشر الانكسار (1.8 عند 0 جيجا باسكال إلى 2.4 عند 50 جيجا باسكال) من SrO.

لقد وجدنا توافقاً جيداً بين نتائجنا المحسوبة والبيانات النظرية والتجريبية المتاحة.

الكلمات المفتاحية: SrO ، الكثافة الدالية ، المرحلة الانتقالية ، فجوة النطاق ، الثوابت المرنة.

Table des matières

Table des figures i

Liste des tableaux iv

Nomenclature v

Introduction Générale 1

1 Etat de l'art du semiconducteur SrO 3

1.1 Famille des matériaux chalcogénures . . . 3

1.2 Materiaux SrX (X=Se,S,Te,O...etc.) en différentes formes . . . 4

1.2.1 Forme nanométrique . . . 4

1.2.2 Forme en Couches minces . . . 5

1.3 Oxyde de strontium en écores terrestre . . . 6

1.4 Procédés expérimentaux d'élaboration de SrO . . . 6

1.4.1 Sol gel . . . 7

1.4.2 Pulvérisation cathodique . . . 8

1.4.3 Spray pyrolyse . . . 9

1.4.4 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) . . . 9

1.4.5 Dépôt physique en phase vapeur (PVD) . . . 10

1.5 Application et intérêts des chalcogénures . . . 11

1.6 Choix de l'oxyde de strontium . . . 11

1.7 Propriétés physiques de l'oxyde de strontium . . . 12

1.7.1 Propriétés structurales . . . 13

1.7.2 Propriétés morphologiques . . . 16

1.7.3 Propriétés électroniques . . . 18

1.7.4 Propriétés élastiques . . . 23

1.7.5 Propriétés optiques . . . 26

1.8 Autre propriétés de l'oxyde strontium . . . 29

1.8.1 Propriétés thermoélectriques 29

2 Méthologie et modèles théoriques 30
2.1 Equation de Schrödinger 30
2.2 Approximation fondamentale (Born- Oppenheimer) 32
2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 33
2.3.1 Densité électronique 33
2.3.2 Approximation de Tomas-Fermi 33
2.4 Théorèmes de Hohenberg et Kohn 34
2.4.1 Premier théorème (1964) 34
2.4.2 Deuxième théorème (1965) 35
2.5 Approximation de Kohn et Sham 36
2.5.1 Première approximation 36
2.5.2 Deuxième approximation (Introduction des orbitales) 37
2.6 Approximation de la fonctionnelle d'échange- corrélation 38
2.6.1 Approximation locale de la densité (LDA) 38
2.6.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) 40
2.6.3 Fonctionnelles hybrides 40
2.7 Théorème de Bloch 41
2.8 Approximation des ondes planes (PW) 42
2.8.1 Ondes de Bloch 42
2.8.2 Transformée de Fourier 42
2.8.3 Base variationnelle 43
2.8.4 Quadrillage régulier 44
2.9 Equation de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes 44
2.9.1 Systèmes périodiques et base d'ondes planes 44
2.9.2 Equation de kohn-sham dans la base d'ondes planes 45
2.10 Approximation du pseudo-potentiel (PP) 46
2.10.1 Pseudo- potentiels 46
2.10.2 Approximation du pseudo- potentiel 46
2.10.3 Types des pseudo- potentiels 47
2.10.4 Méthode des ondes planes augmentées (APW) 49

3 Résultas et discussions 51
3.1 Code de calcul 51
3.2 Optimisation et modèle géométrique et modèle 52
3.2.1 Conditions de calcul 52

3.3 Propriétés physiques de SrO à pression nulle (P=0GPa) 55
3.3.1 Propriétés structurales 55
3.3.2 Propriétés électroniques 56
3.3.3 Propriétés élastiques 61
3.3.4 Propriétés optiques 62
3.4 Propriétés physiques du SrO sous pression hydrostatique 69
3.4.1 Transition de phase de la structure B1 vers la structure B2 69
3.4.2 Propriétés structurales 71
3.4.3 Propriétés électroniques 73
3.4.4 Propriétés élastiques 78
3.4.5 Propriétés optiques 80

Conclusion Générale **89**

Bibliographie **91**

Table des figures

1.1 Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques [1]. 5
1.2 Image MEB de SrO nanoparticules [2] 5
1.3 Principales méthodes de dépôt de Sro en couches minces. 7
1.4 Schéma de principe de la technique spin coating [3]. 7
1.5 Schéma de Principe de la technique dip -coating [3]. 8
1.6 Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [4]. 9
1.7 Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [3]. 9
1.8 Schéma représentatif de la cinétique du procédé [5]. 10
1.9 Structure SrO du modèle de structure NaCl (B1). 13
1.10 Structure SrO du modèle de structure CsCl (B1). 14
1.11 Enthalpie en fonction de la pression pour SrO, composés dans les structures B1 et B2. Aux points d'intersection, la transition de la structure B1 à B2 se produit [6]. 16
1.12 Image MEB d'une couche mince de SrO [7]. 17
1.13 Diagramme de diffraction des rayons X de la couche mince de SrO [7]. . . . 17
1.14 Spectres FTIR de la couche mince de SrO [7]. 18
1.15 Première zone de Brillouin de CFC avec les points de haute symétrie [8]. . 19
1.16 : Première zone de Brillouin de la maille CS [9] 19
1.17 Gap directe et gap indirect [10]. 20
1.18 Structures de bande de SrO dans la phase rock Salt [11]. 21
1.19 Densité d'état total et partiel du composé SrO en phase (B1) et (B2) [12]. 22

2.1 Schéma donnant la relation entre un grand nombre d'éléments d'un système en fait et les effets appliqués au système par Kohn -Sham [13]. 36
2.2 Diagramme de l'algorithme de la théorie de la densité fonctionnelle [13]. . . 38
2.3 : Pseudo-potentiel et la pseudo-fonction d'onde [14]. 47

2.4 : Répartition des cellules atomiques unitaires en sphères muffin-tin S de rayon R_{mt} (I) et en une région interstitielle (II) [15]. 50

3.1 Energie de coupure (E_{Cutoff}) pour le matériau SrO dans : (a) NaCl -B1- et (b) CsCl -B2- phases. 53
3.2 Optimisation du point K-point pour le matériau SrO dans : (a) NaCl -B1- et (b) CsCl -B2- phases. 54
3.3 SrO dans la structure de NaCl. 55
3.4 Structure de bandes de SrO type NaCl (B1). 57
3.5 Densité d'états électronique totale (TDOS) pour SrO en phase NaCl (B1). 58
3.6 Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour la phase NaCl (B1). 59
3.7 Densité de charge pour SrO dans la phase NaCl (B1) à 0GPa 60
3.8 Fonction dielectrique $\varepsilon_1(Re)$ et $\varepsilon_2(Im)$ avec l'énergie des photons incidents pour la phase NaCl (B1) à pression 0 GPa. 63
3.9 Indice de réfraction $n(\omega)$ et coefficient d'extinction $k(\omega)$ avec l'énergie des photons incidents pour la phase NaCl (B1) à 0 GPa. 65
3.10 Spectres de réflectivité incidente $R(\omega)$ avec l'énergie des photons incidents pour la phase NaCl (B1) à pression 0 GPa. 66
3.11 Conductivité optique $\sigma(\omega)$ avec l'énergie des photons incidents pour la phase NaCl (B1) à pression 0 GPa. 67
3.12 Coefficient d'adsorption optique $\alpha(\omega)$ avec l'énergie des photons incidents pour la phase NaCl (B1) à pression 0 GPa. 68
3.13 : Fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ avec l'énergie des photons incidents pour la phase NaCl (B1) à pression 0 GPa. 69
3.14 : Variation d'enthalpie en fonction de la pression pour SrO. 70
3.15 Variation des paramètres de mailles (a) en fonction de la pression pour SrO dansles deux phases. 72
3.16 Variation de volume (V) en fonction de la pression pour SrO dansles deux phases. 72
3.17 Structure de bande pour le composé SrO avec pression de transition (P_t = 36,47 GPa). 73
3.18 Structure de bande pour le composé SrO avec une pression allant de 0 GPa à 50 GPa. 74
3.19 Densité totale d'état pour le composé SrO avec une pression allant de 0 GPa à 50 GPa. 75
3.20 Densité de charge pour SrO dans la phase CsCl (B1) à 36.47 GPa 76

3.21 Densité d'état pour le composé SrO avec une pression allant de 0GPa à 50 GPa 77
3.22 Variation des constantes élastiques C_{ij} en fonction de la pression pour le composé SrO. 78
3.23 Variation des modules élastiques en fonction de la pression pour le composé SrO. 79
3.24 Fonction diélectrique $\varepsilon(Re)$ et $\varepsilon(Im)$ avec l'énergie pour SrO sous pression (GPa) 81
3.25 Indice de réfraction $n(\omega)$ et coefficient d'extinction $k(\omega)$ avec l'incidente énergie photonique pour composer SrO sous pression (GPa) 83
3.26 Spectre de réflectivité incidente $R(\omega)$ avec l'énergie des photons incidents pour composer SrO sous pression (GPa) 84
3.27 Condictivité optique $\sigma(\omega)$ avec l'énergie des photon pour SrO sous pression (GPa) 85
3.28 Coefficient absorption optique $\alpha(\omega)$ avec l'énergie des photons incidents pour composer SrO sous pression (GPa) 86
3.29 Fonction de perte $L(\omega)$ avec l'énergie des photons pour composer SrO sous pression (GPa) 87

Liste des tableaux

1.1 Structures électroniques des éléments chalcogènes 4

3.1 Paramétres structuraux de l'équilibre pour SrO de type NaCl (B1) à pression 0 GPa. 55
3.2 Bande interdite du composé SrO en phase NaCl (B1) 57
3.3 Charge partielle et totale et charge transférée pour SrO en phase NaCl (B1), issues de l'analyse de population de Mulliken. 60
3.4 Constantes d'élasticité C_{11} , C_{44} et C_{12} du tenseur C_{ij} pour la phase NaCl (B1) à pression 0 GPa 62
3.5 Module d'élasticité pour la phase NaCl (B1) à pression 0 GPa 62
3.6 : Valeurs calculées pour la pression de transition en (GPa), volume de transition correspondant et le changement relative du volume (%) de la structure NaCl-B1- à CsCl-B2- pour SrO. 71
3.7 Charge partielle et totale et charge transférée pour SrO en phase CsCl (B2), issues de l'analyse de population de Mulliken. 76

Nomenclature

Acronymes / Abréviations

μ	Module de cisaillement (Shear modulus).
ν	Coefficient de Poisson (Poisson ratio).
ψ	Fonction d'onde des ystème.
E_F	Energie de Fermi (Fermi energy).
P_0	Densité de l'état fondamental.
C_{ij}	Constantes élastiques.
CASTEP	Cambridge Serial Total Energy Package.
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory).
DOS	Densité d'états (Density of states).
E	Module de Young (Young Modulus).
$E_{cut-off}$	énergie de coupure (Enery cut off).
Eg	Energie du gap (Energy band gap.
G	Énergie libre de Gibbs.
GGA	Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation).
k_B	Constante de Boltzmann.
LDA	Approximation de la densité locale Local Density Approximation).
N	Nombre total d'électrons.
O	oxygène.
P	Pression.

PDOS	Densité d'états partielle (Partial density of states).
PP	Pseudo potentiel (Pseudo-potentiel).
PW	Onde plane(Plane Wave).
S	Entropie du système.
Sr	Stronium.
SrO	L'oxyde de strontium (strontiane).
T	Température.
TDOS	Densité d'états totale(Total density of states).
U	Énergie interne.
V	Volume.
ZB	Zone de Brillouin (Brillouin zone).

Introduction Générale

Les chalcogénures de strontium tels que SrO, SrS...etc, et SrSe sont membres des composés IIA – VI, le groupe qui a suscité un grand intérêt au cours des dernières décennies. Pour être précis, les chalcogénures de strontium ont un large éventail d'applications scientifiques et technologiques dans le verre des tubes image de télévision, la catalyse, les dispositifs luminescents microélectroniques, la dosimétrie des rayonnements, les dispositifs luminescents stimulés optiquement à haute résolution rapide et les dispositifs sensibles à l'infrarouge [16] [6].

L'oxyde de strontium est l'un des composés les plus basiques et les plus abondants sur la terre. En tant que matériau presque non toxique et très stable, c'est un choix populaire pour la recherche physique pratique et l'application de la science des matériaux [17]

L'étude des propriétés des matériaux présente un intérêt particulier dans les progrès technologiques de la physique et de la chimie. Le développement repose sur la fabrication, la caractérisation et la modélisation physique par simulation numérique, qui joue un rôle de plus en plus prépondérant dans de nombreux domaines [18]

Les calculs de structures électroniques effectués par les physiciens du solide ont d'abord constitué un outil très efficace pour comprendre les relations existant entre les structures cristallographiques et les propriétés physico-chimiques. Les méthodes ab initio, devenues aujourd'hui un outil incontournable dans le calcul des propriétés électriques et élastiques propriétés des systèmes les plus complexes ainsi que leurs propriétés physiques. Ils sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux et ils ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses voire irréalisables en laboratoire.

Les chalcogénures de strontium, comme la plupart des chalcogénures alcalino-terreux, forment un système ionique à coque fermée qui cristallise dans la structure de chlorure de sodium (B1) dans des conditions ambiantes, et il a été constaté qu'il subit une transition de phase de premier ordre vers la structure CsCl (B2) Comme à une pression de 36 GPa pour SrO.

Nous étudierons la théorie des propriétés physiques du composé SrO dans les deux phases. Pour mener à bien ce travail, nous avons utilisé le code de calcul CASTEP basé

sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et l'approche pseudo-potentiel (PP) avec ondes planes (PW), en utilisant l'approximation généralisée du gradient (GGA) pour le traitement de l'interaction d'échange et de corrélation.

En général, le but de cette étude a un contenu pédagogique en premier lieu, son but est d'apprendre les méthodes de la recherche scientifique théorique. Où nous serons formés à l'utilisation des programmes utilisés dans cette étude, notamment le célèbre programme de simulation CASTEP (pour effectuer des calculs), le programme de simulation VESTA (pour dessiner les données cristallines du composé) et le programme de calcul Origine (pour dessiner les données) En plus d'apprendre la méthodologie fatigante des études scientifiques théoriques, y compris apprendre à mener des recherches documentaires sur un sujet scientifique spécifique, à utiliser des informations scientifiques et à discuter de ses résultats.

Nous avons divisé notre mémoire utilisant la théorie DFT en trois chapitres comme suit :

- ✓ Le premier chapitre : nous avons traité un aperçu du composé SrO et des généralités sur les propriétés physiques les plus importantes : structurelles, électroniques, esthétiques et optiques... pour le composé à symétrie cubique.
- ✓ Le deuxième chapitre est consacré à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi qu'aux équations de Kohn-Sham et aux différentes approximations utilisées pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation.
- ✓ Le troisième chapitre : Nous avons discuté les resultats obtenus de la simulation théorique détaillée obtenue à la suite des simulations que nous avons réalisées à l'aide du programme CASTEP puis comparé nos résultats avec les résultats expérimentaux et théoriques existants pour le composé ; Le but est de donner une image détaillée des propriétés physiques de ce composé.

Chapitre 1

Etat de l'art du semiconducteur SrO

Introduction

Récemment, il est devenu possible de calculer avec une grande précision un nombre important de paramètres électroniques et structuraux des solides à partir de calculs premiers principaux. Ce type de développements a ouvert de nombreuses possibilités intéressantes et existantes dans les études des chalcogénures de strontium comme exemple.

Les chalcogénures de strontium tels que SrO, SrS et SrSe sont des composés de groupe II-VIA ; le groupe qui a suscité un grand intérêt au cours des dernières décennies, en raison de leur large éventail d'applications technologiques. Pour être précis, les chalcogénures de strontium ont un large éventail d'applications scientifiques et technologiques, alors il est important d'étudier leurs propriétés structurales, électronique, morphologiques ...etc.

Ces chalcogénures de strontium forment un système ionique à couche fermée très importante, et ils ont cristallisé dans une structure de sel gemme (B1) dans des conditions ambiantes, Les membres de familles de chalcogénures sont des semi-conducteurs à large bande indirecte et donc des matériaux technologiquement importants ayant des applications dans les domaines de la microélectronique et de l'optoélectronique.

1.1 Famille des matériaux chalcogénures

Les chalcogénures sont des composés binaires constitués d'au moins un anion de chalcogène et d'un autre élément électropositif.
D'abord, les chalcogènes sont des éléments qui appartiennent de la colonne 16 du tableau périodique de Mendeleïev est constituée de trois éléments non-métaux (O, S, Se), de deux métalloïdes (Te, Po) et d'un métal (Uuh).

Elément	Symbole	Structure électronique
Oxygène	O	$[He]2s^2 2p^4$
Soufre	S	$[Ne]3s^2 3p^4$
Sélénium	Se	$[Ar]3d^{10}4s^2 4p^4$
Tellure	Te	$[Kr]4d^{10}5s^2 5p^4$
Polonium	Po	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^4$
Ununhexium	Uuh	$[Rn]5f^{14}6d^{10}7s^2 7p^4$

Tableau 1.1: Structures électroniques des éléments chalcogènes

Le soufre favorise le degré d'oxydation +IV, le sélénium et le tellure le degré d'oxydation +VI [19].

Les chalcogénures présentent une structure électronique proche de celle de l'oxygène avec 4 électrons sur leur couche électronique externe p, sous forme solide, ces éléments s'organisent en créant deux liaisons covalentes avec leur environnement tandis que les 4 électrons restants forment deux doublets non-liants.

Les chalcogénures forment avec les métaux de transitions (S, Se,O et Te) des composés non stœchiométriques, des verres et parfois des alliages, ces composés préparés par diverses techniques et utilisé dans plusieurs applications telle que : optique infrarouge, fibres optiques, imagerie thermique, cellules photovoltaïques de troisième génération, matériaux pour stockage magnétique de l'information.

Les chalcogénures amorphes ont généralement un comportement semi-conducteur de type p avec une conduction gouvernée par le déplacement de charges positives ou trous [20].

1.2 Materiaux SrX (X=Se,S,Te,O...etc.) en différentes formes

1.2.1 Forme nanométrique

Les nanosciences et les nanotechnologies représentent l'un des développements les plus prometteurs des sciences de la matière [21] .

Les nanoparticules sont naturellement produites par de nombreux processus cosmologiques, géologiques [22]. Et Une nanoparticule est un agglomérat des millions d'atomes qui forment une molécule dont la dimension est comprise entre 5 et 100 nm [21] .

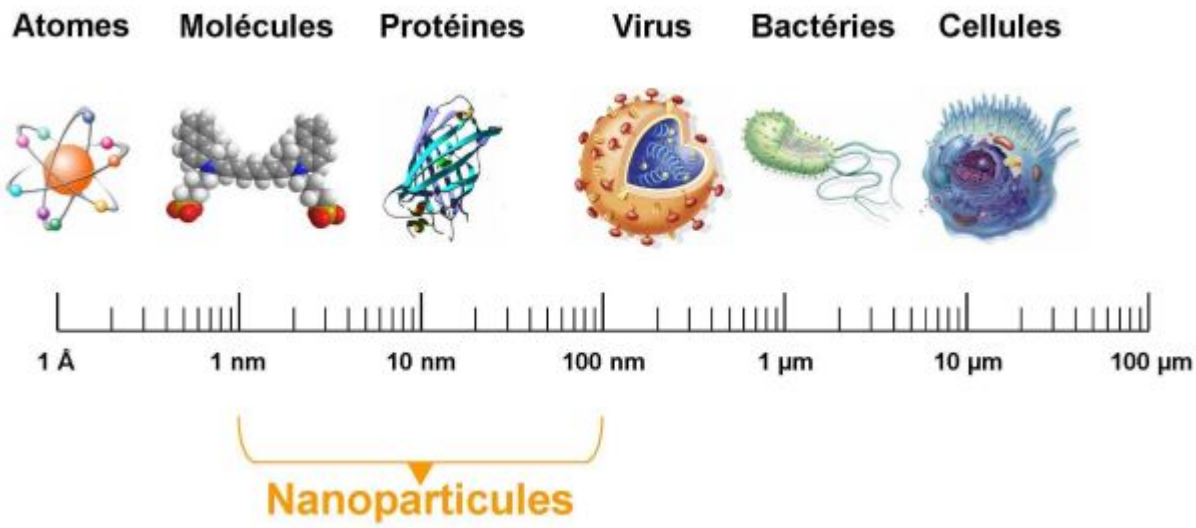


Figure 1.1: Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques [1].

Les nanopoudres SrO ont une morphologie hiérarchique qui peut aider à concevoir les dispositifs pour les capteurs de gaz, les cellules solaires, les semi-conducteurs dopés, les cellules solaires à colorant, les transistors, les électrodes pour les batteries lithium-ion, les supports de catalyseur et ainsi que les super condensateurs. La méthode Sol-Gel est considérée comme une méthode simple, efficace et pratique pour fabriquer de la nano-poudre SrO.

Les caractéristiques structurelles et morphologiques des nanoparticules de SrO ont été caractérisées et observées à l'aide d'analyses [2] :

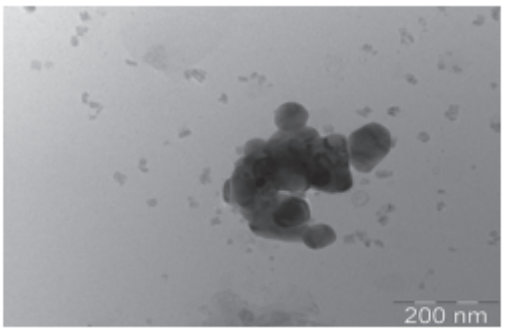


Figure 1.2: Image MEB de SrO nanoparticules [2] .

1.2.2 Forme en Couches minces

Au début des années 1980, les technologies à couches épaisses détrônent les premières, handicapées par leur coût de réalisation et certaines difficultés techniques à réaliser des

multicouches. Seules des applications très spécifiques comme les réseaux de haute précision, les circuits hyperfréquences, certains capteurs, subsistent alors en couches minces [5].

Dans certains aspects, des procédés de formation d'un chalcogénure métallique film mince sont fournis. Selon certaines méthodes, un métal un film mince de chalcogénure est déposé sur un Substrat dans un espace de réaction dans un processus de dépôt cyclique où au moins un cycle comprend la mise en contact alternativement et séquentiellement le Substrat avec un premier réactif métallique en phase vapeur et un second réactif chalcogène en phase vapeur. Sous certains aspects, procédés de formation d'une structure tridimensionnelle sur un Substrat Surface sont fournis [23].

1.3 Oxyde de strontium en écores terrestre

Le strontium a été découvert à la fin du XVIIIème siècle, Un nouveau minéral a été plus tard appelé strontianite et trouvé dans des minerais de plomb près du Village appelé Strontiane situé à l'Ecosse.

En 1790, Adair Crawford et William Cruickshank montrèrent que la strontianite constituait une nouvelle « terre », un oxyde d'un élément inconnu [24].

Il y a plus que 20 types de minerais contenant du strontium [25] et les deux principaux minéraux se présentent sous la forme de célestite ($SrSO_4$) et de strontianite ($SrCO_3$), et il comprend environ 0,037 % de la croûte terrestre.

Le strontium est omniprésent dans l'environnement et présent dans presque toutes les roches et tous les sols.

La concentration moyenne de strontium stable dans le sol est d'environ 240 ppm.

Le strontium est l'un des cinq principaux cations présents dans l'eau de mer à une concentration moyenne de 8,1 ppm [20]..

Par conséquent, le strontium est un constituant naturel des aliments, d'après des recherches approfondies on a montré que la plupart des produits alimentaires sont faibles en strontium.

La teneur en strontium dans l'air est en moyenne d'environ 20 ng m3 avec des concentrations plus élevées résultant des émissions des cheminées des centrales au charbon [25]
.

1.4 Procédés expérimentaux d'élaboration de SrO

Du fait des progrès technologiques, cela a conduit à l'étude de la matière sous forme de couches minces de plus en plus Depuis la seconde moitié du 20-éme siècle et s'est fortement

développée à la fin du siècle. Elle sont devenues l'une des voies les plus importantes de progrès tant en ce qui concerne la compréhension théorique des propriétés de la matière condensée que la miniaturisation ou le développement de nouveaux capteurs, dont la réalisation ne pourrait se faire sans cette technologie [26].

Les techniques utilisées pour la synthèse de couches minces de SrO peuvent être divisées en deux groupes : les processus chimiques et les processus physiques.

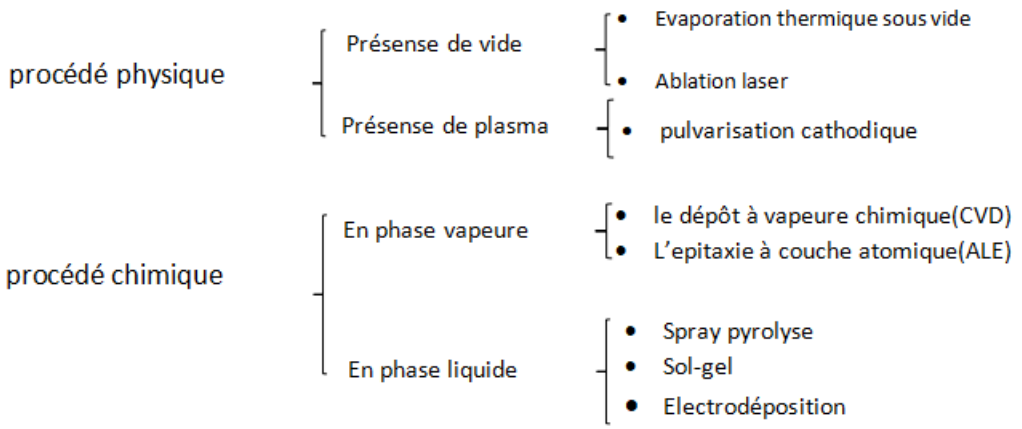


Figure 1.3: Principales méthodes de dépôt de Sro en couches minces.

1.4.1 Sol gel

La technique correspond à l'abréviation de « solution gélification ». L'idée de base est simple : un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par une réaction [4]. Le processus sol-gel comprend trois étapes :

- Préparation de la solution de déposition.
- Formation des couches minces par la méthode de trempage ou bien par la méthode de tournette.
- Traitement thermique [5].

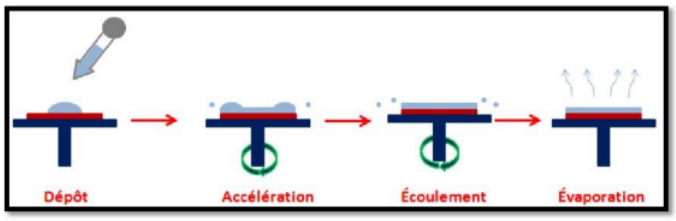


Figure 1.4: Schéma de principe de la technique spin coating [3].

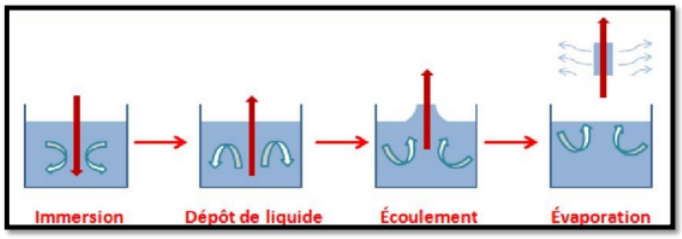


Figure 1.5: Schéma de Principe de la technique dip -coating [3].

Le « spin-coating » (Figure 1.4) et le « dip-coating » (Figure 1.5) sont les deux techniques les plus utilisées pour le sol gel .

- Le " spin-coating " ou centrifugation consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt.
- Le " dip-coating " ou trempé est le procédé qui consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt [26].

1.4.2 Pulvérisation cathodique

La technique de pulvérisation cathodique ayant une grande popularité en milieu industriel, a connu un grand succès dans le domaine de l'élaboration des métaux. La figure1.6 représente l'installation utilisée pour la pulvérisation cathodique, elle contient quatre éléments essentiels :

- Une enceinte équipée pour la pulvérisation (chambre de dépôt).
- Un système de pompage (primaire et secondaire) permettant d'atteindre des pressions très basses et d'entretenir une pression dynamique stable durant la période de dépôt.
- Un générateur de haute tension (continue DC ou radio fréquence RF).
- Un système d'injection de gaz [4].

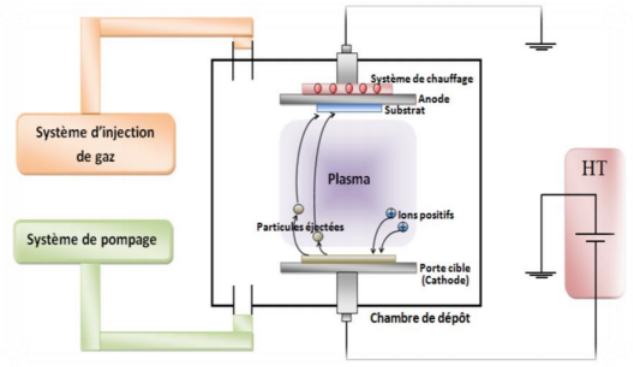


Figure 1.6: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [4].

1.4.3 Spray pyrolyse

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais Cette méthode a été utilisée pour le dépôt de films poreux, films denses et aussi pour la production de poudre [5].

Dans cette technique (Figure 1.7), une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. La technique de spray pyrolyse n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité [4].

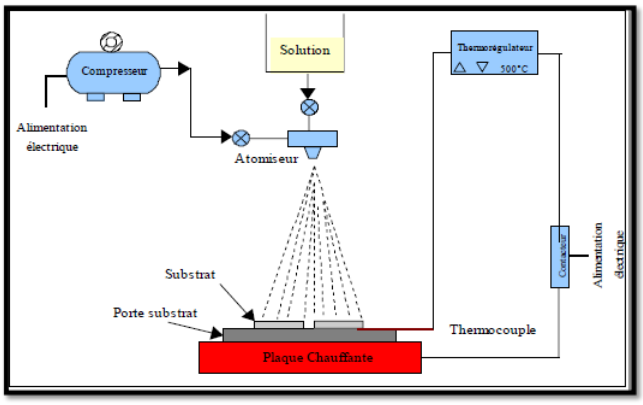
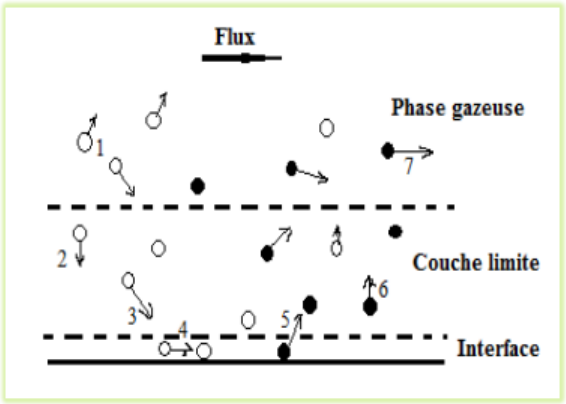


Figure 1.7: Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [3].

1.4.4 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Cette technique est appelée dépôt chimique en phase vapeur linéaire à chaud (HFCVD).Il est connu sous différents noms tels que CVD initié (I-CVD), CVD catalytique (Cat-CVD) et CVD à fil chaud (HWCVD) [27].

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) «Chemical Vapor Deposition» est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat donnant au moins un produit solide, la réaction est activée uniquement thermiquement, Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique (800 -1500 C). Cette méthode permet la croissance d'une grande variété de matériaux tels que des éléments purs, des composés, des solutions solides ou des matériaux composites sur différents substrats [5, 26] .



(1) Convection du réactif gazeux (flux dynamique).

(2) Diffusion du réactif vers le substrat.

(3) Adsorption du réactif sur le substrat.

(4) Réaction chimique de l'espèce adsorbée.

(5) Désorption des produits gazeux de la réaction.

(6) Diffusion de ses produits à travers la couche limite.

(7) Evacuation des gaz du système.

Figure 1.8: Schéma représentatif de la cinétique du procédé [5].

1.4.5 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Les techniques PVD consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température à l'aided'un filament ou avec un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien en utilisant un laser. Une fois évaporé, le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée [3]

Exemples de la technique physique de dépôt [28] :

— Evaporation thermique sous vide.
— Epitaxie par jets moléculaires.
— Pulvérisation cathodique .
— Dépôt par laser pulsé.

1.5 Application et intérêts des chalcogénures

Les chalcogénures de strontium tels que SrO, SrS et SrSe sont des membres des composés IIA-VI ; le groupe qui a suscité un grand intérêt au cours des dernières décennies, en raison de leur large éventail d'applications technologiques.

- Le verre de tube image de télévision, la catalyse, les dispositifs luminescents microélectroniques, la dosimétrie des rayonnements, les dispositifs luminescents stimulés optiquement à haute résolution rapide et les dispositifs sensibles aux infrarouges [29].
- La détection de gaz photoélectrique, thermoélectriques et des capteurs de gaz toxiques, une telle conception à cellules fermées offre une performance importante [30].
- Applications en microélectronique, catalyse et dispositifs optoélectroniques [31].
- Les sulfures de métaux alcalino-terreux sont utilisés comme cathodes à rayons X et photo luminophores [32].
- Ils sont également utilisés comme matériau hôte pour diverses applications allant des couches minces photo et électroluminescentes aux dispositifs magnéto-optiques, en particulier dans les dispositifs électroluminescents à couche mince émettant du bleu violet (TFEL) à haute luminance, qui fonctionnent à un niveau de puissance élevé et à haute température [33].
- Les chalcogénures de strontium ont utilisés pour des applications technologiques potentielles dans les diodes électroluminescentes (LED) et les diodes laser (LD).
- utilisés comme matériaux pour la fabrication de couches minces photovoltaïques à hétérojonction (PV) dispositifs [34].
- SrO a été étudié comme matériau de revêtement potentiel pour les cathodes thermoïoniques comme les cathodes métalliques communes et les nanotubes de carbone. De plus, en raison de sa vitesse de réaction contrôlable avec l'acide acrylique, SrO a été couramment utilisé comme catalyseur respectueux de l'environnement [35].
- SrO peut catalyser certaines réactions physico-chimiques, comme la réaction d'oxydation du méthane, la réaction d'oxydation du propane et la réaction d'oxydation du nitroaldéhyde [17] , par exemple, Liu et al. [36] ont utilisé SrO pour fabriquer un catalyseur alcalin solide lors de la préparation de biodiesel.

1.6 Choix de l'oxyde de strontium

SrO est un oxyde alcalino-terreux et en raison de sa bande interdite indirecte, il peut être utilisé comme catalyseur et a également une application en microélectronique.

Il a une caractéristique transparente qui lui permet d'être applicable pour des applications optoélectroniques [37].
Il entre dans la composition de certains catalyseurs de déshydrogénation, il peut utiliser comme catalyseur dans la ré-estérification des corps gras par le glycérol.
Il est utilisé dans les industries des verres, émaux et céramiques, surtout pour ses propriétés de fondant.
On l'utilise aussi dans les ciments, et Il est employé comme source de composés du strontium, spécialement de peroxyde [38].
L'oxyde de strontium est un matériau représentatif à k élevé avec une constante diélectrique de 13,1, ce qui en fait un candidat alternatif solide pour les applications LC avancées [35] .

1.7 Propriétés physiques de l'oxyde de strontium

L'oxyde de strontium (SrO) est classé comme un oxyde alcalino-terreux (similaire à MgO, CaO et BaO), les caractéristiques de SrO comme sa transition de phase structurelle, ses constantes élastiques et sa structure électronique ont été largement étudiées par de nombreux groupes de rechercheurs [35] .

Diverses recherches expérimentales et théoriques ont étudié l'état fondamental et les propriétés structurelles, élastiques électroniques et optiques à haute pression, tels que Cortona et Monteleone [39] ont rapporté les propriétés structurelles de SrO et sa transition de phase de la structure B1 à B2 en utilisant des calculs DFT relativistes complets avec approximation de densité locale (LDA), Sato et al [40] ont exploré que la pression de transition SrO était de 36 ($\pm$ 4) GPa, Varshney et al ont étudié les propriétés mécaniques, élastiques et thermodynamiques dépendantes de la pression et de la température des structures B1 et B2 de SrO en utilisant le potentiel d'interaction interatomique avec Coulomb à longue portée avec des interactions de transfert de charge, des effets d'énergie au point zéro [16] ,Rieder et al [41] ont mesuré la dispersion des phonons de la phase FCC de l'oxyde de strontium à 300 K dans la direction de propagation par la méthode de diffusion inélastique des neutrons, Galtier et al [42] ont obtenu des spectres de phonons de SrO à température ambiante.

A environ 140 GPa, la majeure partie de la croute terrestre est constituée d'oxyde de Strontium, et plusieurs propriétés varient considérablement avec la pression, par conséquent il a une importance géophysique.

L'oxyde de Strontium est généralement de phase FCC avec une structure NaCl et il est stable à l'état fondamental avec nombre de coordination de 6, et lorsqu'on augmente

la pression, il peut se transformer en phases BCC avec une structure similaire à CsCl, et le nombre de coordination est de 8 [17] .

1.7.1 Propriétés structurales

L'oxyde de strontium SrO forme un système ionique important. Dans des conditions normales de température et de pression, qui appartient au groupe II-VI du tableau périodique des éléments qui cristallisent sous forme de cristaux de NaCl dans un état stable. Ils ont également étudié la pression de transition de phase entre la phase (la structure de NaCl) et la phase (la structure du chlorure de césium CsCl). Ils sont des semi-conducteurs de type IIA-VIA [43].

Les configurations électroniques atomique des atomes constituant le composé SrO sont donnés par :

Sr : [Kr] $5s^2$

O : [He] $2s^2 2p^4$

1.7.1.1 Structure NaCl (B1)

Sous certaines condition, SrO cristallise sous forme de NaCl comme le montre (la figure 1.9).

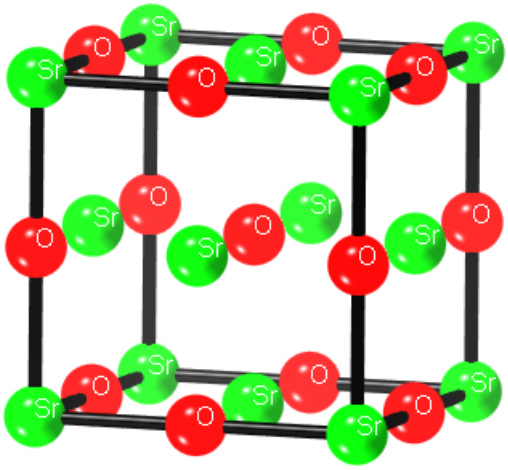


Figure 1.9: Structure SrO du modèle de structure NaCl (B1).

Dans cette structure, les ions Cl^- constituent un réseau cubique à face centrées (CFC) ; ils occupent les sommets et les centres des faces d'un cube d'arête a, les ions Na^+ occupent les sites octaédriques du réseau.

— Origine sur l'anion :

Cl^- : (000) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)
Na^+ : (1/2 1/2 1/2) (1/2 0 0) (0 1/2 0) (0 0 1/2)

— Origine sur le cation :

Cl^- : (1/2 1/2 1/2) (0 0 1/2) (1/2 0 0) (0 1/2 0)
Na^+ : (000) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)

Chaque cation Na^+ est entouré de 6 anions Cl^- situés à la même distance a/2. De même chaque anion Cl^- est entouré par 6 cations Na^+ à la même distance a/2. L'indice de coordination est donc 6 pour les cations Na^+ et 6 pour les anions Cl^- : coordination 6-6.

Le groupe d'espace dans la notation de Hermann-Mauguin est $Fm\bar{3}m$ ($N°225$) [44].

1.7.1.2 Structure (CsCl)(B2)

SrO a une autre structure sous l'influence de certains facteurs (figure1.10).

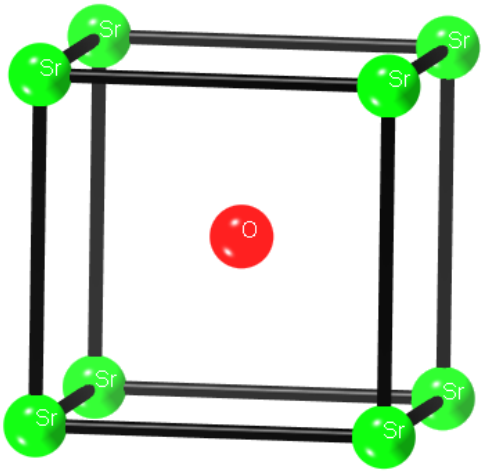


Figure 1.10: Structure SrO du modèle de structure CsCl (B1).

Les anions Cl^- forment un réseau cubique simple : ils occupent les sommets d'un cube d'arête a. Les cations Cs^+ occupent le centre du cube, déduits l'un de l'autre par une translation de (1/2, 1/2, 1/2) .Les ions Cs^+ occupent les sommets et les ions Cl^- occupent le centre du cube

Origine sur l'anion :		Origine sur le cation :
Cl^- :(000)	Tr (1/2 1/2 1/2)	Cl^- :(1/2 1/2 1/2)
Cs^+ :(1/2 1/2 1/2)	$\Longrightarrow$	Cs^+ :(000)

La maille élémentaire comporte 8 anions Cl^- comptant chacun pour 1/8 et un ion Cs^+. Le groupe d'espace dans la notation de Hermann-Mauguin est $Pm\bar{3}m$ ($N°221$) [32] [44].

Il y a des facteurs qui doivent être déterminés pour connaître les propriétés structurelles, la constante de réseau d'équilibre, a_{eq}, le module de bulk, B_{eq}, et sa première dérivée de pression, B'_{eq} a été déterminée pour les deux structures considérées, (B1) et CsCl(B2) de SrO, en calculant l'énergie totale à plus [29] .

$$E(V) - E(V_{eq}) = \frac{B_{eq}V}{B'_{eq}}\left[\frac{(V_{eq}/V)^{B'_{eq}}}{B'_{eq}-1}+1\right] - \frac{B_{eq}V_{eq}}{B'_{eq}-1} \tag{1.1}$$

Le module de compressibilité est donné par :

$$B_{eq} = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = V\frac{\partial^2 E}{\partial^2 V} \tag{1.2}$$

Et sa dérivée $B_{eq'}$ est donnée par :

$$B'_{eq} = \left(\frac{\partial B_{eq}}{\partial p}\right)_T \tag{1.3}$$

avec

$$P = \frac{B_{eq}}{B'_{eq}}\left[\left(\frac{V_{eq}}{V}\right)^{B'_{eq}} - 1\right] \tag{1.4}$$

1.7.1.3 Transition de phase de la structure B1 à la structure B2

Des études dans de nombreux travaux théoriques et expérimentaux ont prouvé que la phase de la structure NaCl change en structure CsCl avec un changement de pression ou de température et d'autres facteurs.

Les études ont également montré que SrO avec une structure de B1(NaCl) se transforme en une structure de B2 (type CsCl) à haute pression [40] . La translation de phase est d'environ 36 GPa dans SrO [23], Il a été observé pour la première fois par Sato et al [43]. Les scientifiques Liu et Bassett ont également calculé la valeur de la compressibilité de la phase B1 du complexe SrO, qui est de 91 GPa - 90,6 GPa [12].

La transition de l'état B1 à la transition de phase B2 pour les composés, si et seulement si leur enthalpie à cette pression est égale (état d'équilibre thermique). A l'étude comme suit [29] :

$$H = E_{tot}(B1) + P_tV_t(B1) = E_{tot}(B2) + P_tV_t(B2) \tag{1.5}$$

avec

$$P_t = \frac{E_{tot}(B1) - E_{tot}(B2)}{V_t(B1) - V_t(B2)} \tag{1.6}$$

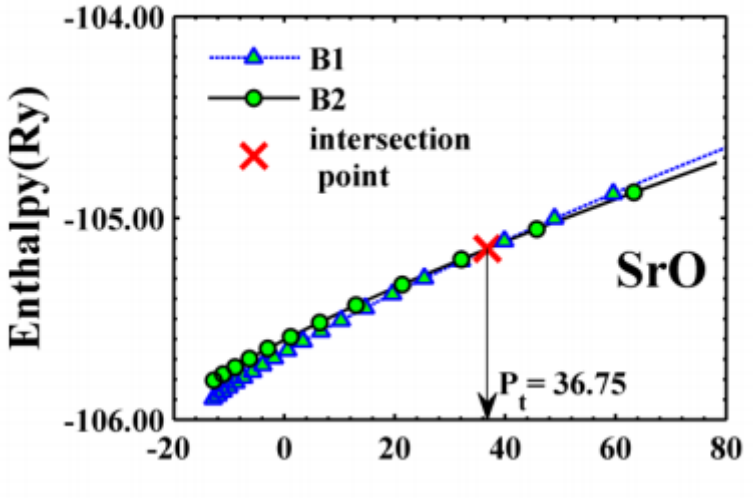


Figure 1.11: Enthalpie en fonction de la pression pour SrO, composés dans les structures B1 et B2. Aux points d'intersection, la transition de la structure B1 à B2 se produit [6].

1.7.2 Propriétés morphologiques

1.7.2.1 Propriétés morphologiques d'une couche mince de SrO nanostructure

Une couche mince de SrO nanostructure d'une épaisseur de 139 nm a été déposée par une technique de dépôt en bain chimique sur des substrats de verre en utilisant $SrC_{12}.6H_2O$ et NaOH comme précurseurs cationiques et anioniques sans agents complexant.

- Les nano cristaux de SrO sont uniformément répartis sur tout le substrat, la granulométrie de l'oxyde de strontium varie de 29 à 200 nm, cela est dû au fait que les particules primaires plus petites ont une grande énergie libre de surface et auraient donc tendance à s'agglomérer plus rapidement et à se développer en grains plus gros.

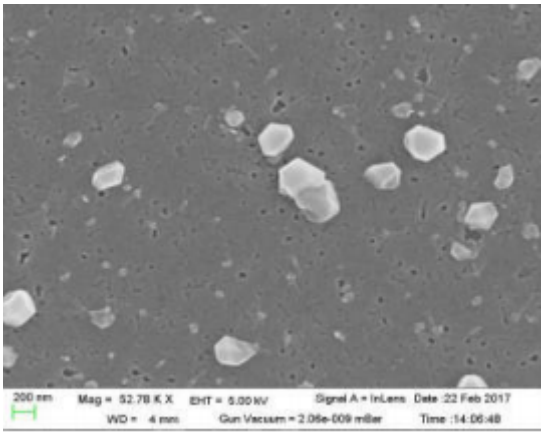


Figure 1.12: Image MEB d'une couche mince de SrO [7].

- Le pic (1 1 1) observé dans le diagramme de diffraction des rayons X à $30,30°$ est dû à la structure cubique de SrO par rapport à la carte de données de diffraction des rayons X standard [JCPDS : 74-1227].
- La taille moyenne des cristaux du film mince a été déterminée à partir du pic (1 1 1) en utilisant la formule de Debye - Scherer,
  D= $0{,}9\lambda/\beta \cos\theta$; où λ est la longueur d'onde utilisée (0,154 nm) ; β est la largeur de la ligne angulaire à la moitié de l'intensité maximale en radians et θ est l'angle de Bragg alors La taille moyenne est de 29 nm, indiquant la nature nanocristalline des matériaux.

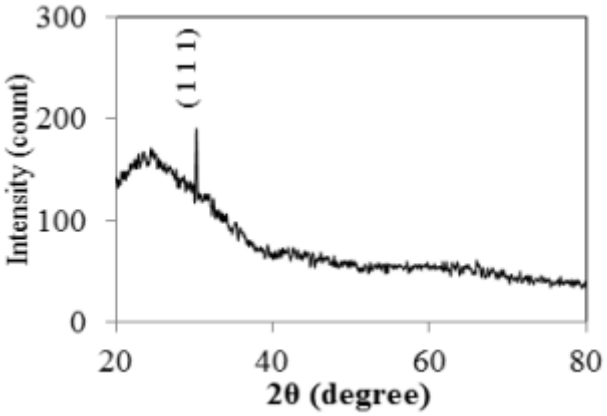


Figure 1.13: Diagramme de diffraction des rayons X de la couche mince de SrO [7].

- Le spectre FTIR de la couche mince d'oxyde de strontium déposé sur un substrat en verre est illustré à Figure 1.14 et le pic observé à 457.13, 844.82 et 1029.99 cm^{-1} correspond aux fréquences de vibration asymétrique et symétrique de liaison Sr-O [7].

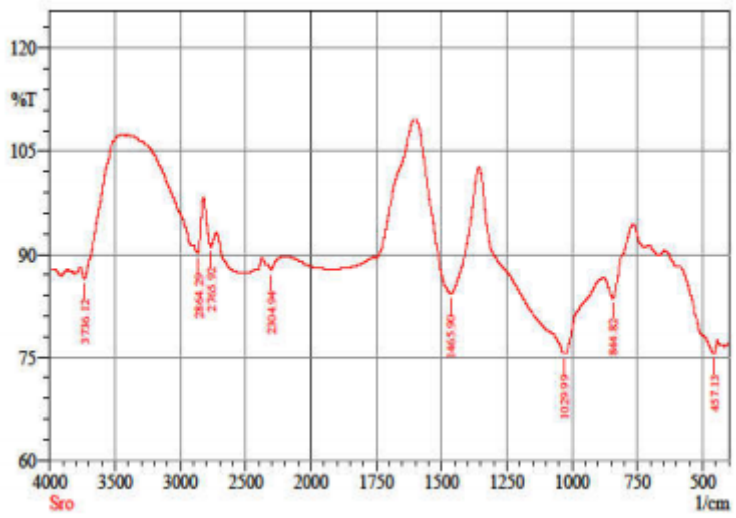


Figure 1.14: Spectres FTIR de la couche mince de SrO [7].

1.7.3 Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques de la matière réside dans le fait qu'elles permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons formées entre les différents éléments de la matière [45], la nature du matériau (conducteur, semi-conducteur ou isolant), la nature de l'écart et la valeur de son énergie. Cette analyse permet également de mieux comprendre les différentes propriétés du matériau au niveau macroscopique [46].

1.7.3.1 Zone de brillouin

En physique du solide, la zone de Brillouin est définie comme un sous-ensemble de l'espace réciproque de volume minimal permettant de décrire entièrement les fonctions périodiques dans cet espace [9] est nécessaire pour décrire les propriétés des cristaux vibrants ou électroniques dans lesquels joue la symétrie transrationnelle un rôle nécessaire [15] .

1.7.3.2 Première zone de Brillouin de la maille CFC

La première zone de Brillouin est définie de manière unique comme la maille primitive dans l'espace réciproque. et est la cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque [47].

Cette première zone possède la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube dans la structure Rock-Salt (Figure 1.15). Cet espace de réseau réciproque est caractérisé par des points et des lignes de haute symétrie [8].

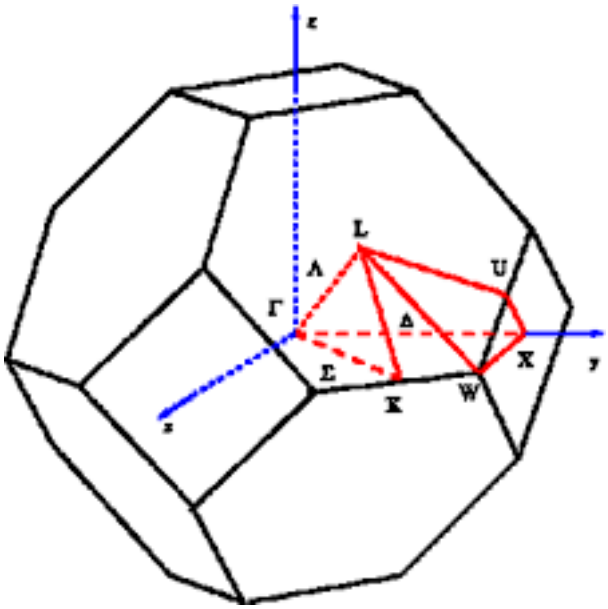


Figure 1.15: Première zone de Brillouin de CFC avec les points de haute symétrie [8].

1.7.3.3 Première zone de Brillouin de la maille CS

La première zone de Brillouin ainsi les points de haute symétrie sont illustrés dans la figure 1.16 :

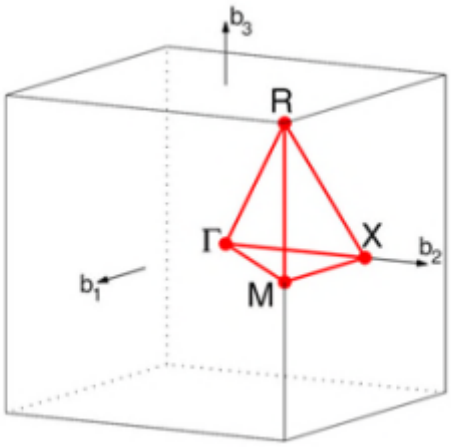


Figure 1.16: : Première zone de Brillouin de la maille CS [9]

1.7.3.4 Structure des bandes d'énergies

Les semi-conducteurs sont définis comme des matériaux situés entre les conducteurs et les isolants en termes de conductivité électrique et se caractérisent par la présence de trois bandes, la bande de conduction, la bande de valence et la bande interdite [12].

Les extremums de la structure de bande des semi-conducteurs II-VI sont situés au centre de la zone de Brillouin. Les semi-conducteurs II-VI ont une bande de conduction (BC) qui est due à l'orbitale s de l'atome de la colonne II et une bande de valence (BV) qui est due l'orbitale p de l'atome de la colonne VI [48].

1.7.3.5 Gap direct et gap indirect

Dans les semi-conducteurs, le gap est défini comme la bande interdite, Si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde k le semi-conducteur est dite à gap direct. 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 le semi-conducteur est dit à gap indirect [10].

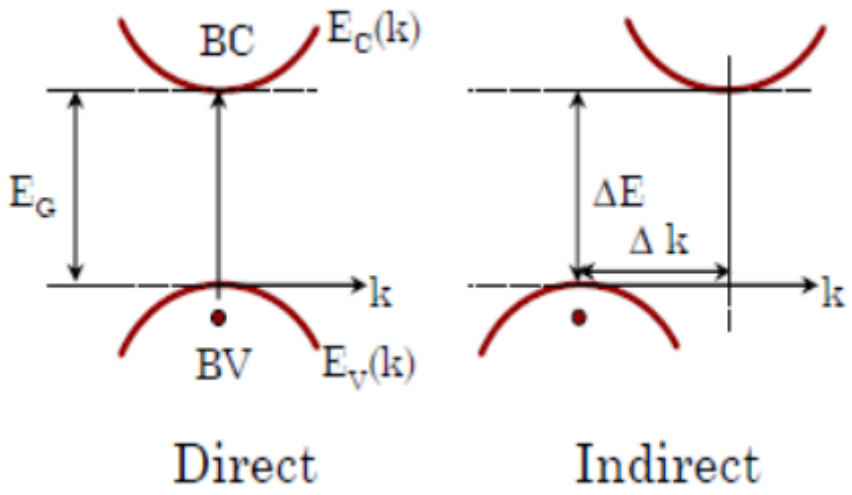


Figure 1.17: Gap directe et gap indirect [10].

Dans ce cas, ils ont calculé les structures de bandes électroniques de composé SrO dans la phase rock Salt (B1).

Structures de bandes électroniques calculées pour SrO en utilisant (a) GGA, (b) GGA + U et (c) la méthode SX. L'écart minimum est mis en surbrillance et ombré en gris. L'énergie zéro est placée dans le VBM.

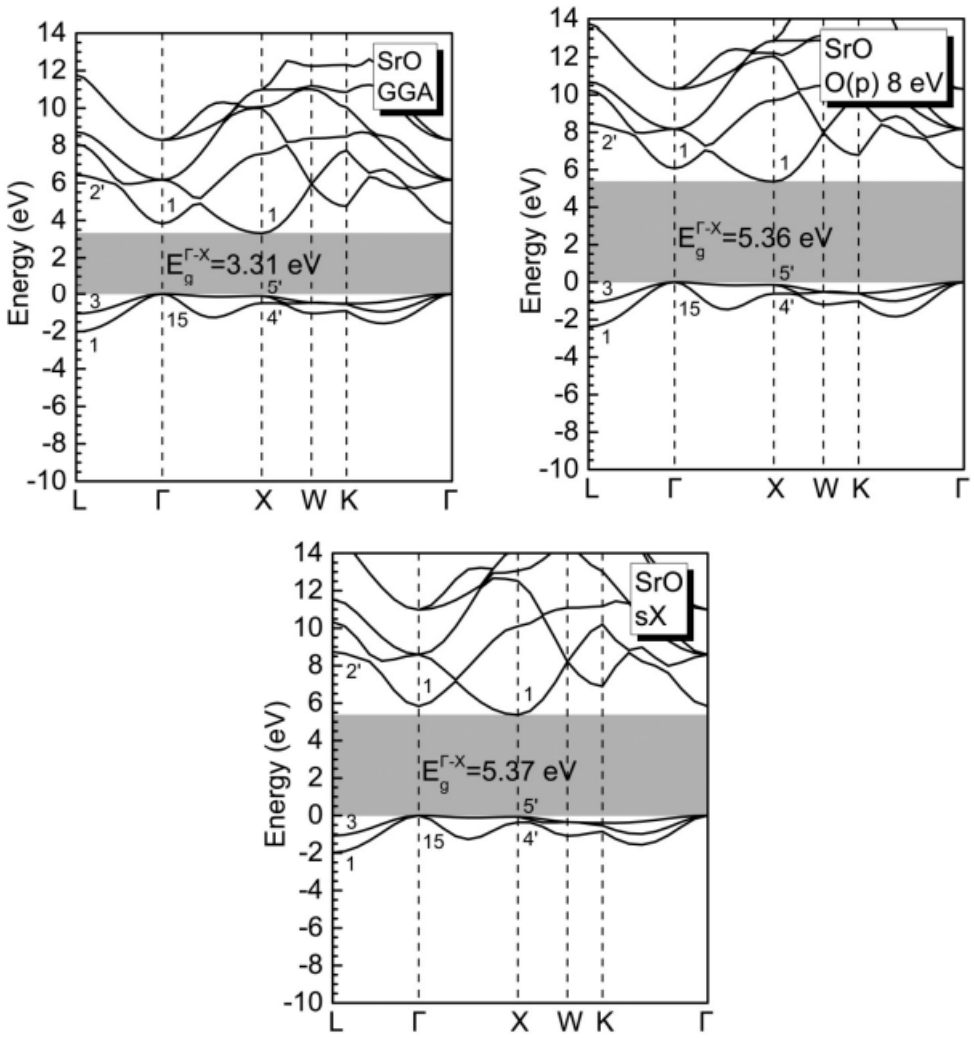


Figure 1.18: Structures de bande de SrO dans la phase rock Salt [11].

SrO est inhabituel dans la mesure où sa bande de valence a la forme standard avec VBM en $\sum$, sa bande de conduction à un minimum local en $\sum$ mais un minimum absolu en X. C'est à dire SrO a une bande de gap indirect avec une bande interdite située entre les points $\sum$ et X de la zone de brillouin [11].

1.7.3.6 Densité d'état électronique

La densité électronique des états DOS est l'une des propriétés électroniques les plus importantes qui nous permettent d'étudier la nature des liaisons chimiques dans un atome. En utilisant l'état de densité totale (TDOS) et de densité partielle (PDOS) du complexe SrO dans phase (B1) et (B2), la nature de la structure de bande électronique peut être déterminée [29].

Pour calculer le potentiel d'échange et la corrélation, nous avons principalement utilisé

la méthode d'approximation généralisée (GGA-PBE) telle que définie par les chercheurs Perdew-Burke-Ernzerhof, Il est le plus couramment utilisé dans les calculs à l'état solide [49].

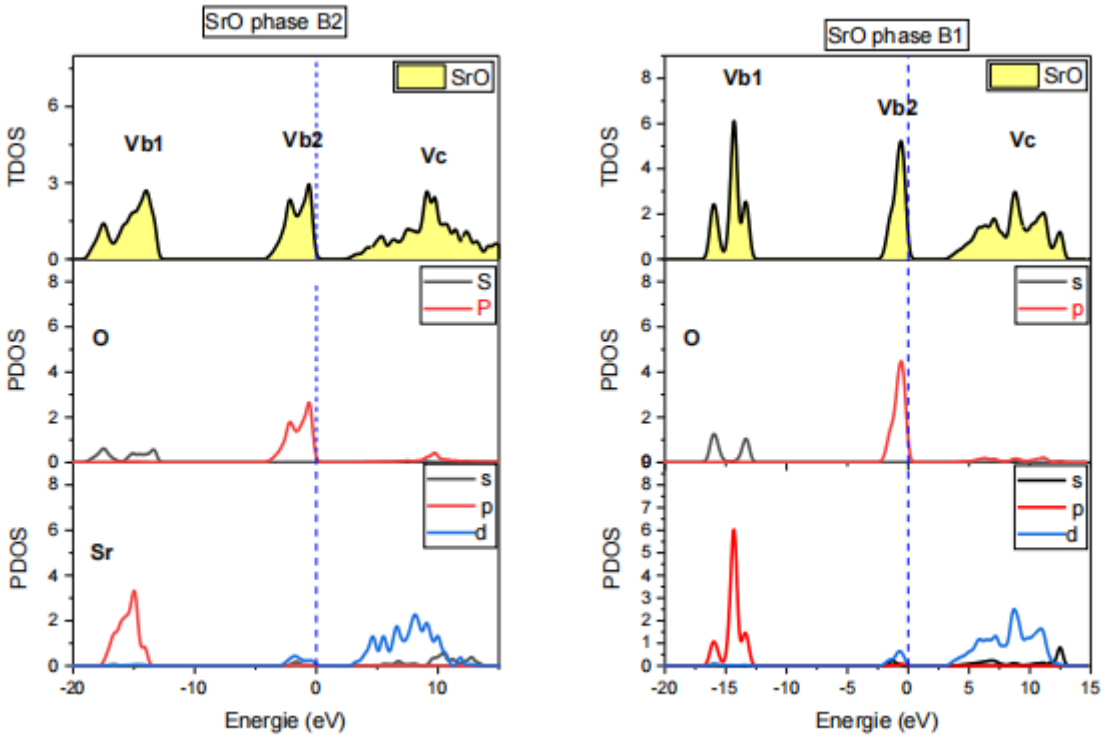


Figure 1.19: Densité d'état total et partiel du composé SrO en phase (B1) et (B2) [12].

On peut conclure de la figure(1.19) que les bandes de valence sont constituées de trois régions dans le composé SrO presque identiques dans les deux phases B1 et B2 (Vb1 ; Vb2 ; Vc) [12].Et noter que l'énergie de Fermi le niveau est pris comme origine des énergies à 0 eV [50].

Il y a aussi un grand intérêt à étudier la masse effective des électrons, qu'est importants pour les propriétés électroniques.

Les différentes masses effectives sont obtenues de l'expression :

$$m^* = \pm\hbar^2 \left(\frac{d^2 E_K}{dK^2}\right)^{-1} \tag{1.7}$$

Le résultat de la masse effective de SrO obtenue par Ghebouli [51] :

$$m^*_{SrO} = 0.538 - 0.007p + 8.71 \times 10^{-5} p^2 \tag{1.8}$$

1.7.4 Propriétés élastiques

Les constantes élastiques sont des paramètres importants qui décrivent la relation entre déformation et contraintes d'un solide sous l'influence des forces externes, et elle est présente dans beaucoup domaines comme la construction mécanique, génie civil, technologie aéronautique. . . etc

Les propriétés élastique des solides sont liées à plusieurs propriétés fondamentales de la matière, telle que l'équation d'état, la chaleur spécifique, vitesse du son, la température de Debye, le point de fusion [43].

L'étude des propriétés élastique sert à déterminer la stabilité structurale et les mécanismes des liaisons entre les atomes, ainsi que le bon choix du matériau pour une application donnée. En particulier, ils fournissent des informations sur la stabilité et la rigidité des matériaux.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'oxyde de Strontium est généralement de phase FCC avec une structure NaCl et lorsqu'on augmente la pression, il peut se transformer en phases BCC avec une structure similaire à CsCl, alors ces composés étant à symétrie cubique, donc il n'y a que trois constantes élastiques indépendantes, à savoir C_{11}, C_{12} et C_{44}, et le calcul de ces trois constantes sera suffisant pour la description des propriétés mécaniques.

- La constante C_{11} définit la mesure de la résistance à la déformation produite par une contrainte suivant les directions $\langle 100 \rangle$, on parle d'élasticité de la longueur.
- La constante C_{44} est la mesure de la résistance à la déformation dans le cas d'une contrainte de cisaillement suivant les diagonales, on est dans le cas d'élasticité de la forme.
- La constante C_{12} n'a pas d'interprétation physique directe, mais sa combinaison linéaire avec les constantes C_{11} et C_{44} permet le calcul du module de compressibilité B, celui du cisaillement G et le facteur d'anisotropie de Zener A.

Alors, un ensemble de trois équations est nécessaire pour déterminer les trois constantes, ce qui signifie que trois types de déformation doivent être appliqués aux cristaux de départ [15] .

- La première équation consiste à calculer le module de compressibilité B, lié aux constantes élastiques par la formule suivante [51] :

$$B = \left(\frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \right) \tag{1.9}$$

- La seconde consiste à choisir cette contrainte de sorte que le volume de la cellule

unitaire soit conservé (déformation tétragonale) :

$$C_{11} - C_{12} \tag{1.10}$$

- Le dernier type de déformation est une distorsion rhomboédrique, qui donne :

$$C_{11} + C_{12} + 4C_{44} \tag{1.11}$$

- La condition de stabilité mécanique dans une structure cubique entraîne les restrictions suivantes (les critères de stabilités) sur les constants élastiques sont [15] :

$$C_{11} - C_{12} > 0; C_{11} + C_{12} > 0; C_{11} > 0; C_{44} > 0; C_{12} < B < C_{11} \tag{1.12}$$

Pour décrire expérimentalement le comportement élastique d'une structure, il est possible de calculer d'autres constantes mécaniques (élastiques), comme : le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G) et le facteur d'anisotropie de Zener (A)... etc., et les méthodes le plus souvent utilisées pour calculer ces modules à partir des Cij sont la méthode de Voigt [52], la méthode de Reuss [53] et la méthode de Hill [54] .

1.7.4.1 Module de compressibilité B

Le module de compressibilité est une grandeur thermodynamique, définie à partir de variables d'état P, T et V. On remarque qu'elles sont liées à l'équation d'état V(P). Par définition, le module de compressibilité B est donné par [43] :

$$B = -V_0 \frac{\delta P}{\delta V} \frac{}{V - V_0} \tag{1.13}$$

Pour un système cubique le module de compressibilité B est donné par la relation (1.1) [15] .

1.7.4.2 Module de rigidité G

Le module de rigidité G est aussi appelé module de cisaillement, de glissement, de Coulomb ou de Lamé [43].

Le module G est la résistance à la déformation produite par une contrainte de cisaillement appliquée suivant la direction $\langle 110 \rangle$. Dans le cas de la symétrie cubique ce module

est défini par la relation suivante [15] :

$$G = \frac{1}{2}\frac{\frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} + \frac{5C_{44}}{C_{11} - C_{12}}}{4C_{44} + 3\left(C_{11} - C_{12}\right)} \tag{1.14}$$

Le module G est lié au coefficient de poisson ϑ et le module de Young E par la relation [43] :

$$G = \frac{E}{2(1+V)} \tag{1.15}$$

1.7.4.3 Module de Young E

Le module de Young ou d'élasticité E est la résistance du solide à la déformation uni-axiale.

Ce module dépend de l'énergie des liaisons entre atomes, la nature des forces élastiques de rappel et la structure du matériau (amorphe, cristallin), il s'exprime en fonction des modules de compressibilité B et de cisaillement G par la relation suivante [43] :

$$E = \frac{9GB}{3B + G} \tag{1.16}$$

1.7.4.4 Coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson ϑ caractérise la traction et la compression du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

Dans le cas d'un système cubique, le coefficient de Poisson est défini comme [43] :

$$\vartheta = \frac{(3B - G)}{[2(3B + G)]} \tag{1.17}$$

1.7.4.5 Facteur d'anisotropie de Zener A

Le facteur de Zener A définit la constante de cisaillement dans le cas isotrope.

$$A = 2\frac{C_{11}}{C_{11} - C_{12}} \tag{1.18}$$

Si le facteur A est égal à l'unité, on parle d'une isotropie parfaite.

Si A est inférieure ou supérieure à l'unité le cristal est anisotrope [15] .

1.7.5 Propriétés optiques

Les différentes façons dont la lumière interagit avec la matière sont l'absorption, la transmission, la réflexion, l'indice de réfraction, la diffusion ou l'émission. Ces propriétés dépendent de l'énergie. L'étude des propriétés optiques des solides est un outil puissant pour comprendre les propriétés électroniques des matériaux car la dépendance énergétique des propriétés optiques est liée à la structure de la bande [18].

1.7.5.1 Fonction diélectrique

Les propriétés optiques de tout matériau peuvent être illustrées en termes de ses fonctions diélectriques complexes dépendant de la fréquence $\varepsilon(\omega)$ [33] . qui peut être décomposée en partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ à souvent [18] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \tag{1.19}$$

$$\begin{cases} \varepsilon_2(\omega) = \dfrac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0}\Sigma_{k,\nu,c}| < \Psi_k^c|\overrightarrow{\mu}.\overrightarrow{r}|\Psi_k^\nu > |^2\delta(E_k^c - E_k^\nu - \hbar\omega) \\ \varepsilon_1(\omega) = 1 + \dfrac{2}{\pi}P\int_0^\infty \dfrac{\omega'\varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \end{cases} \tag{1.20}$$

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique est calculée à partir de la partie imaginaire en utilisant la transformation de Kramers-Kronig .

Où

- P :Implique la valeur principale de l'intégrale
- e : est la charge de l'électron
- ω :est la fréquence des photons incidents
- Ω :est le volume du cristal et $\overrightarrow{r}$ est le vecteur de position $\overrightarrow{\mu}$ est le vecteur unitaire définissant la polarisation de l'onde électromagnétique incidente
- Ψ_k^c et Ψ_k^ν sont les fonctions d'onde de la bande de conduction et de la bande de valence

1.7.5.2 Indices de réfraction n(ω)

L'ensemble des effets intrinsèques correspondant aux processus d'interaction lumière matière est contenu dans la fonction diélectrique ou de manière équivalente, l'indice complexe qui est donnée par l'expression suivant [18] :

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + iK(\omega) \tag{1.21}$$

L'indice de réfraction $n(\omega)$ a été calculé à partir de leurs valeurs $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ en

utilisant la relation suivante [19] [33] :

$$\tilde{n}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \tag{1.22}$$

Le coefficient d'extinction (ω) caractérise l'intensité de l'interaction dans un phénomène de diffusion.

1.7.5.3 Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$

Le coefficient d'absorption inter bandes $\alpha(\omega)$ caractérise la partie d'énergie absorbée par le solide [18].

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega K(\omega) \tag{1.23}$$

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \tag{1.24}$$

les études Ghebouli pour le composé SrO [51] :

Les données obtenues par nos calculs se sont avérées mieux ajustées par une procédure des moindres carrés donnant les relations suivantes :

$$SrO \begin{cases} \varepsilon_1(\omega) = 3.793 + 0.005p + 1.5 \times 10^{-5} p^2 \\ n = 1.947 + 0.001p + 2.85 \times 10^{-6} p^2 \end{cases} \tag{1.25}$$

- SrO est un composé non magnétique et il est stable dans la structure du sel gemme avec une constante de réseau de 5,16 . Rao et al ont rapporté une bande interdite expérimentale de 5,9 eV dans SrO.
- Des propriétés électroniques, magnétiques et semi-métalliques ont été rapportées dans SrO dopé avec des métaux de transition 3D comme V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni.
- Yogeswari et al ont rapporté une propriété semi-métallique dans SrO dopé avec des halogènes F, Cl. Br, I, Le ferromagnétisme a été rapporté avec la substitution de l'azote / carbone dans les oxydes alcalino-terreux par la théorie de la fonctionnelle de la densité.
- Donc, les métaux de transition 3D sont très efficaces pour modifier la structure électronique, les propriétés magnétiques de l'oxyde de strontium, par exemple le dopage des atomes de Ti et de Cu modifie la caractéristique semi-conductrice non magnétique à large bande interdite de SrO en ferromagnétique avec des caractéristiques semi-métalliques.
- A partir de la densité partielle d'états, on pourrait voir le caractère semi-métallique

avec des caractéristiques métalliques et semi-conductrices ; $Ti_{0.125}$ $Sr_{0.875O}$ montre un caractère métallique en spin up mais un semi-conducteur en spin down et $Cu_{0.125}$ $Sr_{0.875O}$ présente une nature semi conductrice en spin up mais un métal en spin down, cela montre qu'avec le changement d'impureté (dopant), l'inversion de spin a lieu dans SrO.

- Ainsi, une bande interdite directe a été observée dans les deux composés $Ti_{0.125}$ $Sr_{0.875O}$ et $Cu_{0.125}$ $Sr_{0.875O}$ égales à 2,91 eV et 2,45 eV respectivement, alors le dopage des atomes de métaux de transition 3D provoque une modification de la bande interdite, comme on le voit dans la structure de la bande, présentant un caractère semi-métallique dans les nouveaux composés dopés.
- L'origine du moment magnétique est due au spin des électrons de valence. Ainsi, les électrons de valence des atomes induisent un moment magnétique dans les composés $Ti_{0.125}$ $Sr_{0.875O}$ et $Cu_{0.125}$ $Sr_{0.875O}$.
- Les atomes dopants Ti et Cu sont la principale source d'aimantation et le moment magnétique de $Ti_{0.125}$ $Sr_{0.875O}$ et $Cu_{0.125}$ $Sr_{0.875O}$ est de 1,55496 μB et 0,41440 μB respectivement.
- Dans le composé $Ti_{0.125}$ $Sr_{0.875O}$, certains atomes d'oxygène fournissent des valeurs négatives de moment magnétique indiquant un moment magnétique antiparallèle aux atomes de Ti et Sr car leurs valeurs de moment magnétique sont positives, et comme le site interstitiel a une valeur positive de moment magnétique égale à 0,46758 μB, il ajoute sa contribution au moment magnétique total de la super cellule, mais dans$Cu_{0.125}$ $Sr_{0.875O}$, le site interstitiel composé contient une valeur négative du moment magnétique qui indique son effet anti-parallèle au moment magnétique parallèle contenant des atomes.
- Par conséquent, on pourrait dire que les atomes qui détiennent des valeurs négatives et positives du moment magnétique interagissent de manière antiferromagnétique.
- Les dopants Ti et Cu sont des atomes non magnétiques, mais après avoir été dopés dans SrO, qui est également un composé non magnétique, induit un moment magnétique dans les nouveaux composés formés.
- Le ferromagnétisme semi-métallique a été obtenu, propriété basée sur le spin et ayant des applications dans le domaine de la spintronique [37] .

1.8 Autre propriétés de l'oxyde strontium

1.8.1 Propriétés thermoélectriques

Actuellement, en raison de la crise énergétique causée par diverses activités humaines, il est nécessaire de développer des matériaux thermoélectriques à hautes performances.

L'énergie électrique est une source d'énergie essentielle dans la vie humaine, mais la production d'électricité traditionnelle au charbon ne répond plus aux besoins de protection de l'environnement et de conservation de l'énergie. Le générateur thermoélectrique est un moyen propre de produire de l'électricité, car il peut réduire efficacement l'émanation de gaz à effet de serre tels que le CO_2 et le N_2O.

Ensuite, les matériaux thermoélectriques sont capables de transformer la chaleur perdue en électricité avec l'indice appelé valeur ZT qui reflète l'efficacité, on peut utiliser la formule suivante pour calculer ZT :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{K_l + K_e} \tag{1.26}$$

Où σ est la conductivité, K_l est la conductivité thermique du réseau, K_e est la conductivité thermique électronique et S est le coefficient Seebeck [17] .

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales, morphologique, électronique, électrique, optiques et autre propriétés du composé SrO de groupe II-VIA qui forme un système ionique à couche fermée très importante. Il a cristallisé dans une structure de sel gemme (B1) dans des conditions ambiantes, et se transforme en une structure de B2 (type CsCl) à haute pression. En raison de leur hétérostructure est bien connu pour former des alliages ternaires et quaternaires, qui peut être utilisé comme matériaux pour la fabrication de couches minces photovoltaïques à hétérojonction (PV) dispositifs

Nous avons étudié pour leurs diverses applications en microélectronique, catalyse et dispositifs optoélectroniques et aussi on peut l'utilisé comme cathodes à rayons X et photo luminophores.

Chapitre 2

Méthologie et modèles théoriques

Introduction

De nombreuses techniques de calcul en physique des matériaux ont été développées ces dernières décennies, en particulier les méthodes ab-initio ont connu un regain d'intérêt grandissant à cause de leur large utilisation dans le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes des matériaux les plus complexes. Elles sont également considérées comme un excellent moyen pour prédire les nouveaux matériaux où elles peuvent parfois remplacer carrément des expériences sophistiquées souvent couteuses ou irréalisables en laboratoire.

Le problème théorique fondamental de la physifondement théoriques des méthodes ab-initio comme l'approximation de Born-Oppenheimer qui a simplifiée l'équation de Schrödinger en négligeant le mouvement des noyaux par rapport aux électrons puisque la masse du noyau est supérieur à celle de l'électron. Nous introduisons par la suite le concept de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) principalement basée sur la théorie d'Hohenberg et Kohn, ainsi que sur l'approche de Kohn et Sham. Nous présentons un traitement exhaunstif sur le potentiel d'échange-corrélation avec différentes approximations (LDA et GGA).

2.1 Equation de Schrödinger

Un matériau est constitué d'un très grand nombre de particules en interaction : les électrons qui sont des particules légères et les noyaux (ions) qui sont beaucoup plus lourds [55] .

En 1926, guidé par les idées de L. De Broglie, Erwin Schrödinger a proposé une équation dynamique à l'état stationnaire d'un système quantique appelé équation de Schrö-

dinger. Pour le cas d'un cristal, cette équation s'écrit sous la forme suivante [47]

$$H\Psi = E\psi \tag{2.1}$$

Où :

H : Hamiltonien du cristal.

ψ : Fonction d'onde du cristal.

E : L'énergie totale du cristal.

Un cristal est une association de particules élémentaires, légères tels que les électrons et de particules élémentaires lourdes, tels que les noyaux, qui sont en interactions permanentes entre eux, sous l'action des forces électrostatiques attractives et répulsives [47].

On définit l'Hamiltonien comme étant la somme de toutes les énergies cinétiques et potentielles présentent dans un cristal.

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \tag{2.2}$$

— L'énergie cinétique des électrons :

$$T_e = \sum_i \frac{P_i^2}{2m_i} = \sum \frac{-\hbar^2}{2m}(\nabla_i^2) \tag{2.3}$$

— L'énergie cinétique des noyaux :

$$T_n = \sum_\alpha \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} = \sum \frac{-\hbar^2}{2M_\alpha}(\nabla_\alpha^2) \tag{2.4}$$

— L'énergie d'interaction électron-électron :

$$V_{ee} = \sum_{J\neq 0} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}.\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{\mid \overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{r_j} \mid}\right) \tag{2.5}$$

— Énergie d'interaction électron-nucléaire :

$$V_{eN} = \frac{1}{4\Pi\varepsilon_0}\sum_{i.\alpha} -\frac{e^2 Z_e}{\mid \overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{R_\alpha} \mid} \tag{2.6}$$

— L'énergie d'interaction noyau-nucléaire :

$$V_{NN} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}.\frac{1}{2}\sum_{\alpha.\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{\mid \overrightarrow{R_\alpha} - \overrightarrow{R_\beta} \mid} \tag{2.7}$$

Où :

Les coefficients j et i sont pour les électrons.

Les coefficients β et α sont spécifiques aux noyaux.

m et M sont respectivement les masses des électrons et des noyaux.

Z_α Z_β charge des noyaux.

$|\overrightarrow{R_\alpha} - \overrightarrow{R_\beta}|$La distance entre les deux noyaux β, α.

$|\overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{R_\alpha}|$ La distance entre les noyaux α et l'électron i.

$|\overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{r_j}|$ distance entre les deux électrons j, i.

Alors que ψ représente la fonction d'onde et concerne toutes les coordonnées des particules (électrons + noyaux), E représente les valeurs propres de l'énergie [12].

2.2 Approximation fondamentale (Born- Oppenheimer)

Après l'apparition de l'équation de Schrödinger en 1925, l'approximation de Max Born et Robert Oppenheimer [15] (encore appelée hypothèse adiabatique) [56] en 1927 [55] fut la première approximation utilisée dans la simplification de cette équation. Ils ont montré qu'en raison de la différence importante entre la masse du noyau et celle de l'électron ($M_n = 1836M_e$), les électrons ont une vitesse beaucoup plus importante et s'adaptent instantanément aux changements de position du noyau. Ceci permet de découpler le mouvement des noyaux à celui des électrons et d'écrire la fonction d'onde comme le produit de deux fonctions d'onde, l'une nucléaire et l'autre électronique [15] :

$$\Psi(\overrightarrow{R}, \overrightarrow{r}) = \Psi_n(\overrightarrow{R}).\psi_e(\overrightarrow{r}) \tag{2.8}$$

On s'intéresse à la fonction d'onde électronique, qui doit satisfaire l'équation [57]

$$H_e\Psi_e = E_e\psi_e \tag{2.9}$$

Ainsi, si l'on considère que les noyaux sont fixes, l'énergie cinétique T_N des noyaux est négligé, et celui décrivant l'interaction électrostatique entre les noyaux devient une constante [15] (l'énergie potentielle noyaux- noyaux V_{N-N} devient constante [55]. Le problème passe donc d'une complexité à N électrons et M noyaux à une complexité à N électrons. Donc le nouvel Hamiltonien s'écrit comme suit [15] :

$$H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \tag{2.10}$$

Le problème devient purement éléctronique et néglige les vibrations de réseau, ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique.

On a donc réduit la complexité de problème. Mais la solution de l'équation (2.3) de 4N variables reste toujours difficile. Alors il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème [55].

2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). C'est l'une des théories qui ont récemment gagné en popularité dans la théorie de la structure électronique, car elle donne des résultats acceptables. C'est l'une des méthodes les plus importantes utilisées en physique et en chimie théorique [12]. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920, mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn d'une part et Kohn et Sham d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT que l'on utilise aujourd'hui [50].

Cette propriété, sur laquelle se base les techniques de calcul DFT, a été démontrée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn (prix Nobel de chimie en 1998 [58].

2.3.1 Densité électronique

La densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. La densité électronique $\rho(\overrightarrow{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées (x, y, z) de l'espace et est la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire en r. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut Ne (nombre total des électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tous l'espace [58]. On a :

$$\begin{cases} \rho(\overrightarrow{r}) \geq 0 \qquad avec \qquad \rho(\overrightarrow{r} \longrightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(\overrightarrow{r})\mathrm{d}r = N_e \end{cases} \tag{2.11}$$

2.3.2 Approximation de Tomas-Fermi

En 1927, Thomas et Fermi ont exprimé l'énergie totale d'un gaz hétérogène en fonction de la densité électronique connue d'un gaz homogène. En faisant plusieurs divisions élémentaires sur la région de Brillouin, l'énergie totale d'un tel système s'exprime comme suit [50] :

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(r)]\mathrm{d}r \tag{2.12}$$

Avec :

ε_i : l'énergie de l'élément i calculée pour une densité qui considère le gaz localement homogène.

$$\rho = \frac{1}{3\Pi^2}(\frac{2m_e}{\hbar^2})^{\frac{3}{2}}E_f^{\frac{3}{2}} \tag{2.13}$$

L'énergie cinétique d'un gaz homogène s'écrit, en fonction de l'énergie de Fermi comme :

$$T = \frac{3}{5}\rho E_f \tag{2.14}$$

L'énergie totale de Tomas Fermi sera :

$$T_{TF} = \int T\mathrm{d}r \qquad \longrightarrow \qquad T_{TF} = \frac{3}{5}\frac{\hbar^2}{2m_e}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}\int \rho^{\frac{5}{3}}\mathrm{d}r \tag{2.15}$$

Lorsqu'on néglige le terme de corrélation entre les électrons($E_{xc} = 0$) elle s'écrit :

$$E_{TF}(\rho) = \frac{3}{5}\frac{\hbar^2}{2m_e}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}\int \rho^{\frac{5}{3}}\mathrm{d}r + \int V(r)\rho(r)\mathrm{d}r + \frac{1}{2}\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{\mid r - r' \mid}\mathrm{d}r\mathrm{d}r' \tag{2.16}$$

Certaines améliorations ont également été apportées à cette théorie [13]

— Action d'échange proposé par Dirac :

$$E_{TFD} = E_{TF} - C_x\int \rho^{\frac{4}{3}}\mathrm{d}r \tag{2.17}$$

— Action d'association proposée par Figens :

$$E_c[\rho] = -\frac{0.056\rho^{\frac{4}{3}}}{0.079 + \rho^{\frac{1}{3}}} \tag{2.18}$$

2.4 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec l'approche de Hohenberg et Kohn (1964) [56] qu'est applicable pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes [15] :

2.4.1 Premier théorème (1964)

Toute propriété physique d'un système à N électrons soumis à l'effet d'un potentiel extérieur V_{ext} statique peut s'écrire, dans son état fondamental, comme une fonctionnelle

de la densité électronique $\rho(r)$.

$$E = E[\rho(r)] \tag{2.19}$$

On peut alors utiliser la densité électronique comme variable de base pour la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. Etant donné que $\rho(\overrightarrow{r})$ est liée au nombre d'électrons du système, elle peut en effet également déterminer les fonctions propres de l'état fondamental ainsi que toutes les autres propriétés électroniques du système [55].

Ainsi, pour un système donné, l'énergie s'écrit comme suivant :

$$E[\rho(\overrightarrow{r})] = T[\rho(\overrightarrow{r})] + V_{ee}[\rho(\overrightarrow{r})] + V_{ext}[\rho(\overrightarrow{r})] \tag{2.20}$$

$$E[\rho(\overrightarrow{r})] = F_{HK}[\rho(\overrightarrow{r})] + \int \rho(\overrightarrow{r}) V_{ext}(\overrightarrow{r}) \mathrm{d}r \tag{2.21}$$

$$F_{HK}[\rho(\overrightarrow{r})] = T_e[\rho(\overrightarrow{r})] + V_{ee}[\rho(\overrightarrow{r})] \tag{2.22}$$

Avec :

$T_e[\rho(\overrightarrow{r})]$ est l'énergie cinétique du système électronique.

$V_{ee}[\rho(\overrightarrow{r})]$ est le terme d'interaction électron- électron.

$V_{ext}[\rho(\overrightarrow{r})]$ représente le potentiel externe agissant sur les particules.

$F_{HK}[\rho(\overrightarrow{r})]$ est la fonctionnelle de Hohenberg- Kohn contenant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle dues à l'interaction répulsive électron- électron [56].

2.4.2 Deuxième théorème (1965)

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 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. La densité de particules de l'état fondamental vérifie [57]

$$E[\rho_0(\overrightarrow{r})] = Min[\rho(\overrightarrow{r})] \tag{2.23}$$

Les travaux d'Hohenberg et de Kohn ont permis de reformuler le problème concernant la résolution de l'équation de Schrödinger, néanmoins la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn, $F_{HK}[\rho(\overrightarrow{r})]$ reste impossible à calculer à cause de la complexité du système à N électrons [15].

2.5 Approximation de Kohn et Sham

Cette approche est constituée de deux approximations permettant de transformer les théorèmes de Hohenberg Kohn en une théorie exploitable d'un point de vue pratique :

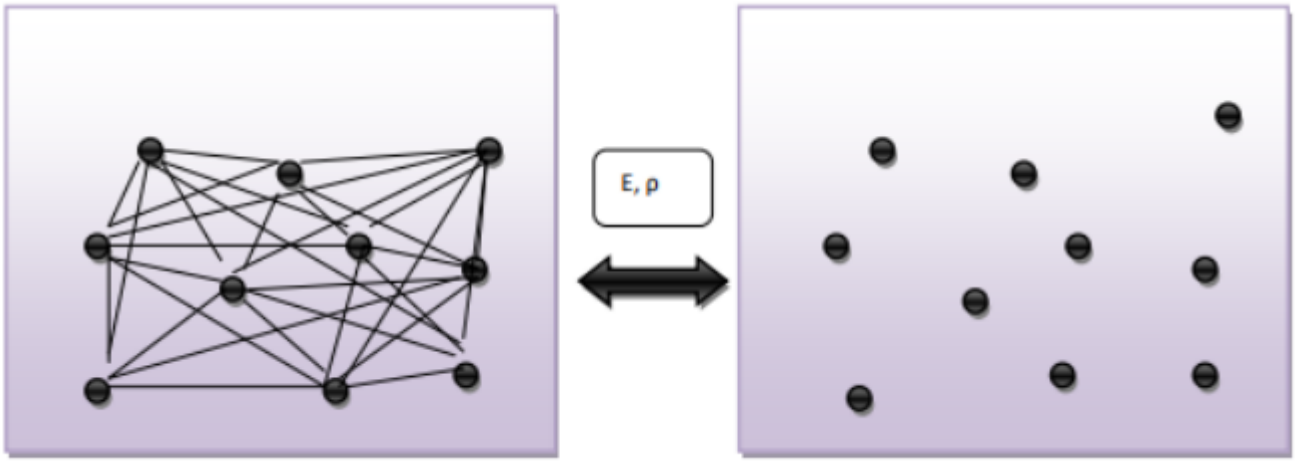


Figure 2.1: Schéma donnant la relation entre un grand nombre d'éléments d'un système en fait et les effets appliqués au système par Kohn -Sham [13].

2.5.1 Première approximation

Le système réel étudié est redéfini comme un système de fermions fictifs sans interaction et de même densité $\rho(r)$ que celle caractérisant le système réel, de façon à faire apparaître les termes d'interaction inter-électronique.La fonctionnelle, $F_{HK}[\rho(r)]$ pour ce système s'écrit [43] :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \tag{2.24}$$

Où $T_s[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique du gaz d'électrons sans interaction, et$E_H[\rho(r)]$ est une fonctionnelle correspondente à la composante de Hartree de l'énergie de répulsion électron-électron.

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{\mid r - r' \mid}\mathrm{d}r\mathrm{d}r' \tag{2.25}$$

Où l'énergie d'échange et de corrélation est donnée par l'expression [55]

$$E_{xc}[\rho(r)] = (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) + (V_{e-e}[\rho(r)] - V_H[\rho(r)]) \tag{2.26}$$

Malheureusement, il n'existe pas de forme analytique exacte pour décrire cette contribution à l'énergie.

2.5.2 Deuxième approximation (Introduction des orbitales)

Si les particules sont indépendantes, l'hamiltonien peut s'écrire comme une somme d'opérateur n'agissant que sur une particule, de sorte que nous obtenons une équation de Schrödinger pour chaque particule (première équation de Kohn-Sham) [43].

$$[-\frac{\hbar^2}{2}\frac{\nabla^2 r_i}{m_e} + V_{eff}(r)]\psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \tag{2.27}$$

Définir un potentiel effectif dans lequel baignent les électrons, c'est la première équation de Kohn-Sham seconde équation de Kohn-Sham [58] :

$$V_{eff} = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}[\rho(r)] \tag{2.28}$$

Avec le potentiel de Hartree :

$$V_H(r) = \int \frac{\rho(r')}{\mid r - r' \mid} \mathrm{d}r' \tag{2.29}$$

Et le potentiel d'échange et corrélation défini par :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \tag{2.30}$$

Il ne reste plus qu'à définir la densité électronique du système. C'est la troisième équation de Kohn Sham :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N} \mid \psi_i(r) \mid^2 \tag{2.31}$$

La détermination de l'état fondamental se fait par le biais d'algorithmes numérique classique de minimisation.

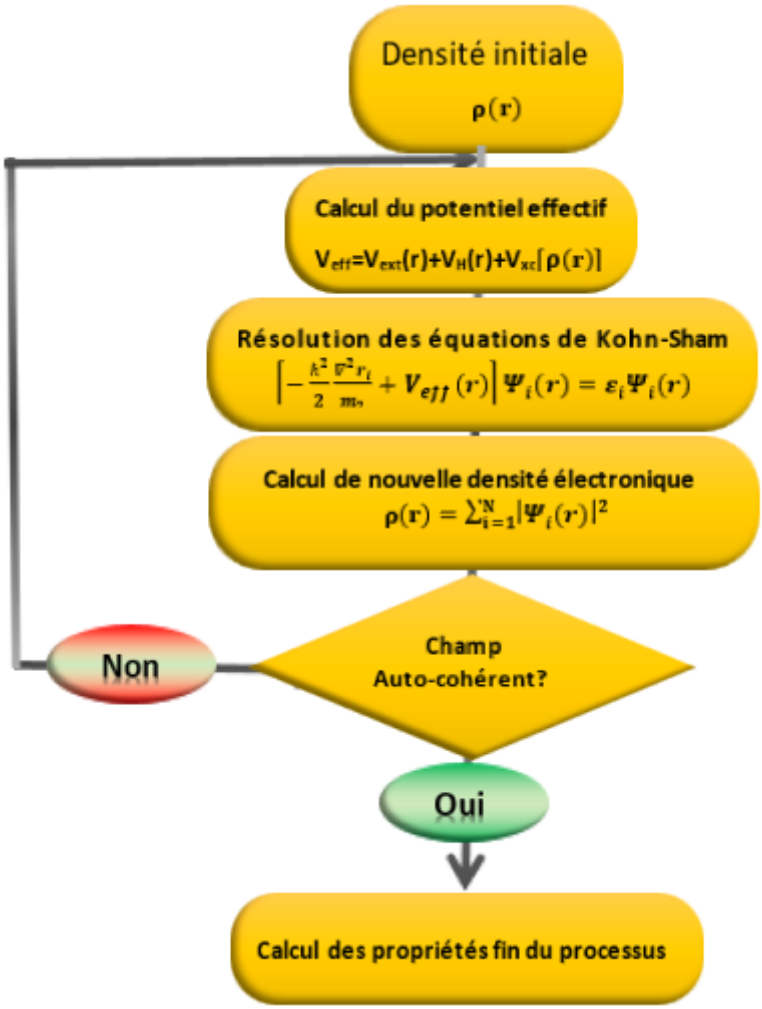


Figure 2.2: Diagramme de l'algorithme de la théorie de la densité fonctionnelle [13].

2.6 Approximation de la fonctionnelle d'échange- corrélation

Pour que la DFT et les équations de Kohn et Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de l'énergie d'échange-corrélation, qui-représente la contribution la plus petite de l'énergie, et pour cela, il est nécessaire de passer par différentes approximations [59].

2.6.1 Approximation locale de la densité (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA (LDA : Local Density Approximation) [15], elle est basée sur le fait que, la densité électronique peut être traitée localement sous

la forme d'un gaz d'électrons uniforme de Tomas et Fermi, 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 [57]. La fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\overrightarrow{r})]$ est décrite comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\overrightarrow{r})] = \int \rho(\overrightarrow{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\overrightarrow{r})]\mathrm{d}^3\overrightarrow{r} \tag{2.32}$$

La fonction $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\overrightarrow{r})]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène. Elle peut être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_{x}^{LDA}[\rho(\overrightarrow{r})]$ qui peut être calculée par la formule de Dirac-Fermi [**?**] et une contribution de corrélation $\varepsilon_{c}^{LDA}[\rho(\overrightarrow{r})]$ qui peut être calculée par plusieurs expressions approchées comme la formule de Vosko, Wilk et Nussair (VWN) [55].

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\overrightarrow{r})] = \varepsilon_{x}^{LDA}[\rho(\overrightarrow{r})] + \varepsilon_{c}^{LDA}[\rho(\overrightarrow{r})] \tag{2.33}$$

Le potentiel d'échange–corrélation peut être obtenue d'une façon variationnelle [60]

$$V_{xc}^{LDA}(\overrightarrow{r}) = \frac{\delta(\rho(\overrightarrow{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\overrightarrow{r})])}{\delta\rho(\overrightarrow{r})} \tag{2.34}$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de spin Locale (LSDA : local spin Densité Approximation) où l'énergie d'échange et de corrélation devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas [61]

$$E_{xc}^{LDA}[\rho\uparrow(\overrightarrow{r}),\rho\downarrow(\overrightarrow{r})] = \int \rho(\overrightarrow{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho\uparrow(\overrightarrow{r}),\rho\downarrow(\overrightarrow{r})]\mathrm{d}^3\overrightarrow{r} \tag{2.35}$$

Rappelons que la LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semiconducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes f ou d), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants de Mott-Hubbard ou isolants à transfert de charge sont prédits métalliques [59].

2.6.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres cas elle a présenté des contradictions avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé [56] (Generalized Gradient Approximations GGA).

La GGA vient pour améliorer l'énergie d'échange et de corrélation de l'approximation de densité locale LDA, afin de tenir compte la non homogénéité de la densité du gaz d'électrons. Donc l'énergie s'écrit sous la forme suivante [15] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\overrightarrow{r})] = \int \rho(\overrightarrow{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\overrightarrow{r}), \mid \nabla\rho(\overrightarrow{r}) \mid]\mathrm{d}^3\overrightarrow{r} \tag{2.36}$$

De nombreuses fonctionnelles ont été développées depuis, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) et la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr (LYP) et Perdew Burke et Ernzerhof (PBE) ainsi que la fonctionnelle d'échange- corrélation de Perdew et Wang (PW91). Toute ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'éstimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergi par rapport à l'approximation locale LDA [55].

2.6.2.1 Approximation GGA-PBE

L'approximation du gradient généralisée proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) fournit une réponse linéaire correcte du gaz d'électrons uniforme, mais sa performance numérique reste insuffisante et conduit à des erreurs dans la prédiction des données thermochimiques des systèmes moléculaires ainsi que les énergies atomiques [15].

2.6.3 Fonctionnelles hybrides

D'une manière générale, les approximations GGA de la fonctionnelles d'échange corrélation les plus courantes semblent donner des résultats satisfaisants pour tout type de liaisons (covalente, ionique, métallique). Par contre, la LDA. et les GGA 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.

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 :

$$E_{xc} = E_{XC}^{LSDA} + a_0(E_{XC}^{EXACT} - E_{XC}^{LSDA}) + a_x \Delta E_X^{BLYP} a_c \Delta E_c^{PW91} \tag{2.37}$$

Où E_{XC}^{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 [57].

2.7 Théorème de Bloch

Le théorème de Bloch utilise la périodicité du cristal pour réduire le nombre infini de fonctions d'ondes électroniques au nombre d'électrons dans la maille élémentaire du cristal.

La fonction d'onde est alors écrite comme le produit d'une onde plane $exp(i\overrightarrow{\kappa}.\overrightarrow{R})$ et d'une fonction $f_i(\overrightarrow{r})$ de même périodicité que le cristal [62] :

$$\psi_i(\overrightarrow{\kappa}, \overrightarrow{R}) = exp(i\overrightarrow{\kappa}.\overrightarrow{R}) f_i(\overrightarrow{r}) \tag{2.38}$$

Où $f_i(\overrightarrow{r} + \overrightarrow{R}) = f_i(\overrightarrow{r})$ est fonction périodique et peut être exprimée comme une somme discrète D'onde planes dont les vecteurs d'onde sont des vecteurs $\overrightarrow{G}$ du réseau réciproque du cristal [50] :

$$f_i(\overrightarrow{r}) = \sum_G C_{i,\overrightarrow{G}} exp(i\overrightarrow{G}, \overrightarrow{r}) \tag{2.39}$$

D'où :

$$\psi_i(\overrightarrow{\kappa}, \overrightarrow{r}) = \sum_G C_{i,\overrightarrow{\kappa}+\overrightarrow{G}} exp(i(\overrightarrow{\kappa} + \overrightarrow{G}.\overrightarrow{r}) \tag{2.40}$$

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

Le vecteur $\overrightarrow{\kappa}$ est appelé vecteur de Bloch et joue le rôle d'un nombre quantique de translation.

Le vecteur $\overrightarrow{\kappa}$est un vecteur du réseau réciproque qui est confiné dans la première zone de Brillouin.

Le théorème de Bloch permet de simplifier le problème, c.-à-d., au lieu de devoir le résoudre sur l'espace entier (cristal de dimensions presque infinies), il peut être résolu dans une maille élémentaire du cristal infini (en fait il s'agit de la première zone de Brillouin), mais en un nombre infini de points $\overrightarrow{\kappa}$ [62].

2.8 Approximation des ondes planes (PW)

La base d'ondes planes délocalisée, est la plus couramment utilisée en physique du solide. Elle a en effet prouvé en plusieurs reprises son efficacité et sa facilité d'utilisation. Les avantages les plus régulièrement mis en évidence pour une base de PW sont de plusieurs ordres :

2.8.1 Ondes de Bloch

Le premier provient de la signification physique d'une base de PW. En effet, selon le théorème de Bloch, la périodicité des fonctions d'ondes du système est déterminée par la périodicité du réseau cristallin.

Les fonctions d'ondes de Bloch s'écrivent naturellement, sous la forme d'une somme de PW :

$$\psi_{nk}(r) = \sqrt{\frac{1}{\Omega}} \sum_{G} C_{nk}(G) e^{i(K+G)} \tag{2.41}$$

Avec :

G : les vecteurs du réseau réciproque.

k :les vecteurs d'onde appartenant à la première zone de Brillouin.

n : l'index de bande.

Ω : le volume du système.

Au niveau numérique, la périodicité du système réel est prise en compte par l'utilisation conjointe d'une cellule unité de simulation (super-cellule) et des conditions aux bords périodiques (PBC) [14].

2.8.2 Transformée de Fourier

Le second provient de la facilité d'utilisation d'une base de PW. En effet, si les fonctions d'ondes sont développées sur une base de PW, il est alors possible de passer facilement de l'espace réel à l'espace réciproque (et inversement) en utilisant les transformées de Fourier rapides tridimensionnelles (3dim-FFT). L'utilité d'une telle procédure (changement d'espace) peut provenir par exemple de la nécessaire transformation d'un produit de convolution en un produit simple ou de la possibilité de transformer une interaction à longue portée dans un espace, donc difficile à calculer, en une interaction à courte portée dans l'autre espace.

$$\rho(r) = \int e^{-iGr} \rho(r) \mathrm{d}r \tag{2.42}$$

Par exemple, en définissant 2.42 comme la transformé de Fourier directe de la densité électronique.

$$\rho(r) = \sum_{nk} f_{nk} \mid \psi_{nk}(r) \mid^2 \tag{2.43}$$

Avec f_{nk}le nombre d'occupation de l'orbitale nk, et n l'indice de la couche électronique. on peut réécrire le potentiel et l'énergie d'Hartree de la manière suivante :

$$E_H = \frac{\Omega}{2} \sum_G \frac{4\pi}{G^2} \mid \rho(G) \mid^2 \tag{2.44}$$

Et

$$\nu_H(r) = \sum_G \frac{4\pi}{G^2} \rho(G) e^{iGr} \tag{2.45}$$

L'énergie cinétique s'exprime aussi dans l'espace réciproque [63]

$$E_k = \sum_{nk} f_{nk} \langle \tilde{\psi} | - \frac{\Delta}{2} | \tilde{\psi} \rangle = \sum_{nk} f_{nk} \sum_G \frac{(K+G)^2}{2} \mid C_{nk}(G) \mid^2 \tag{2.46}$$

2.8.3 Base variationnelle

Le troisième avantage provient de la simplicité avec laquelle la base de PW utilisée numériquement peut être contrôlée. En effet, dans les codes de calcul, le développement 2.41doit être tronqué et seul un certain nombre de PW est pris en compte. Cependant, cette méthode (qui consiste à écrire la fonction d'onde comme un développement tronqué) est variationnelle puis qu'il est possible d'augmenter sûrement et régulièrement la précision du calcul en ajoutant des PW et donc de s'approcher de la solution numérique exacte dans un espace à dimension infinie. Le nombre d'ondes planes considéré, déterminant la précision du calcul, peut être défini par l'intermédiaire de l'énergie cinétique d'un électron exprimée dans l'espace réciproque. Seules les PW associées à une énergie cinétique inférieure à une énergie appelée "de cutoff" E_{cutt} telle que :

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \leq E_{cut} \tag{2.47}$$

appartiennent à la base. La dernière PW prise en compte, de vecteur du réseau réciproque $\mid G_{max} = \frac{N_x 2\pi}{L_x} \mid$ avec L_x la taille de la super-cellule dans la direction x, définit le nombre N_x de plans de PW dans cette direction. Le nombre total N_{tot} de PW compris dans la boite définissant l'espace réciproque s'obtient alors facilement :

$$N_{tot} = N_x N_y N_z \tag{2.48}$$

Notons qu'en réalité toutes les PW de la boite ne sont pas prises en compte. En effet, seules celles d'énergie inférieure ou égale à l'énergie de cutoff E_{cutt} contribuent. Les PW conduisant à un coefficient $C_{nk}(G)$ non-nul sont comprises dans une sphère de rayon | G_{max} et de centre k qui est inscrit dans la boite [14].

2.8.4 Quadrillage régulier

Enfin, le quatrième avantage des PW provient de la très bonne description de l'espace qui est réalisée. En effet, les PW quadrillent entièrement le système étudié, qu'il y ait du vide au pas, alors qu'une base d'orbitale localisée est attachée à l'atome. De plus, contrairement aux bases localisées, il n'est pas nécessaire de prendre en compte, lors de calculs de dynamique moléculaire ou d'optimisation de géométrie.

Nous venons de détailler certains des avantages qui apparaissent dans un code de calcul lorsqu'une fonction d'onde est développée sur une base d'onde plane. Cette dernière, telle qu'elle est écrite dans l'Equation 2.41, caractérise l'état d'indice de bande ρ et de vecteur de Bloch k. La densité totale $\rho(r)$ s'obtenant par l'intégration du module carré de cette quantité sur tous les vecteurs d'onde de la première zone de Brillouin k, une nouvelle approximation a été nécessaire. L'intégration sur les points k a été remplacée par une somme finie sur un nombre restreint de points k (voir l'Equation 2.43) appartenant à la partie irréductible de la première zone de Brillouin (BZI). Ils sont appelés "points spéciaux" et ont été introduits par Chadi-Cohen. Une méthode permettant leur génération a ensuite été proposée par Monkhorst et Pack [63].

2.9 Equation de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes

2.9.1 Systèmes périodiques et base d'ondes planes

Plusieurs méthodes ont été développées pour trouver une base adéquate de départ [64], Etant donné que l'espace de Hilbert décrivant les fonctions d'onde du système est de dimension infinie, permettant d'effectuer les calculs sur un espace tronqué tout en gardant les propriétés physiques du système. Pour le cas des systèmes périodiques la base la plus naturelle est la base des ondes planes [65].

Considérons un système cristallin périodique basé sur la répétition d'une cellule unité de volume Ω et caractérisons cette répétition par un réseau de Bravais de vecteur R. Chacune des fonctions d'onde électroniques peut se développer sur la base des ondes planes [64].

$$\phi(r) = \sum_{k,i} \phi_{i,k}(r) \tag{2.49}$$

Avec :

$$\phi_{i,k} = \mu_{i,k}(r)\frac{1}{\Omega}e^{iKr} = \mu_{i,k}(r)|K\rangle \tag{2.50}$$

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

$$\langle K'|K\rangle = \frac{1}{\Omega}\int_G e^{-ik'r}e^{ikr}\mathrm{d}r = \delta_{k'k} \tag{2.51}$$

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

$$\mu_{i,k}(r) = \sum_G \tilde{\mu}_{i,k}(G)e^{iGr} \tag{2.52}$$

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

$$\phi(r) = \frac{1}{\Omega}\sum_G \tilde{\mu}_{i,k}(G)e^{i(G+k)r} \tag{2.53}$$

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

2.9.2 Equation de kohn-sham dans la base d'ondes planes

Afin d'obtenir l'expression de l'équation de Kohn-Sham dans l'espace de Fourier, il suffit de substituer l'équation 2.53dans l'équation 2.27et puis intégrer sur tout l'espace, on trouve ainsi [64] :

$$\sum_{G'}[\frac{1}{2}(K+G)^2\delta_{G'G} = V_{KS}(G-G')]\tilde{\mu}_{i,k}(G) = \varepsilon_{i,k}\tilde{\mu}_{i,k}(G') \tag{2.54}$$

Avec :

$$V_{KS}(G-G') = V_{ext}(G-G') + V_{Hartree}(G-G') + V_{xc}(G-G') \tag{2.55}$$

La conséquence immédiate du passage dans l'espace réciproque est que le terme cinétique $\frac{1}{2}(K+G)^2$est alors diagonal [65]. A ce niveau de l'étude, le Hamiltonien est encore de dimension infinie. Cependant, les coefficients $\tilde{\mu}_{i,k}(G)$ associes à une onde plane de forte énergie cinétique sont négligeables devant ceux associes à une onde plane de faible énergie cinétique. On peut alors tronquer le Hamiltonien au-delà d'une énergie cinétique de

coupure E_c en se limitant aux nombres d'onde vérifiant :

$$\frac{1}{2}(K+G)^2 \leq E_c \tag{2.56}$$

2.10 Approximation du pseudo-potentiel (PP)

2.10.1 Pseudo- potentiels

Dans les molécules et les composées solides, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques, les électrons du cœur, qui sont sur les couches les plus internes, proches du noyau, sont très peu sensible à l'environnement, en outre elles sont difficiles à représenter sur une base d'onde planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. On peut donc regrouper les électrons du cœur avec les noyaux, pour former des ions rigides, dont les états électroniques resteront inchangés quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé ; c'est l'approximation du cœur gelé [66].

2.10.2 Approximation du pseudo- potentiel

En 1960, Phillips et Kleinman ont montrés que l'approximation du pseudo- potentiel peut être justifiés pour plusieurs cas en termes d'un potentiel effectif associé avec l'exigence de principe de Pauli [67].

Cette idée consiste à remplacer le vrai potentiel ionique provenant des noyaux et des électrons de cœur par un potentiel effectif peu profond, agissant seulement sur les électrons de valence. Ce potentiel effectif doit conserver les propriétés de diffusion des électrons par l'atome dont il remplace le potentiel.

L'approximation du pseudo-potentiel consiste à regrouper les électrons de cœur avec leur noyau en un ion de cœur dont les états électroniques resteront inchangés, quelque soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé.

Cette approximation permet de développer les fonctions d'ondes de valence sur un nombre réduit d'ondes planes.

L'application primordiale dans la structure électronique, consiste à remplacer le potentiel fort de Coulomb, provenant des noyaux et des effets d'électrons du cœur étroitement liés, par un potentiel ionique effectif agissant sur un ensemble des pseudo-fonctions d'onde, plutôt que sur les vraies fonctions d'onde de valence.

Le potentiel ionique $V_{e-n}(r)$ provenant des noyaux et des électrons de cœur est remplacé par un pseudopotentiel $V_{ps}(r)$, qui agit sur un ensemble des pseudo-fonctions d'ondes

$\phi_{ps}(r)$ qui remplacent les vraies fonctions d'ondes $\psi(r)$, et ayant les mêmes états propres dans l'équation de Kohn et Sham. Au-delà de la région de cœur, le pseudo-potentiel se réduit au potentiel ionique, de façon à ce que la pseudo fonction d'onde soit égale à la vraie fonction d'onde, ce qui s'écrit par la condition [14]

$$\begin{cases} \nu_{ps} = \nu(r) \\ \\ \phi_{ps} = \psi(r) \end{cases} \qquad Pour \qquad \| r \| > r_c \tag{2.57}$$

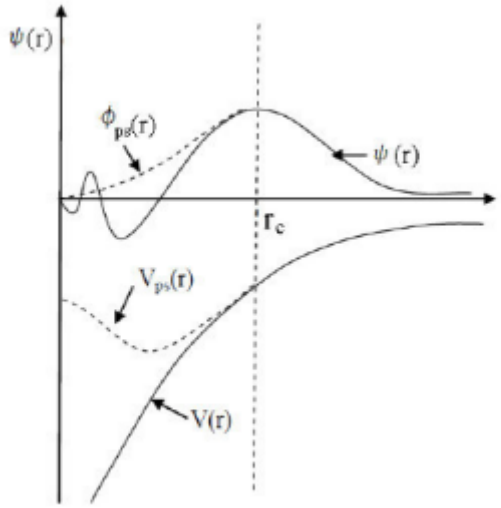


Figure 2.3: : Pseudo-potentiel et la pseudo-fonction d'onde [14].

Les pseudo- potentiels ont les caractéristiques suivantes :

- Les valeurs propres de l'Hamiltonien construit à partir des pseudo- potentiels doivent être les mêmes que les valeurs propres de l'Hamitonien « all-electron » (pour les énergies des états de valence).
- A l'extérieur de la région de cœur, les pseudo-fonctions d'onde coïncident.

2.10.3 Types des pseudo- potentiels

Il existe trois grands types de pseudo potentiels, qui ont chacun leurs avantages et leurs avantages et leurs inconvénients.

- Les pseudo-potentiels à norme conservée introduits par Haman et al.
- Les pseudo-potentiels ultra-lisses introduits par Venderbilt et al.
- Les pseudo-potentiels « dual –spaceb Gaussion » introduit par Geodecker et al.

- Les pseudo-potentiels à norme conservée sont les plus utilisées pour leur simplicité conceptuelle d'utilisation et de mise en œuvre numérique [68].

2.10.3.1 Pseudo-potentiels à normes conservées

Les caractéristiques nécessaires à la construction d'un bon pseudo-potentiel "ab initio" telles qu'elles ont été proposées par Hamann et d'autres (1979) sont :

- Les valeurs propres de valence dans les deux types de calculs (tout électron et pseudo) doivent être identiques pour la configuration atomique de référence.
- Les fonctions et les pseudo-fonctions d'onde de valence sont identiques au-delà d'un rayon R_c(à l'extérieur de la région du cœur).
- La dérivée logarithmique au rayon Rc est la même pour les deux types de fonctions d'onde.
- L'intégrale de la charge aux limites de Rc est la même pour chacune des fonctions.
- La fonction d'onde réelle et la pseudo-fonction d'onde ont la même première dérivée par rapport à l'énergie de la dérivée logarithmique.

A partir des deux premiers points, on distingue que le pseudo- potentiel à norme conservée égale le potentiel atomique à l'extérieur de la région du cœur (de rayon R_c). Le troisième point est valable du moment que la fonction d'onde $\psi_l(r)$ et sa dérivée radiale $\psi_l'(r)$ sont continués à Rc pour tout potentiel lisse. La dérivée logarithmique D est définie par :

$$D_l(\varepsilon, r) = \frac{r\psi_l'(\varepsilon, r)}{\psi_l(\varepsilon, r)} = r\frac{d}{dr} ln\psi_l(\varepsilon, r) \tag{2.58}$$

Aux limites de R_c le pseudo- potentiel et la pseudo orbitale radiale $\psi_l^{Ps}(r)$ diffèrent de leurs équivalents dans le cas tout électron, cependant le 4^{me} point exige que l'intégrale de la charge qui s'écrit [69]

$$\varrho_l = \int_0^{R_c} r^2 \mid \psi_l(r) \mid^2 \mathrm{d}r = \int_0^{R_c} \phi_l(r)^2 \mathrm{d}r \tag{2.59}$$

2.10.3.2 Pseudo-potentiel ultra-doux (USPP)

Les potentiels ultra-doux se sont développés pour limiter la forte demande en puissance de calcul des potentiels standards à norme conservée.

Dans le cas des pseudo- potentiels dits "ultra-doux", la norme entre la fonction "all électrons" et la pseudo-fonction n'est plus conservée. Pour compenser la différence, on introduit des charges augmentées localisées, centrées sur les noyaux.

Ainsi, on a besoin d'un rayon de coupure seulement pour ces charges augmentées. Ce rayon facilite le calcul des structures pouvant contenir des centaines d'atomes.

Le pseudopotentiel ultra-doux offre des résultats fiables pour la plupart des éléments et la plupart des métaux de transition non-magnétiques. Cette méthode permet in fin p d'obtenir un rayon de coupure plus faible que pour les pseudo- potentiels à norme conservée [14].

2.10.3.3 Pseudo-potentiels de Trouilier et Martins

N. Trouilier et J.L Martins ont proposé une paramétrisation pour les pseudo- potentiels à norme conservées. Tout d'abord, ils prolongent la pseudo fonction d'onde à l'intérieur du rayon de coupure avec analytique qui se comporte comme r^lpour les petits r et ne possède pas des nœuds [68]

$$R_l^{Pc}(r) = \begin{cases} R_l^{AE} & r \geq r_{cl} \\ r^l e^{p(r)} & r \leq r_{cl} \end{cases}$$

Où

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \tag{2.60}$$

2.10.4 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937 Slater introduisit des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham. Il considère que dans une région éloignée des noyaux, les électrons sont plus ou moins libres, et qu'à proximité du noyau, ils se comportent plus ou moins comme s'ils étaient dans un atome libre, il parait possible de décrire les fonctions d'onde électroniques différemment dans les deux régions, donc il a divisé d'espace en deux régions principales, illustrées sur la figure 2.4.

- Une région interne composée de sphères qui ne se chevauchent pas, centrées sur les sites atomiques, appelées sphères Muffin-Tin de rayon à l'intérieur où le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales.
- une région interstitielle, elle représente l'espace inoccupé par les sphères Muffin-Tin.Dans cette région, le potentiel est supposé constant et les fonctions d'ondes sont des ondes planes [15].

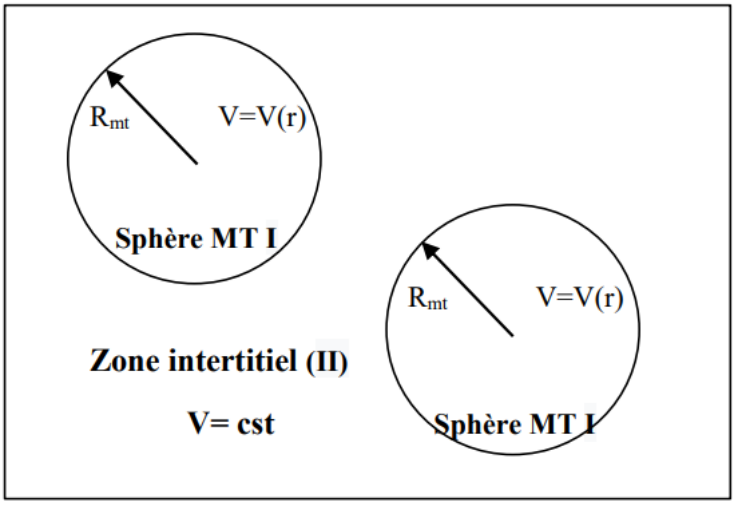


Figure 2.4: : Répartition des cellules atomiques unitaires en sphères muffin-tin S de rayon R_{mt} (I) et en une région interstitielle (II) [15].

Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthodologie du travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, Où nous avons passé en revue l'aspect historique de l'émergence de cette théorie, et également mis en évidence les concepts les plus importants qui s'y rapportent. Nous avons commencé par l'approximation de Born-Oppenheimer, Hartree et Hartrre-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-Sham. 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 étudie dans certains cas.

Chapitre 3

Résultas et discussions

Introduction

Dans ce chapitre, nous discutons et présentons les résultats de nos calculs tels que les propriétés structurelles, électroniques, élastiques et optiques, ainsi que l'effet de la contrainte (pression hydrostatique) sur la structure d'un matériau SrO . En utilisant le code ab-initio.

3.1 Code de calcul

Le CASTEP est développé pour la première fois en 1988 par Payne et al [70], Il a été développé par un groupe de chercheurs dans le cadre de la théorie de la matière condensée à l'Université de Cambridge. Il appartient au groupe de logiciels appelés simulateurs numériques Hardware Studio (MS), qui est commercialisé par une société appelée Dassault Systems Biovia [12].

Ce code sert à simuler l'énergie totale par l'utilisation de l'intégration Spéciale des K-points dans la première zone de Brillouin avec un base d'ondes planes pour l'expansion des fonctions d'ondes et la sommation dans cette zone s'effectuée sur les vecteurs d'ondes produits par la méthode de Monkhorst et Pack. Il peut exécute une solution vibrationnelle aux équations de Kolm-Sham employant la méthode de mélange des densités, pour réduire au minimum l'énergie et détordre les ions sous l'influence des forces, en utilisant la transformée rapide de Fourier pour fournir une manière efficace une transformation de diverses entités fonction d'es deux espaces, réel et réciproque ceci réduire aussi les ressources informatique ce que baisse le cout des opérations [48].

Dans ce mémoire, les calculs ab initio sont effectués par l'utilisation de la méthode du pseudo-potentiel et ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle

de la densité (DFT), implémentée dans le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Pckage) [71], en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) [72].

3.2 Optimisation et modèle géométrique et modèle

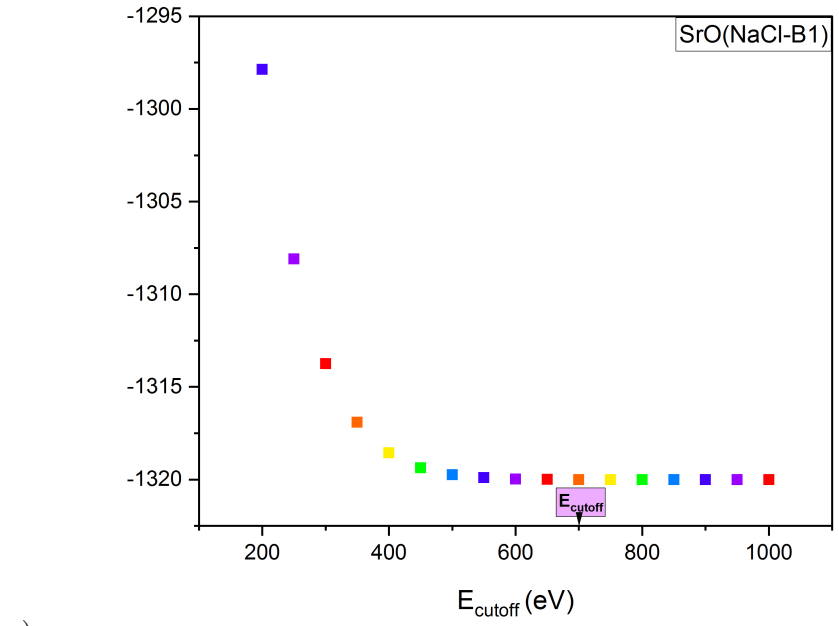
L'étude des différentes propriétés des matériaux semi-conducteurs a été abordée en effectuant des optimisations de convergence par rapport à deux paramètres essentiels. Et sont :

L'énergie coupure est utilisée pour corriger le nombre d'ondes planes dans la base de données, plutôt que de sélectionner directement le nombre d'ondes planes. L'énergie de coupure est généralement testée en étudiant la convergence de la fonction puissance en termes de variation de la valeur d'E_{Cutoff}. L'augmentation de l'énergie de coupe augmentera inévitablement le nombre d'ondes planes, ce qui à son tour donnera une description plus précise de la fonction d'onde [73].

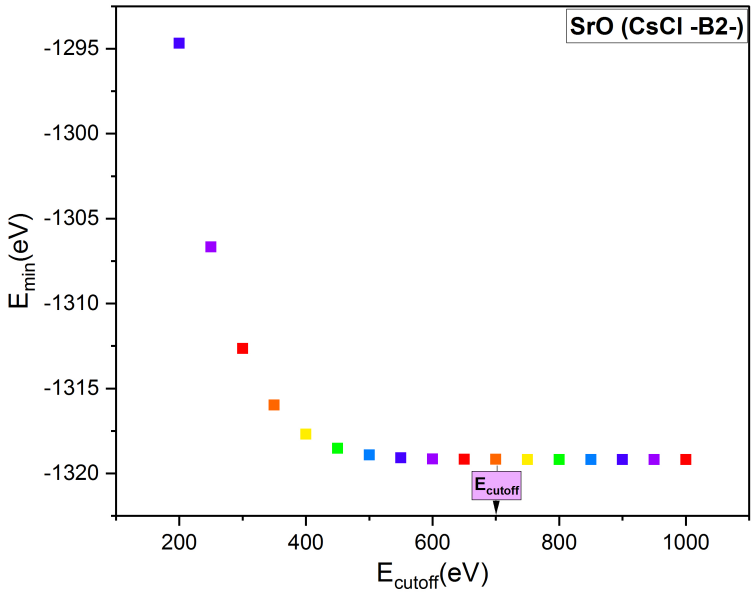
L'énergie totale du système n'est pas nécessairement égale à la somme des énergies des particules réelles, mais on l'obtient plutôt à partir de l'équation de la fonction de Fermi-Dirac, c'est-à-dire en intégrant sur la zone de Brillouin (BZ).Il est nécessaire de calculer les valeurs spéciales de l'hamiltonien pour une série infinie de points N-Kpt jusqu'à ce que l'énergie totale du système soit atteinte , et la nature de la symétrie dans les composés facilite ce processus [73, 74].

3.2.1 Conditions de calcul

J'ai tracé l'énergie totale (E_{tot}) en fonction de l'énergie de coupure (E_{Cutoff}) , pour les deux phases B1 (structure NaCl) et B2 (structure CsCl) de SrO,et Je choisis (E_{Cutoff}) égale 700 eV à partir du quelle l'énergie totale est stabilisée, comme le montre la figure 3.1



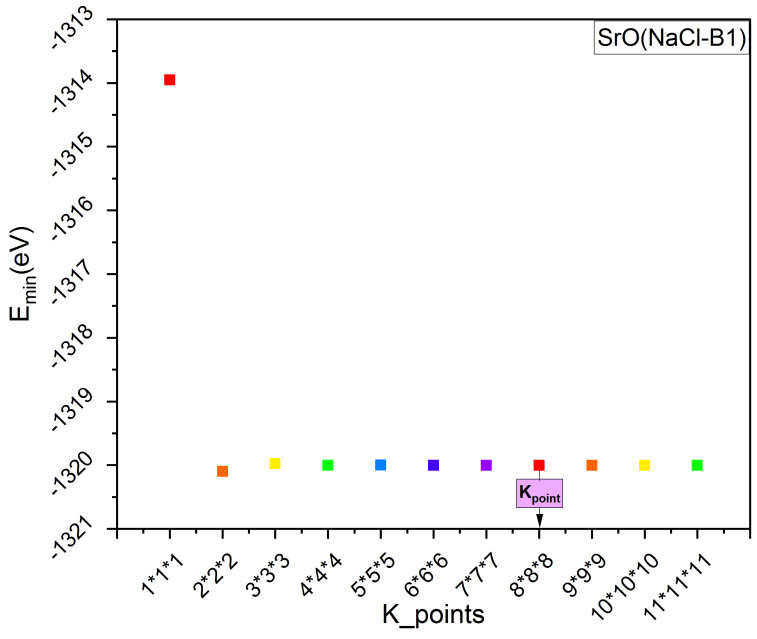
a)



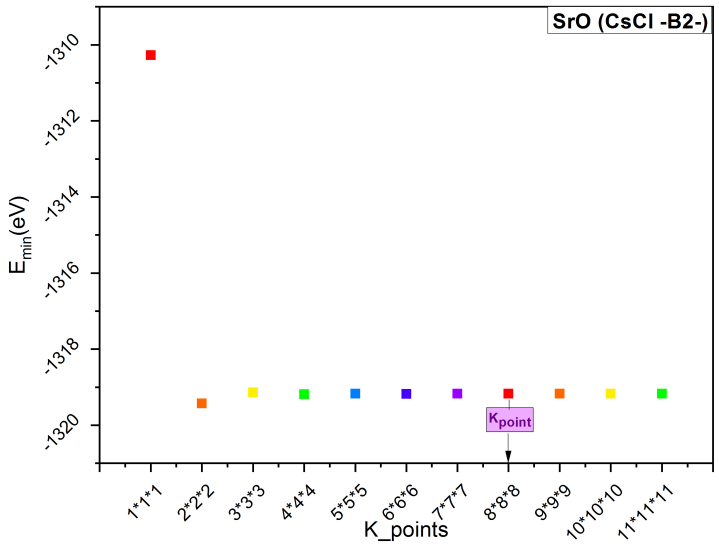
b)

Figure 3.1: Energie de coupure (E_{Cutoff}) pour le matériau SrO dans : (a) NaCl -B1- et (b) CsCl -B2- phases.

Une fois obtenue la valeur de E_{Cutoff} demandée , je fais la deuxième étape pour installer E_{Cutoff}=700 eV et je change la valeur du K-point de (1 x 1 x 1) à (11 x 11 x 11) pour obtenir des résultats plus précis dans le calcul. Les résultats du calcul sont représentés par deux courbes de la figure 3.2



a)



b)

Figure 3.2: Optimisation du point K-point pour le matériau SrO dans : (a) NaCl -B1- et (b) CsCl -B2- phases.

Les deux valeurs deE_{Cutoff}=700 eV et NK-point = 8 ×8 × 8 sont adoptées dans tout le reste des calculs.

3.3 Propriétés physiques de SrO à pression nulle (P=0GPa)

3.3.1 Propriétés structurales

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier.Ce type de recherche suscite beaucoup d'attention car il peut collecter des informations sur la microstructure du matériau.C'est une étape fondamentale pour développer les calculs qui suivent (calculs des propriétés électroniques et élastiques) [15, 75].

Après avoir fixé les paramètres de convergence c'est-à-dire le E_{Cutoff} et NK-point, Nous faisons une optimisation géométrique de la structure de decomposé SrO dans la phase B1 pour déterminer des propriétés structurales.

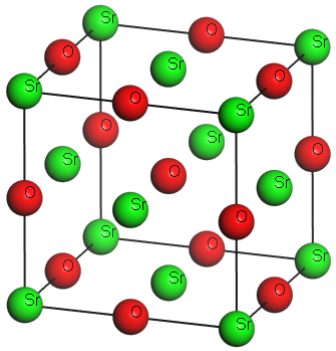


Figure 3.3: SrO dans la structure de NaCl.

Au final, nous avons obtenu les propriétés structurales suivantes du composé à l'état d'équilibre : des paramètres de maille (a_0) , le volume (V_0) du composé à pression zéro donné dans le tableau 3.1.

SrO	a_0 (Å)	$\frac{\triangle a_0}{a_0}(\%)$	V_0 (Å^3)	$\frac{\triangle V_0}{V_0}(\%)$
nos resultats	5.175	0.29	138.629	0.90
Autres	5.1602 [76]	-	137.404 [76]	-
	5.197 [77]	-	140.365 [77]	-
	5.180 [39]	-	138.992 [39]	-
	5.198 [78]	-	140.446 [78]	-
Exp	5.160 [78]	-	137.388 [78]	-

Tableau 3.1: Paramétres structuraux de l'équilibre pour SrO de type NaCl (B1) à pression 0 GPa.

Le tableau 3.1 résume les propriétés structurelles ainsi que les résultats expérimentaux

et autres résultats théoriques disponibles. Pour valider nos résultats, nous avons comparé nos valeurs optimisées avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

A travers le tableau 3.1, nous remarquons des résultats pour le paramètre de maille et pour le volume de la phase B1 de SrO en excellent accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles, Où la valeur d'erreur du paramètre de maille a_0 et du volume V_0 sont estimées, respectivement de 0.29 % et 0.90 % ,On peut dire que l'approximation généralisée du gradient GGA-PBE est un bon choix pour calculer et mesurer les propriétés d'un composite.

3.3.2 Propriétés électroniques

L'étude des propriétés électroniques prend une place très importante car elle permet d'analyser la structure électronique du composé en déterminant sa nature en termes de conductivité électrique (isolant, conducteur ou semi-conducteur) , et détermine également la nature des liaisons entre les atomes . Pour déterminer la structure électronique des matériaux solides, nous avons mesuré la densité d'état électronique, la structure de la bande d'énergie et la densité de charge.

3.3.2.1 Structure de bandes

Le calcul de structure de bande d'un composé SrO de type NaCl , ont été réalisés suivant la direction de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, dont les bandes de valence et les bandes de conduction sont séparées par une bande interdite ou gap. Les résultats du calcul pour le composé sont donnés dans la figure 3.4

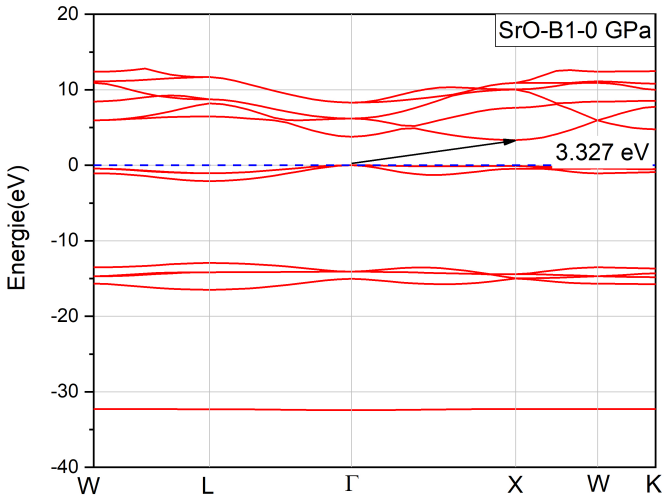


Figure 3.4: Structure de bandes de SrO type NaCl (B1).

Les normes d'approximation généralisée du gradient (GGA) sont connues pour sous-estimer les bandes interdites, compte tenu des valeurs obtenues expérimentalement, de sorte que les valeurs de courant attendues peuvent être inférieures à la bande interdite réelle [12].

La ligne tracée (E = 0 eV) représente le niveau de Fermi comme indiqué sur la figure 3.4 .La bande de valence maximale est au point de symétrie Γ (le centre de la 1 ère zone de Brillouin) et la bande de conduction minimale est au point de symétrie X, Où les bandes de valence et de conduction sont séparées par une étroite région de 3.327 eV,Par conséquence,Ce composé est un semi-conducteur à bande interdite indirecte.Nous résumons les résultats des valeurs des bandes interdites pour le composé SrO en phase NaCl dans le tableau 3.2, ce qui nous donne une comparaison avec les résultats des valeurs précédemment calculées.

Energie de gap	Indirect ($\Gamma \longmapsto X$)	Direct ($\Gamma \longmapsto \Gamma$)
nos resultats	3.327	3.877
expérimentale	5.71 [79]	5.90 [80]
Autres	3.278 [81] 3.200 [82] 3.330 [6] 3.00 [84]	3.785 [6] 3.812 [83] 4.10 [82] 4.29 [84]

Tableau 3.2: Bande interdite du composé SrO en phase NaCl (B1)

3.3.2.2 Densité d'état électronique

La densité d'états électroniques (DOS) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes qui nous permet d'apprendre des informations sur les origines atomiques et orbitales des différents états électroniques dans la structure de bande.

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états totale (TDOS) (états/eV/maille élémentaire) et partielle (PDOS) (états /eV/atome) du composé SrO en phase NaCl en utilisant l'approximation GGA. Nous avons chargé la densité d'état totale et partielle (TDOS - PDOS) respectivement pour les courbes représentées dans les deux figures 3.5 et 3.6 :

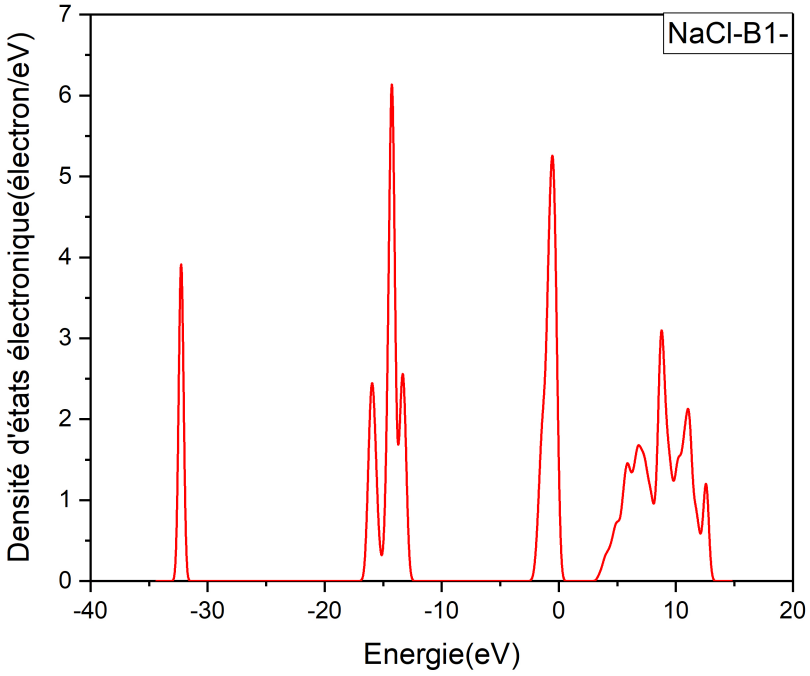


Figure 3.5: Densité d'états électronique totale (TDOS) pour SrO en phase NaCl (B1).

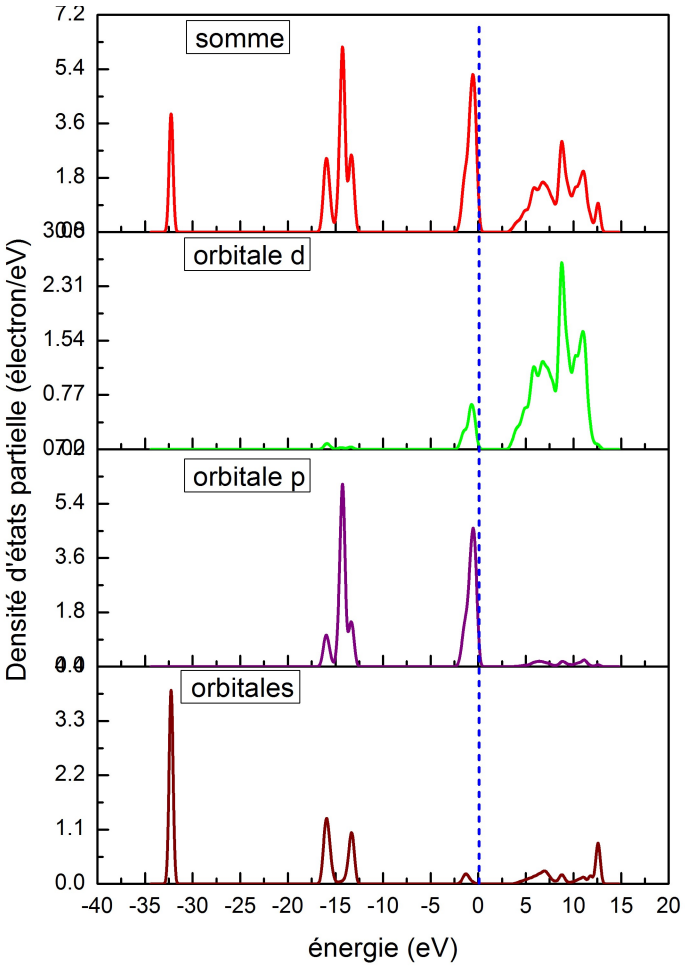


Figure 3.6: Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour la phase NaCl (B1).

Sur la base de la figure 3.6, la densité électronique peut être divisée en bandes de valence (BV) (dans la plage d'énergie en dessous du niveau de Fermi) et en bandes de conduction (BC) (dans la plage d'énergie au-dessus du niveau de Fermi).

La bande de valence (E $<$ 0) des énergies étudiées peut également être divisée en trois régions :

— La première région est centrée à environ -36 eV à -18 eV cette région est dominée par l'orbitale s des atomes Sr

— La seconde région se situe entre -18 et -7.5 eV, elle est formée par les états (p, s) pour Sr et une petite contribution des états s pour des atomes O .

— La troisième région se situe entre -7.5 eV et 0 eV (niveau de Fermi E_F), ce qui est principalement dû aux états p des atomes O et une faible contribution de p , s, d des atome Sr.

Et la bande de conduction est de 2.5 eV à 15 eV ,Cette région est dominée par l'orbitale d des atomes Sr et une faible contribution des états s et p pour O.

3.3.2.3 Densité de charge et type de liaison

Afin d'explorer les liaisons chimiques de SrO, nous avons fait l'analyse Mulliken est l'analyse de la distribution de charge, elle permet de calculer les charges des atomes et des groupes d'orbitales atomiques...etc [71], nous avons collecté les résultats des calculs concernant le plus proche voisin distances et la valeur de (Population de liaisons) et la quantité de charge réelle pour chaque ion du composé (Sr, O) dans le tableau 3.3.Une autre approche pour l'analyse de population exprime la nature de liaison entre deux atomes.

	s	p	d	Total	Charge (e)
O	1.88	5.09	0.00	6.97	-0.97
Sr	2.20	5.99	0.84	9.03	0.97

Tableau 3.3: Charge partielle et totale et charge transférée pour SrO en phase NaCl (B1), issues de l'analyse de population de Mulliken.

Le tableau 3.3 montre que L'atome Sr transférer une charge égale à 0.97 et O reçoit une charge de 0.97. L'atome O a manqué deux électrons pour leur couche externe (la couche de valence) ,par contre chaque atome de Sr posséde deux électrons supplémentaires dans sa derniére couche électronique. Ainsi, le matériau considéré posséde l'état de valence $Sr^{+2}O^{-2}$.

Afin de décrire les liaisons atomiques du composé étudié SrO, nous avons étudié les distributions des charges électroniques entre les deux types d'atomes les constitués utilisant la GGA-PBE, représenté sur la figure 3.7 :

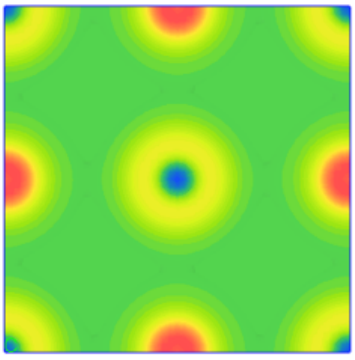


Figure 3.7: Densité de charge pour SrO dans la phase NaCl (B1) à 0GPa .

Le tracé de contour de densité de charge électronique est un outil crucial pour étudier les distributions de charge de valence ainsi que pour explorer la nature des liaisons chimiques existant entre les atomes constitutifs d'un composé.

Dans le SrO, On observe les deux atomes Sr et 0 sont entouré d'une densité de charge sphérique sur la figure 3.7 et il existe un petit chevauchement des contours des atomes d'oxyde strontium, Par conséquent, la nature de la liaison chimique est principalement ionique forte en raison du partage des charges électroniques entre les cations et les anions constitutifs.

3.3.3 Propriétés élastiques

La connaissance des propriétés élastiques des matériaux a une importance capitale tant sur le plan de recherche fondamentale, notamment pour la compréhension des mécanismes des liaisons entre les atomes, que sur celui de la recherche appliquée où il s'agit de dimensionner des systèmes pour des applications spécifiques.

Dans le but de comprendre la stabilité mécanique et la transition de phase nous avons étudié les constantes élastiques à pression nulle pour le SrO en phases cubique NaCl (B1), le système cubique est caractérisé par trois modules d'élasticités indépendantes : C_{11}, C_{12} et C_{44}.

La constante C_{11} est la mesure de la résistance à la déformation produite par une contrainte appliquée sur les plans (100), (010) et (001) suivant les directions <100>.

C_{44} représente la mesure de la résistance à la déformation dans le cas d'une contrainte de cisaillement appliquée sur les plans (100), (010) et (001) suivant les diagonales.

Le constant C_{12} ne possède aucune interprétation physique simple, mais ces combinaisons linéaires avec le C_{11} nous donnent le module de compression B et de cisaillement G.

Le module de compression est défini comme le rapport de la pression hydrostatique au changement fractionnaire du volume produit par cette pression (l'élasticité en volume).

Le deuxième module G est la résistance à la déformation produite par une contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (110) suivant la direction [110] [46].

Les constantes élastiques calculées pour le SrO à pression nulle sont répertoriés dans le tableau 3.4 avec les résultats disponibles des autres calculs :

Constantes d'élasticités	C_{11}	C_{44}	C_{12}
nos resultats	160.02095	54.39205	46.98305
Expérimentale	174 [85]	56 [85]	47 [85]
Autres	159.7 [6] 133.6 [16] 162.21 [51] 223 [86]	54.3 [6] 46.8 [16] 55.83 [51] 87 [86]	46.7 [6] 34.05 [16] 47.4 [51] 46 [86]

Tableau 3.4: Constantes d'élasticité C_{11} , C_{44} et C_{12} du tenseur C_{ij} pour la phase NaCl (B1) à pression 0 GPa

D'aprés le tableau 3.4, la valeur de la constante C_{11} est supérieure à celles des constantes C_{12} et C_{44}, alors notre composé présente une importante résistance au changement de la longueur qu'à la résistance au changement de la forme et du volume. Ce qui signifie que les directions <100> sont les plus denses.

D'après les critères de stabilité élastique généralisés :. (voire les critères de stabilité dans le Chapitre 01), nous pouvons confirmer que la phase B1 de SrO est stable à 0 GPa.

Les modules élastiques calculées pour le SrO à pression nulle sont classés dans le tableau avec les résultats disponibles des autres calculs :

Modules d'élasticités	Module Bulk (GPa)	Module shear (μ)	Lame lamda	Module Young E (GPa)	Poisson ratio (ν)	Compressibilité
nos resultats	84.66235	55.24281	47.83381	136.12164	0.23203	0.01181
Autres	86.76 [51] 82 [87]	56.02 [51]		138 [51]	0.231 [51]	

Tableau 3.5: Module d'élasticité pour la phase NaCl (B1) à pression 0 GPa

Les résultats répertoriés dans le tableau 3.5 montrent que les résultats calculés des modules élastiques de SrO sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales mesurées.

La ductilité-rigidité de ce composé est une propriété importante, et peut être discutée à l'aide de plusieurs grandeurs physiques comme le coefficient de Poisson ; Si $\nu > 0.33$, le matériau est ductile, sinon il est rigide.

3.3.4 Propriétés optiques

Il est d'un grand intérêt de connaitre les différentes manières dont la lumière interéagit avec la matière dans la physique de l'état solide, tels que l'absorption, la réflexion, la transmission..., qui s'avéréent être des puissants outils dans notre compréhension des

propriétés électroniques des matériaux, pour cela,Les propriétés optiques peuvent être tirées de la connaissance de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et l'indice de réfraction $\eta(\omega)$ [60].

La fonction dielectrique $\varepsilon_1(Re)$ et $\varepsilon_2(Re)$ sont présentées sur la figure 3.8 pour SrO type NaCl (B1) à pression 0 GPa, pour l'énergie allant jusqu'à 50 eV.

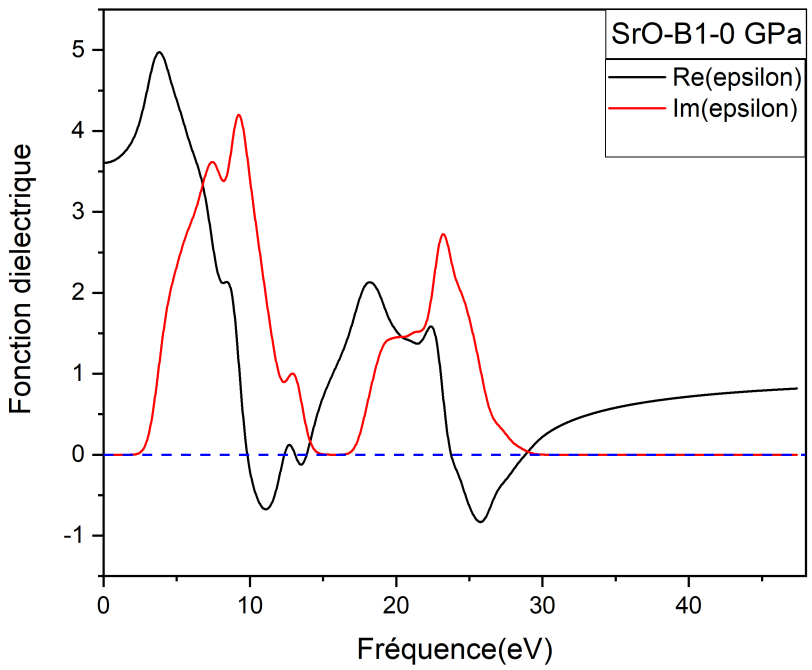


Figure 3.8: Fonction dielectrique $\varepsilon_1(Re)$ et $\varepsilon_2(Im)$ avec l'énergie des photons incidents pour la phase NaCl (B1) à pression 0 GPa.

La fonction diélectrique d'un matériau est directement liée à sa structure de bande électronique et décrit la réponse optique du matériau à l'énergie photonique incidente $E = \frac{h}{\nu}$ [33].Aussi la fonction diélectrique dépend de la structure de bande électronique d'un cristal, et son étude par spectroscopie optique est un outil puissant pour la détermination du comportement de bande global d'un solide [88].

La constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ à pression nulle est égale à 3.6 pour SrO.

D'après la figures 3.8, il est clair qu'à partir de l'énergie nulle, la courbe $\varepsilon_1(Re)$ atteint un pic primaire dans une certaine région d'énergie incidente inférieure (autour de 5 eV), aprés s'approche d'une valeur négative dans une certaine région subséquente d'énergie basse et moyenne et puis à nouveau approcher d'une valeur positive très faible dans la région d'énergie supérieure suivante.

Les pics primaires dans la région d'énergie incidente inférieure sont dues à la transition des électrons de la bande de valence à bande conductrice. Le pic primaire observé dans la courbe $\varepsilon_1(Re)$ correspond à l'absorption maximale de l'énergie des photons incidents par SrO. De l'autre part, la valeur négative de $\varepsilon_1(Re)$ correspond à plus de réflexion de l'énergie incidente.

La figures 3.8 montre aussi la variation de la partie imaginaire du fonction diélectrique $\varepsilon_2(Im)$ avec la fréquence du photon incident pour SrO à pression nulle. On observe une existence d'un pic primaire autour de 10 eV.

Dans la courbe $\varepsilon_2(Im)$, nous observons également l'existence d'un petit pic secondaire dans la région de haute énergie 20 à 30 eV. Les pics sont dus à la transitions électroniques directes et indirectes de la bande de valence à la bande de conduction. l'existence d'un pic primaire dans la région de basse énergie est due à une forte transition des électrons de l'état p de l'oxygène dans la bande de valence à l'état Sr-4d inoccupé dans la bande de conduction.

Par conséquent, la forte absorption dans l'infrarouge et la partie supérieure de la région visible menant des applications dans la fabrication de dispositifs optoélectroniques.

L'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ sont présentées sur la figure 3.9 pour SrO type NaCl (B1) à pression 0 GPa, pour l'énergie allant jusqu'à 30 eV.

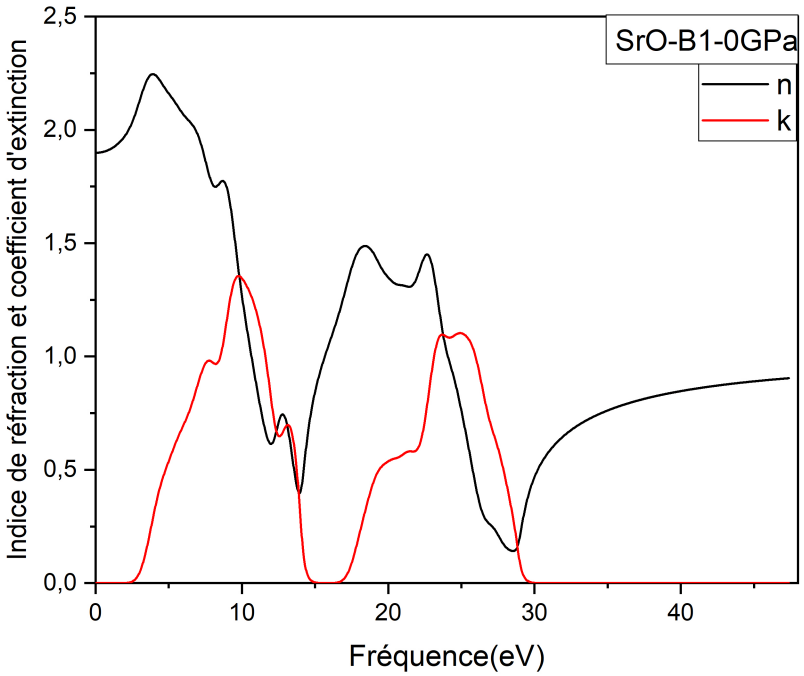


Figure 3.9: Indice de réfraction $n(\omega)$ et coefficient d'extinction $k(\omega)$ avec l'énergie des photons incidents pour la phase NaCl (B1) à 0 GPa.

L'indice de réfraction statique n(0) est égale à 1.9. Elle augmente avec l'évolution de l'énergie des photons dans la gamme visible du spectre solaire. Le pic primaire dans la courbes d'indice de réfraction dans la région d'énergie incidente de 0 à 10 eV est dû aux fréquences proches de la résonance et il est lié à la transition des électrons de la bande de valence à la bande de conduction.

Le coefficient d'extinction $k(\omega)$ est présenté sur la figure 3.9. Les maximum locaux de coefficient d'extinction $k(\omega)$ correspond au $\varepsilon_2(\omega)$, aussi l'origine des structures dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique explique également les structures dans la partie réfringente indice.

Le coefficient d'extinction élevé du composite dans le domaine visible nous aide à augmenter la forte capacité d'absorption de la lumière, essentielle pour les applications photoinduites.

Les spectres de réflectivité incidente $R(\omega)$ sont présentées sur la figure 3.10 pour SrO type NaCl (B1) à pression 0 GPa, pour l'énergie allant jusqu'à 50 eV.

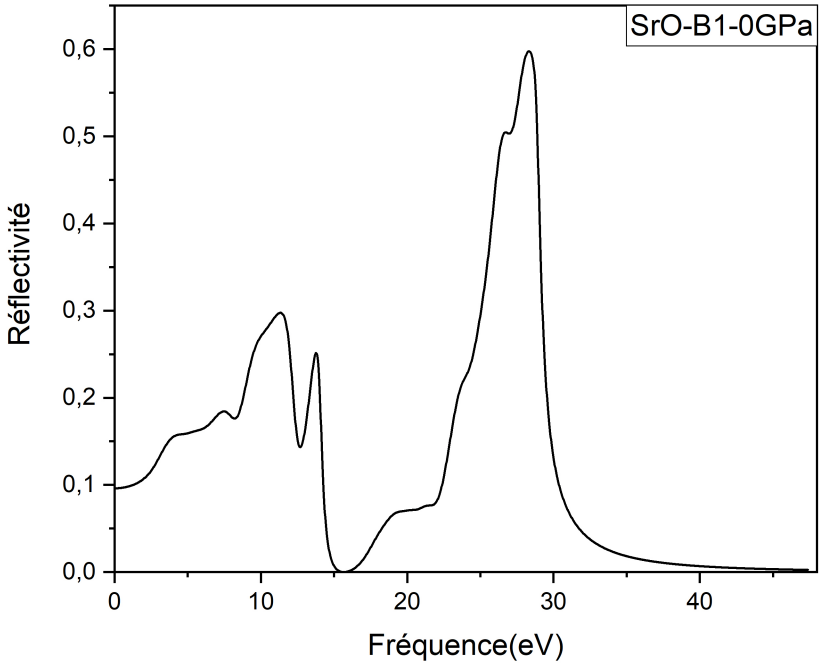


Figure 3.10: Spectres de réflectivité incidente $R(\omega)$ avec l'énergie des photons incidents pour la phase NaCl (B1) à pression 0 GPa.

A partir des spectres de réflectivité de nos composé représentés sur la figure 3.10, on observe qu'à partir de leur limite de fréquence nulle respective R (0) est égale à 0.1 , la réflectivité $R(\omega)$ présente un moyen nombre de pics dans la région visible (5 à 15 eV) puis s'approche de la valeur zéro en 16 eV, ainsi qu'un autre pic d'intensité maximale dans la région d'énergie plus élevée 20 à 30 eV du photon incident.

On observe que la réflectivité est faible dans la région visible, notre matériau est donc adapté à une utilisation photovoltaïque et rentrent dans le domaine des couches antireflet.

La conductivité optique $\sigma(\omega)$ a présentée sur la figure 3.11 pour SrO type NaCl (B1) à pression 0 GPa, pour l'énergie allant jusqu'à 40 eV.

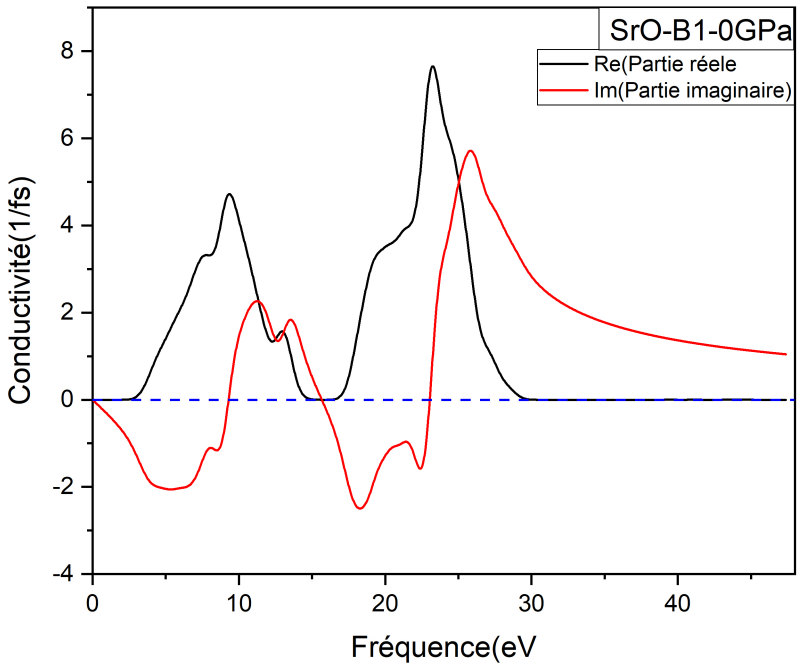


Figure 3.11: Conductivité optique $\sigma(\omega)$ avec l'énergie des photons incidents pour la phase NaCl (B1) à pression 0 GPa.

La partie réelle et imaginaire de la conductivité optique en fonction de l'énergie du photon sont représentées sur la figure 3.11. on observe qu'il existe un pic primaire intense dans la région de basse énergie 5 à 15 eV et un pic secondaire ayant une intensité supérieure dans la région de haute énergie 20 à 30 eV.

Le pic primaire dans la région de basse énergie est généralement associé à des transitions électroniques directes entre la bande de valence et la bande de conduction. Cela indique une forte absorption de photons dans cette plage d'énergie, ce qui est important pour les applications photovoltaïques et la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique.

Le pic secondaire dans la région de haute énergie peut être attribué à des transitions électroniques indirectes ou à des processus plus complexes impliquant des états électroniques excités. Cette région d'énergie peut avoir une contribution significative à la réflexion et à la transmission de la lumière.

Le coefficient d'adsorption optique $\alpha(\omega)$ a présentée sur la figure 3.12 pour SrO type NaCl (B1) à pression 0 GPa, pour l'énergie allant jusqu'à 33 eV.

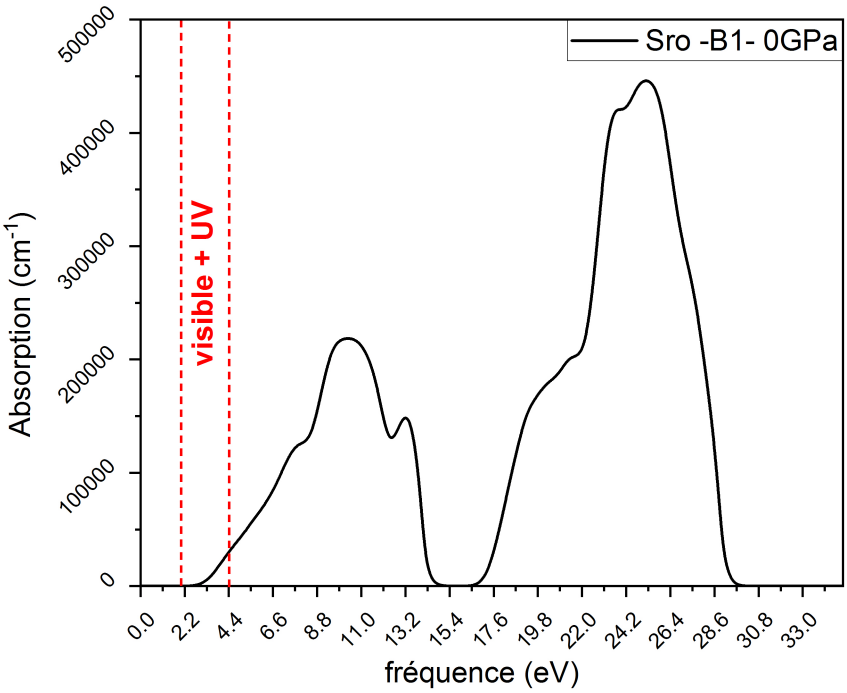


Figure 3.12: Coefficient d'adsorption optique $\alpha(\omega)$ avec l'énergie des photons incidents pour la phase NaCl (B1) à pression 0 GPa.

Le coefficient d'absorption optique est un paramètre important dans la définition de la forme de la courbe de réponse spectrale de la cellule solaire [89].

Le spectre d'absorption a commencé à 2.2 eV pour SrO. On voit qu'il ya un moyen pic (8.8 à 11.0 eV), puis le maximum d'absorption se situe à 26.4 eV. Aux énergies de phonons supérieures à 26,4, les amplitudes de réflectivité commencent à diminuer et les transitions interbandes sont épuisées de 45 eV.

La fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ a présentée sur la figure 3.13 pour SrO type NaCl (B1) à pression 0 GPa, pour l'énergie allant jusqu'à 50 eV.

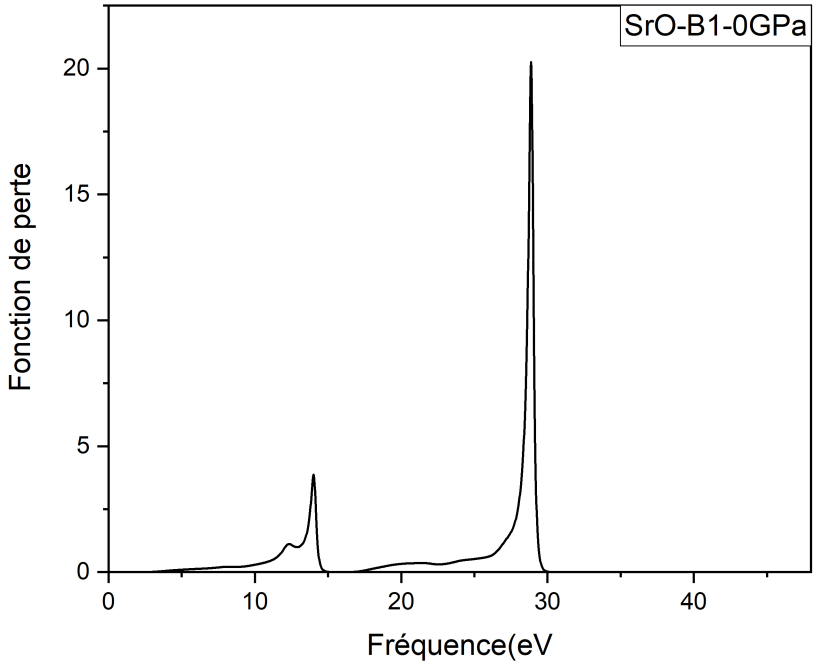


Figure 3.13: : Fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ avec l'énergie des photons incidents pour la phase NaCl (B1) à pression 0 GPa.

L'interaction inélastique des électrons avec un échantillon est étroitement liée à la fonction de perte d'énergie qui détermine la probabilité de diffusion inélastique, la distribution de la perte d'énergie et la distribution angulaire de diffusion.

La fonction de perte d'énergie définie comme $Im[\frac{-1}{\varepsilon(q,\omega)}]$ en fonction du transfert de la perte d'énergie $\hbar\omega$, caractérise le processus de diffusion inélastique [90].

Le spectre de perte d'énergie décrit la perte d'énergie d'un électron rapide traversant le matériau. On voit qu'il ya une faible pic à 10, 15 eV, puis le maximum de perte d'énergie se situe autour de 28 eV correspondent à une diminution rapide de la réflectivité.

3.4 Propriétés physiques du SrO sous pression hydrostatique

3.4.1 Transition de phase de la structure B1 vers la structure B2

L'application de la pression hydrostatique sur un matériau cristallin conduit à la réduction de son volume, et à une certaine valeur de la pression dite pression de transition

(Pt), le matériau change sa phase structurale de la phase la plus stable dans les conditions thermodynamiques ambiantes vers une autre phase plus compacte.

Dans des conditions normales de température et de pression, SrO cristallisera en structure NaCl. Sous pression, ce composé se transforment à la structure CsCl .Les résultats de nos calculs concernant la variation de l'enthalpie en fonction de la pression sont représentés par les courbes données dans les courbes dela Figure 3.14

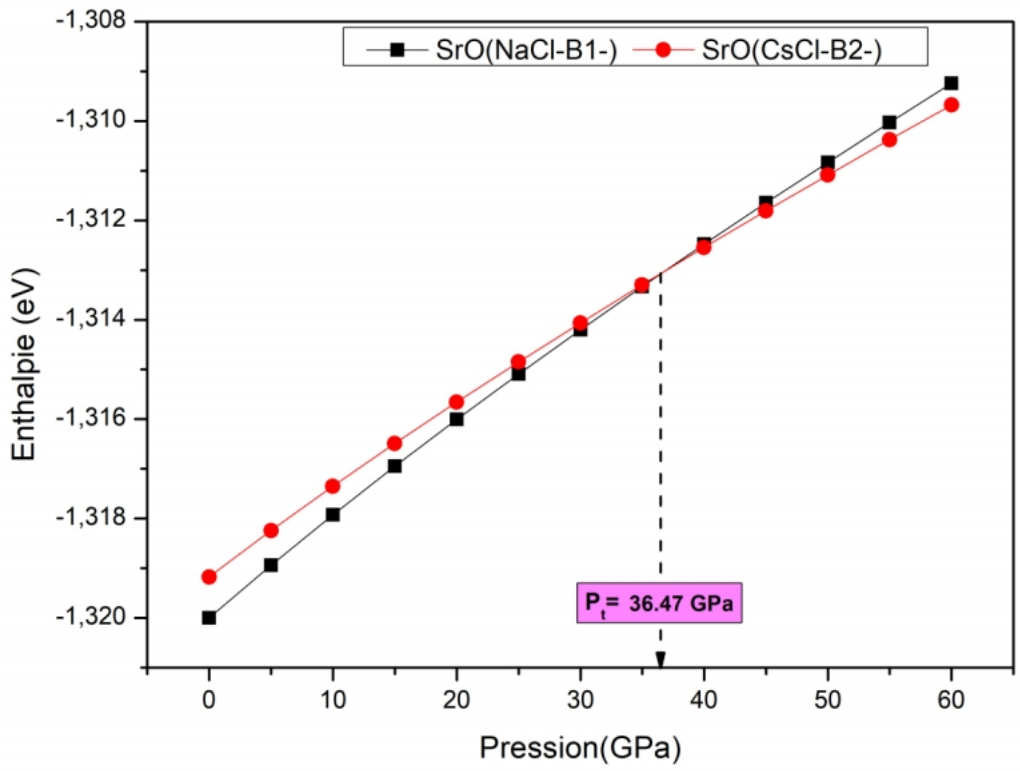


Figure 3.14: : Variation d'enthalpie en fonction de la pression pour SrO.

Nous observons sur la Figure 3.14 que la phase B1 (NaCl) est la phase la plus stable pour le composé SrO à la pression 0 GPa.La transition vers la phase CsCl-B2 à une pression de Pt d'environ 36.47 GPa . Dans le tableau 3.6, nous combinons les valeurs de pression Pt calculées dans ce travail et le changement relative du volume (%) avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux donnés

SrO	nos résultats	Expérimentale	Autres
Pression de transition (GPa)	36.47	36 [87]	31.7 [82] 36,78 [81] 35 [85] 35.5 [16]
B1 phase			
Volume de transition (Å^3)	27.35	27.5 [40]	26.3 [81] 27.359 [6]
B2 phase			
Volume de transition (Å^3)	24.17	24 [40]	24.2 [81] 24.163 [6]
$\frac{\Delta V}{V}(\%)$	11.6	13 [91]	11.4 [82] 10 [85] 11.68 [6]

Tableau 3.6: : Valeurs calculées pour la pression de transition en (GPa), volume de transition correspondant et le changement relative du volume (%) de la structure NaCl-B1- à CsCl-B2- pour SrO.

Les pressions de transition calculées : 36,47 GPa s'écartent de $\sim$ 1 % à $\sim$ 4 % des valeurs expérimentales répertoriées dans le tableau pour SrO, et sont en très bon accord avec les autres résultats théoriques présentés dans le tableau 3.6. Ces pressions s'accompagnent d'une réduction de volume de 11,6 % pour SrO . La valeur calculée du volume de transition et l'effondrement du volume $\frac{\Delta V}{V}(\%)$ sont comparés aux données expérimentales et théoriques du tableau 3.6. Cela signifie que la pression de transition et le changement relative du volume diminuent tous deux avec l'augmentation de la taille de l'atome O.

3.4.2 Propriétés structurales

La variation des paramètres de maille (a) et du volume (V) du composé SrO est tracée en fonction de la pression hydrostatique entre 0 GPa et 60 GPa selon les figures 3.15 et 3.16.

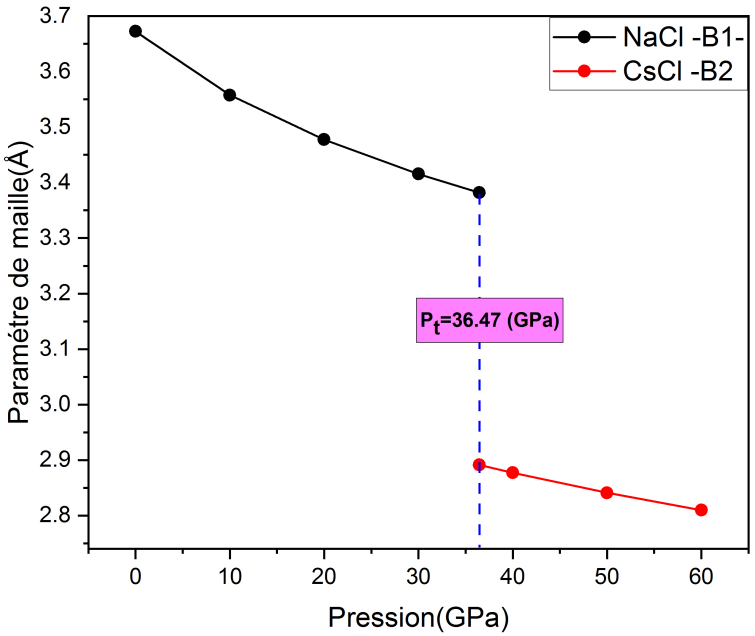


Figure 3.15: Variation des paramètres de mailles (a) en fonction de la pression pour SrO dansles deux phases.

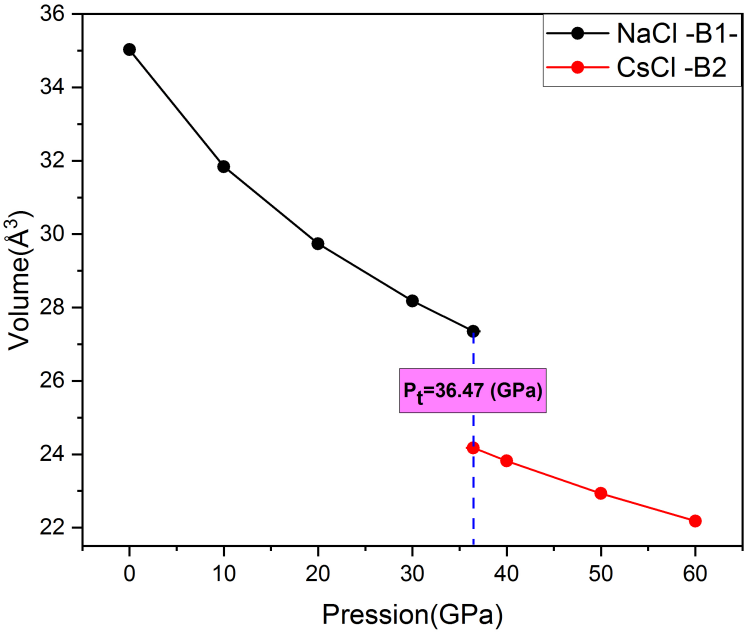


Figure 3.16: Variation de volume (V) en fonction de la pression pour SrO dansles deux phases.

Sur les figures 3.15 et 3.16 ,on a la variation des paramètres de maille (a) et du volume (V) du composé SrO en fonction de la pression hydrostatique entre 0 GPa et 60 GPa ,Où l'on remarque une diminution des paramètres de maille avec l'augmentation de la pression pour les deux phases (B1 et B2) ,entraîne une diminution du volume (compression volumique).

3.4.3 Propriétés électroniques

3.4.3.1 Structure de bandes

Nous avons étudié dans cette partie les propriétés électroniques de composé SrO dans l'intervalle de la pression hydrostatique de 0 à 50 GPa.Les figures 3.17 et 3.18 illustrent les structures de bandes calculées pour le composé SrO à une pression de transition (P_t = 36,47 GPa) et une pression allant de 0GPa à 50GPa respectivement.

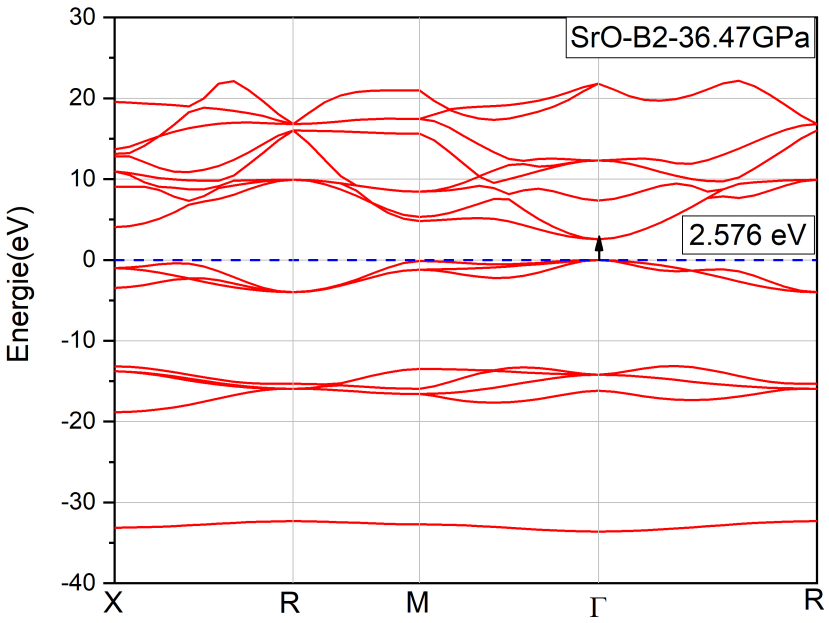


Figure 3.17: Structure de bande pour le composé SrO avec pression de transition (P_t = 36,47 GPa).

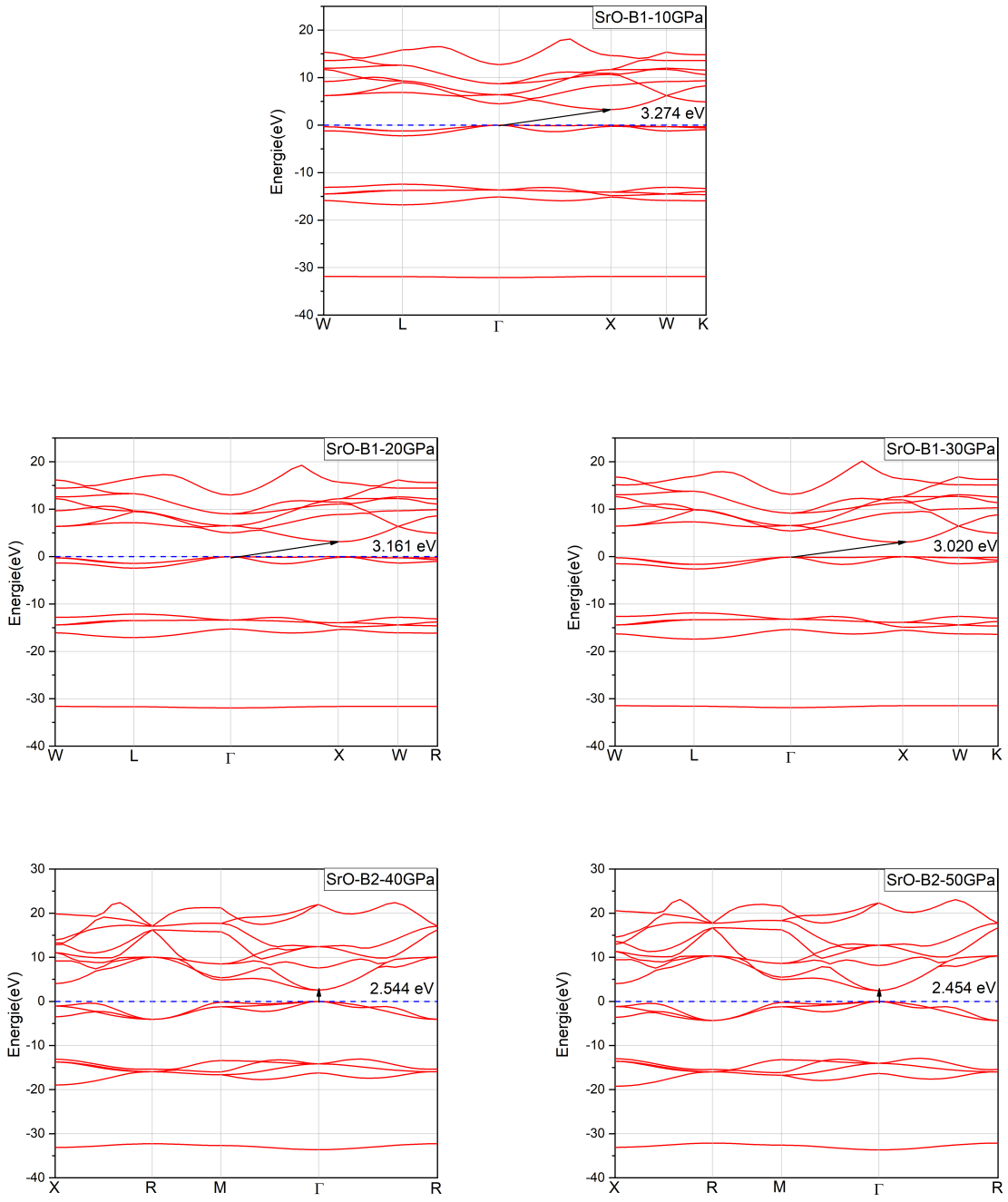


Figure 3.18: Structure de bande pour le composé SrO avec une pression allant de 0 GPa à 50 GPa.

En comparant les structures de bande calculées dans le composé donné dans la figure 3.18 . Nous trouvons que montre une grande réduction de la bande interdite se produit comme la conséquence de la transition structurelle de B1 à B2(3.327 à 2.454 eV).Les bandes interdites sont toujours indirectes à basse pression(0 à 30 GPa), les bandes inter-

dites se transforment en bandes interdites directes à haute pression (36.47 à 50 GPa).

La figure 3.17 montre qu'il existe un gap direct entre la valeur maximale de la bande de valence (BV) et la valeur minimale de la bande de conduction (BC) au point G (le centre de la première région de Brillouin) dans le complexe SrO à la phase CsCl (B2)qui est classé comme semi-conducteur à gap direct. Où les bandes de valence et de conduction sont séparées par une étroite région de 2.576 eV

3.4.3.2 Densité d'états totale

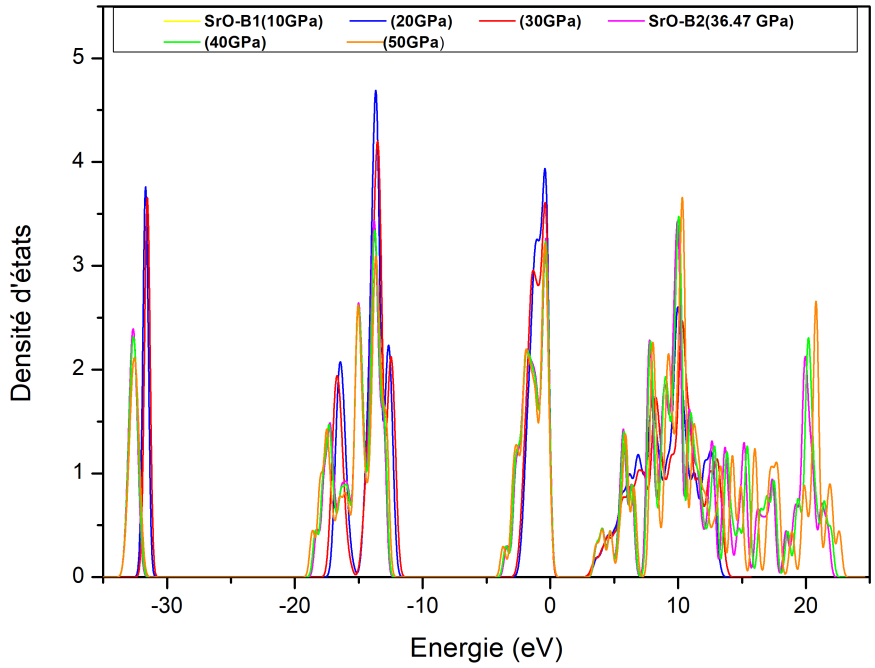


Figure 3.19: Densité totale d'état pour le composé SrO avec une pression allant de 0 GPa à 50 GPa.

La figure 3.19 représente les densités d'état totales obtenues pour SrO avec une pression allant de 0GPa à 50GPa. Nous notons que les profils DOS pour le SrO sont similaires, avec quelques différences mineures dans les détails.

3.4.3.3 Densité des charges

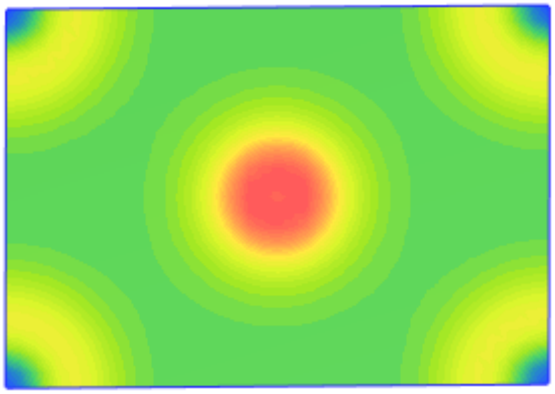


Figure 3.20: Densité de charge pour SrO dans la phase CsCl (B1) à 36.47 GPa

	s	p	d	Total	Charge (e)
O	1.85	5.05	0.00	6.90	-0.90
Sr	2.17	5.94	1.00	9.10	0.90

Tableau 3.7: Charge partielle et totale et charge transférée pour SrO en phase CsCl (B2), issues de l'analyse de population de Mulliken.

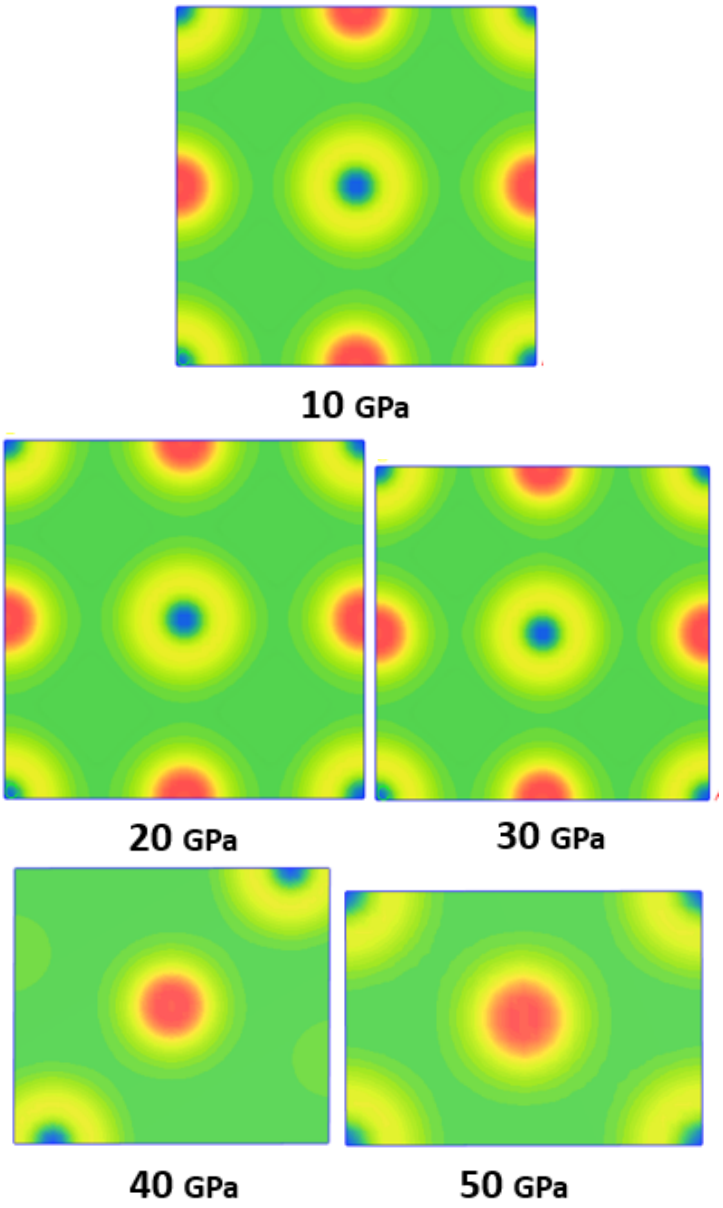


Figure 3.21: Densité d'état pour le composé SrO avec une pression allant de 0GPa à 50 GPa

D'après la figure 3.20 ,La phase B2 est une autre structure cristalline du SrO, dans laquelle les atomes de strontium et d'oxygène alternent le long des directions cristallographiques. Cependant, même dans cette structure, la nature de la liaison reste ionique, avec des ions $Sr^{+2}etO^{-}2$ fortement liés les uns aux autres.. Comme on peut le voir sur la figure3.21, composé SrO maintient sa liaison ionique en deux phases.

3.4.4 Propriétés élastiques

La variation des constantes élastiques en fonction de la pression donne une idée sur le comportement mécanique qui est le responsable de la transition des phases à partir d'une certaine valeur de pression et l'arrangement atomique commence pour construire une nouvelle structure.

Afin de caractériser le comportement élastique de SrO sous pression hydrostatique,nous avons calculé la variation des différents paramètres,à pression 0 à 50 GPa,à savoir,C_{ij},le module de compression β, le module de cisaillement G, le module d'Young E , le coefficient de Poisson ν, le module de volume , Lame Lamda.Comme le montrent les figures 3.22 et 3.23 suivantes

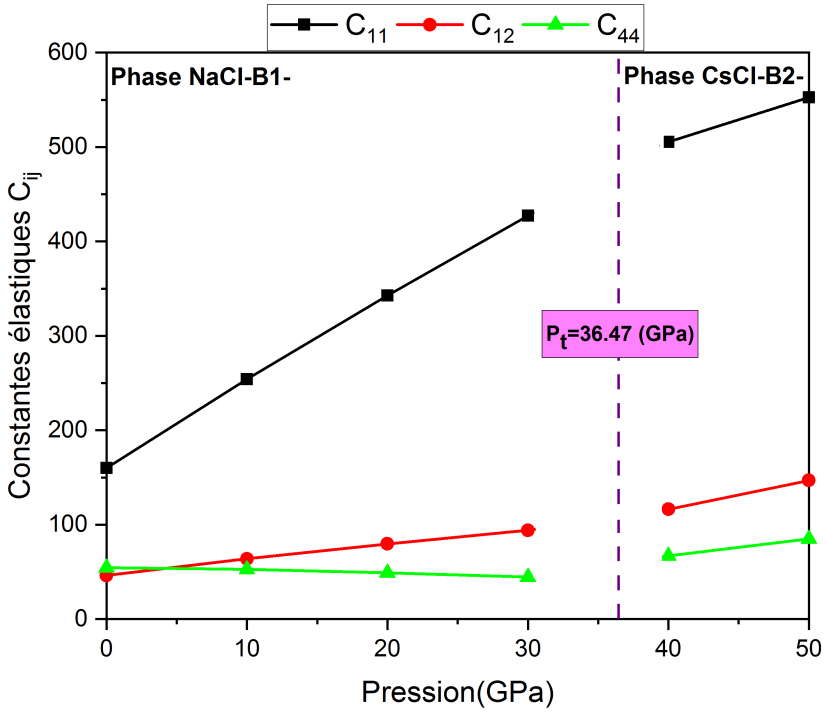


Figure 3.22: Variation des constantes élastiques C_{ij} en fonction de la pression pour le composé SrO.

Nous constatons à travers la figure 3.22 que les courbes des constants élastiques C_{11},C_{12},C_{44} de composé en fonction de la pression ont la même allure et elles sont proportionnelles avec la pression.Et ainsi nous concluons ce qui suit :

— les constants élastiques C_{11} et C_{12} augmente d'une façon linéaire avec la pression dans les deux phases.

— La constante de cisaillement C_{44} diminue lorsque la pression augmente dans la

phase B1 et augmente avec la pression dans la phase B2.

De ces observations, nous concluons que C11 est le plus grand par rapport à C12, C44 surtout dans la phase B2, donc le composite SrO a une bonne résistivité dans la phase B2 par rapport à la phase B1.

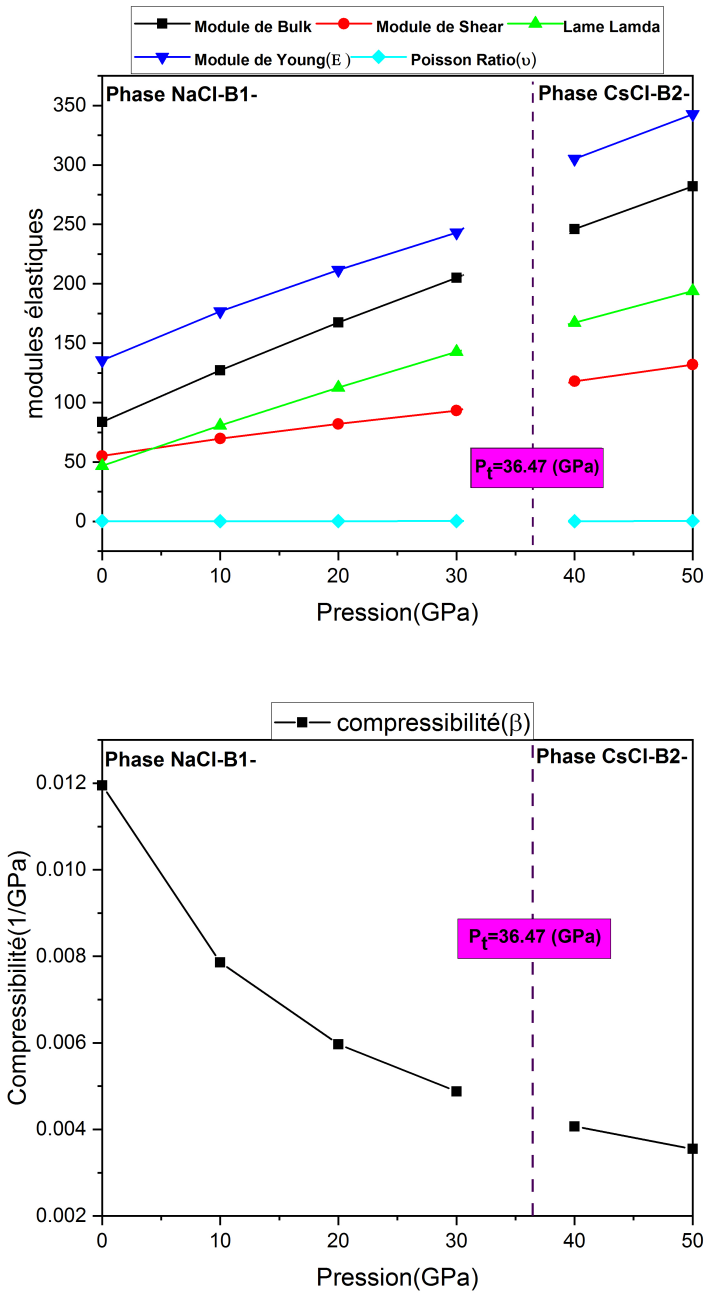


Figure 3.23: Variation des modules élastiques en fonction de la pression pour le composé SrO.

Sur la figure 3.23, on remarque que les valeurs de ces unités augmentent en fonction de la pression, tandis que le module de compression diminue avec l'augmentation de la

pression. Les modules de Young E représente la plus grande valeur par rapport aux autres valeurs , donc le composé SrO a une bonne résistance à la pression hydrostatique, on peut dire que notre matériau est plus résistants et difficiles à déformer.

3.4.5 Propriétés optiques

Il est bien connu que la pression joue un rôle important dans les propriétés physiques des matériaux. Par conséquent, le comportement de déformation des matériaux sous pression est devenu très intéressant car il peut fournir un aperçu approfondi de la nature des théories de l'état solide et évaluer les valeurs des paramètres fondamentaux. Il est également rapporté que la haute pression contribue à la transition de phase et aux changements de propriétés physiques et chimiques du matériau [92].

Alors, l'étude des effets de la pression sur le SrO est nécessaire et significative, Ainsi, on a obtenir les propriétés optiques de SrO dans l'intervalle de pression hydrostatique de 0 GPa à 50 GPa et les propriétés optiques sous pression nulle sont étudiées en première partie.

La fonction dielectrique $\varepsilon_1(Re)$ et $\varepsilon_2(Im)$ sont présentées sur la figure 3.24 pour SrO sous pression hydrostatique de 0 à 50 GPa, pour l'énergie allant jusqu'à 50 eV.

Dans la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon(1) = \varepsilon(Re)$ pour différentes valeurs de pression a présenté dans la figure 3.24. nous avons observé que le pic dans la région de basse énergie (0 à 10 eV) est augmente avec l'augmentation de la pression dans la phase NaCl-B1 et presque fixe dans la phase CsCl-B2- quand la pression augmente,la constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ à pression 40 et 50 GPa (dans la phase CsCl-B2) est égale à 4.4, et la constante diélectrique statistique $\varepsilon_1(0)$ à pression 0 jusqu'a 3à GPa (dans la phaseNaCl-B1) est presque égale à 3.6 .

Dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon(2) = \varepsilon(Im)$ pour différentes valeurs de pression a présenté dans la figure 3.24, nous avons observé que le pic de la partie imaginaire augmente progressivement quand la pression augmente et presque fixe dans la phase CsCl-B2- quand la pression augmente, l'augmentation d'intensité en partie réelle est supérieure à l'augmentation d'intensité en partie imaginaire.

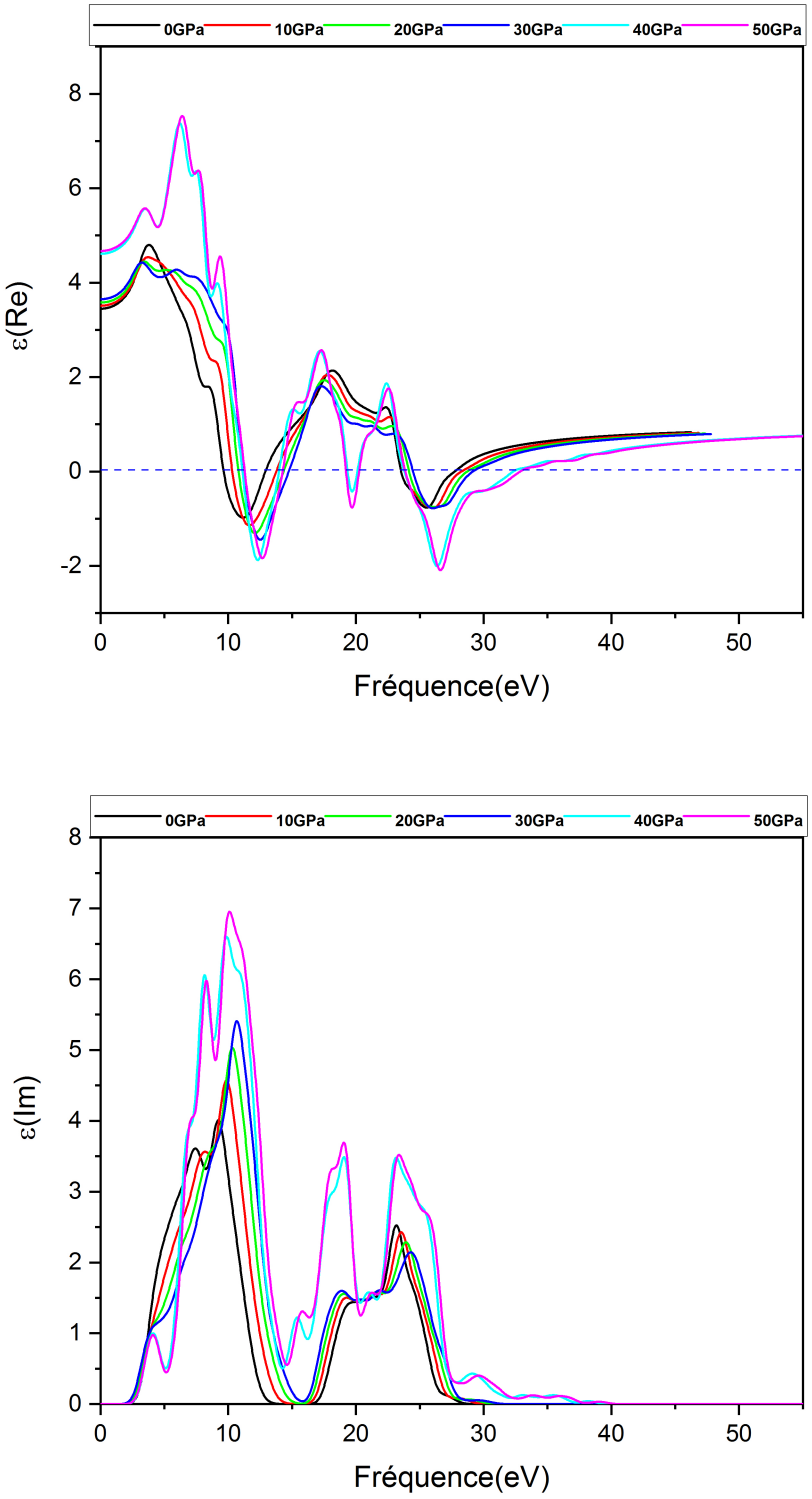


Figure 3.24: Fonction diélectrique $\varepsilon(Re)$ et $\varepsilon(Im)$ avec l'énergie pour SrO sous pression (GPa)

Les variations de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et du coefficient d'extinction$k(\omega)$ pour SrO dans les deux phases sous pression hydrostatique jusqu'à 50 GPa sont présentées dans la figure 3.25.

Pour la variation d'indice de réfraction $n(\omega)$ pour différentes valeurs de pression, nous avons observé que le pic dans la région de basse énergie (0 à 10 eV) est augmente avec l'augmentation de la pression dans la phase NaCl-B1- et presque fixe dans la phase CsCl-B2, il y a une stabilité de l'indice de réfraction dans la deuxiéme phase ,alors SrO devient stable optiquement.

Pour la variation de coefficient d'extinction $k(\omega)$ pour différentes valeurs de pression, nous avons observé que le pic dans la région de basse énergie augmente progressivement lorsque la pression augmente dans la phase NaCl-B1- et augmente dans la phase CsCl-B2- lorsque la pression augmente et le coefficient d'extinction est presque fixe dans cette phase.

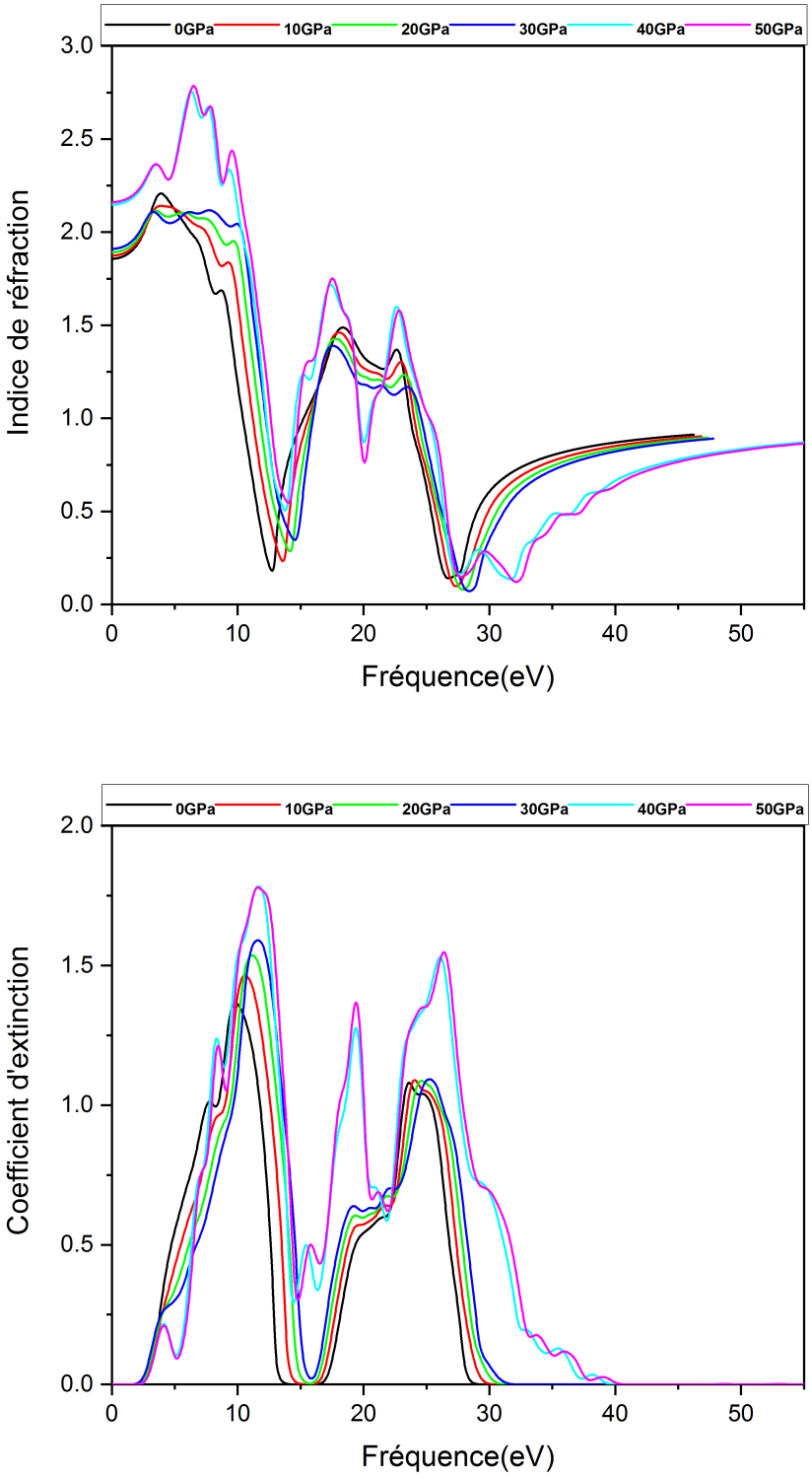


Figure 3.25: Indice de réfraction $n(\omega)$ et coefficient d'extinction $k(\omega)$ avec l'incidente énergie photonique pour composer SrO sous pression (GPa)

Les spectres de réflectivité incidente $R(\omega)$ sont présentées sur la figure 3.10 pour les

deux phases de SrO sous pression hydrostatique jusqu'à 50 GPa sont présentées dans la figure 3.26.Nous avons observé que le pic dans la région de basse énergie (0 à 15 eV) est presque fixe avec l'augmentation de la pression dans la phase NaCl-B1- et augmente dans la phase CsCl-B2, et le deuxième pic augmente avec l'augmentation de pression.

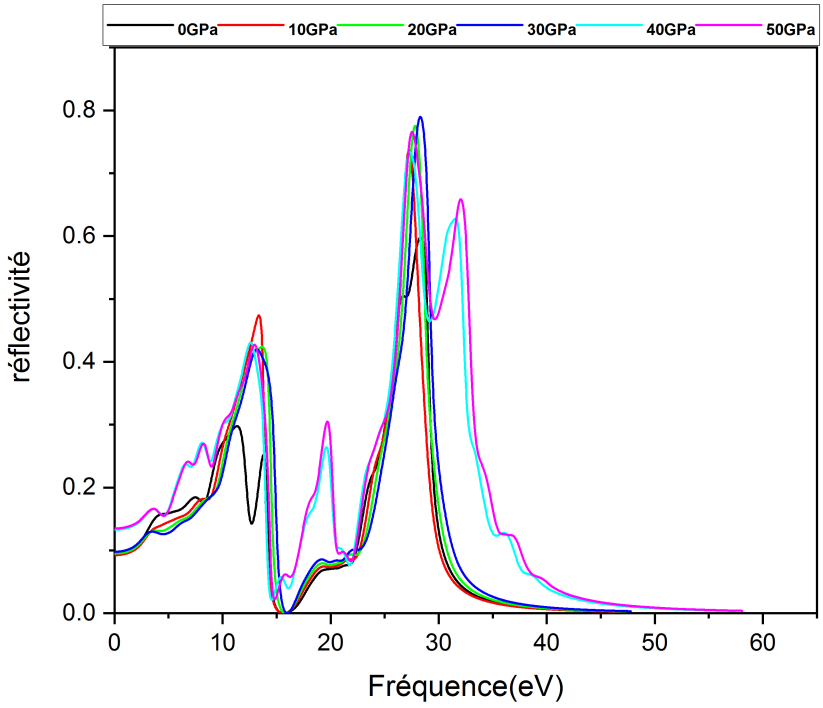


Figure 3.26: Spectre de réflectivité incidente $R(\omega)$ avec l'énergie des photons incidents pour composer SrO sous pression (GPa)

Les spectres de conductivité optique $\sigma(\omega)$ sont présentées sur la figure 3.10 pour les deux phases de SrO sous pression hydrostatique jusqu'à 50 GPa.

Pour la partie réelle, nous avons observé que le pic dans la région de basse énergie augmente avec l'augmentation de pression , le deuxième pic reste presque fixe dans la phase NaCl-B1-, pour la phase CsCl-B2- il existe trois pic reste presque fixe avec l'augmentation de pression.

Pour la partie imaginaire, nous avons observé que le pic dans la région de basse énergie et deuxième pic sont presque fixe avec l'augmentation de la pression dans la phase NaCl-B1- , dans la phase CsCl-B2- il existe trois pic qui reste fixe avec l'augmentation de pression.

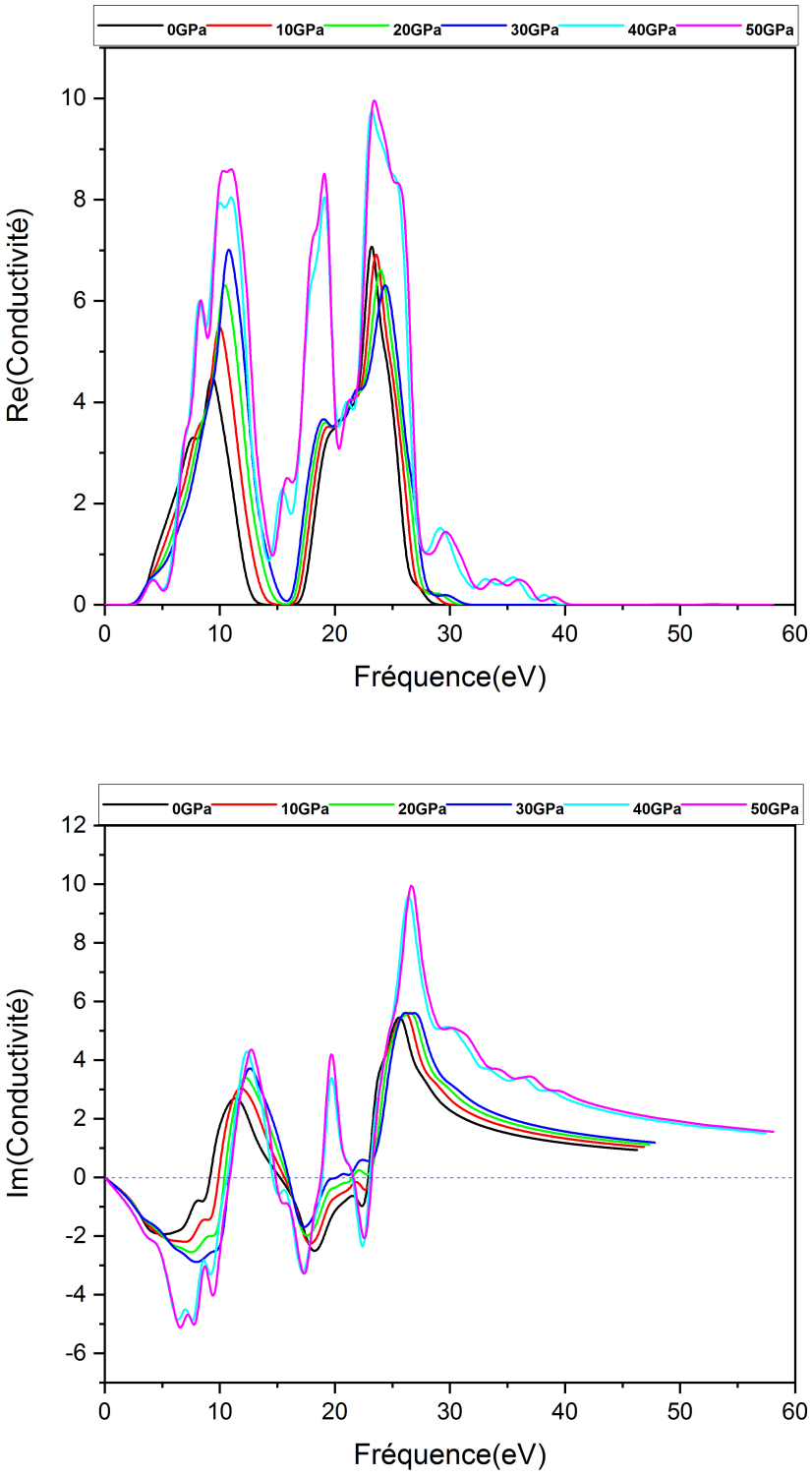


Figure 3.27: Condictivité optique $\sigma(\omega)$ avec l'énergie des photon pour SrO sous pression (GPa)

Comme les matériaux chalcogénures sont des candidats prometteurs pour les applica-

tions photovoltaïques, l'exploration des spectres d'absorption optique sous l'influence de la pression hydrostatique est une tentative inévitable du point de vue de l'application optoélectronique correspondante [93]. La variation du coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$ pour le SrO dans les deux phases sous pression hydrostatique jusqu'à 50 GPa sont affichées dans la figures 3.28.

Nous avons observé que le pic dans la région de basse énergie augmente avec l'augmentation de la pression , le deuxième pic reste presque fixe dans les deux phases avec l'augmentation de pression.

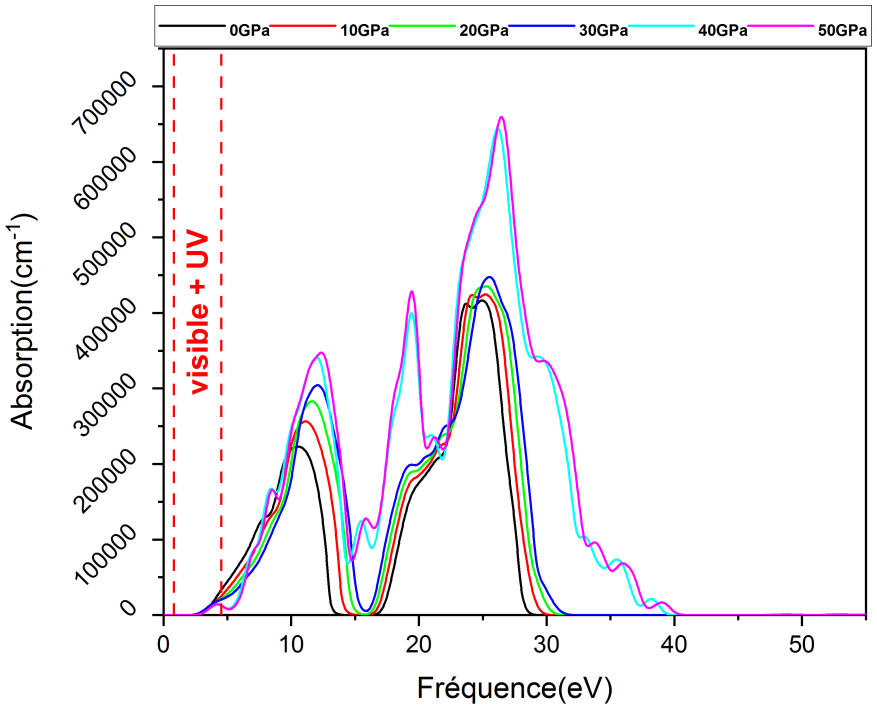


Figure 3.28: Coefficient absorption optique $\alpha(\omega)$ avec l'énergie des photons incidents pour composer SrO sous pression (GPa)

la variation de la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ avec l'énergie des photons pour SrO dans les deux phases sous pression hydrostatique jusqu'à 50 GPa sont affichées dans la figure 3.29.

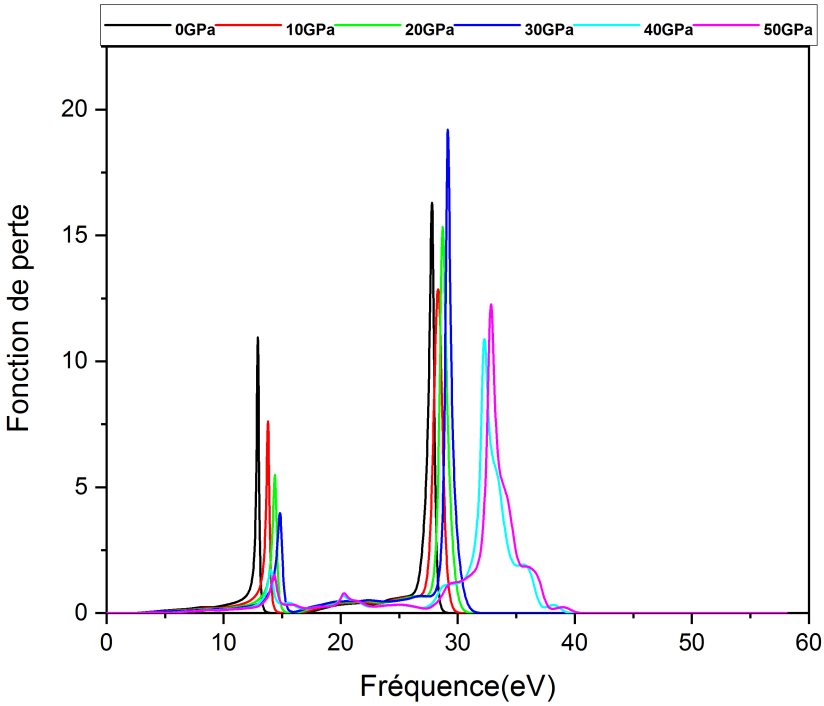


Figure 3.29: Fonction de perte $L(\omega)$ avec l'énergie des photons pour composer SrO sous pression (GPa)

Nous avons observée que la fonction de perte augmente avec l'augmentation de pression dans la phase NaCl -B1- et la meme chose pour la phase CsCl-B2- mais l'intesité de pic dans B1 et plus que le pic B2, alors le perte dans la phase NaCl et plus que le perte dans la phase CsCl, aussi le pic de perte reste presque fixe dans la phase CsCl -B2.

Conclusion

Le programme CASTEP nous a permis de réaliser une étude théorique complète concernant l'étude de différentes simulations de propriétés physiques : propriétés structurales, propriétés électroniques, propriétés élastiques, propriétés optiques. Grâce à ces caractéristiques, nous avons pu connaître la nature du composé étudié. Les principales conclusions de ce chapitre peuvent être résumées comme suit :

- Nous avons trouvé un bon accord entre le paramètre de réseau calculé et le volume V dans les phases NaCl-B1- et CsCl-B2- de ce composé avec les résultats expérimentaux et avec les résultats théoriques précédents.
- Ce composé subit une transition de premier ordre de la structure B1 à la structure B2 à une pression de 36,47 GPa, ce qui est en excellent accord avec les résultats

expérimentaux.

- Ce matériau est un semi-conducteur à large bande interdite indirecte (Γ-X) dans la phase B1, mais la phase B2 donne une bande interdite directe ($\Gamma - \Gamma$). La nature de la liaison chimique de ce composé a également été déterminée.
- Les constants élastiques calculés : C_{11}, C_{22} et C_{44} sont en accord raisonnable avec les données disponibles. En raison du manque de données expérimentales et théoriques concernant d'autres modules élastiques tels que Compressibilité et lame lamda pour SrO, nos résultats sont des prédictions et peuvent servir de référence pour de futurs travaux.
- Les propriétés optiques du composé SrO sont explorées à partir des spectres calculés de sa fonction diélectrique, de son indice de réfraction, de son coefficient d'extinction, de sa réflectivité à incidence normale, de sa conductivité optique, de son absorption optique et de sa fonction de perte d'énergie.
- Ces propriétés ont changé d'une manière remarquable en fonction de l'augmentation de la pression.

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques du composé SrO sous pression hydrostatique, par la technique pseudo-potentielle et la méthode des ondes planes (PW) dans le cadre de la DFT, implémentée dans le code CASTEP. Les effets d'échange et de corrélation ont été traités avec approximation du gradient généralisé (GGA). Les résultats globaux et les plus importants obtenus peuvent être résumés comme suit :

Nous avons calculé l'effet de la pression sur les propriétés physiques du composé SrS dans les phases B1 et B2, et nous avons observé des changements dans le composite.

Nous avons obtenu les caractéristiques structurales (paramétre de maille, volume cellulaire) de SrO dans les phases B1 et B2.sont en accord avec les mesures théoriques et expérimentales.

Nous avons conclu que l'approximation GGA-BPE donne des paramètres structurels très proches des données expérimentales avec une faible erreur.

Nous avons également montré que ce composé subit des transitions de phase NaCl à CsCl qui apparaissent autour de 36,47 GPa.

Quant aux les propriétés électroniques, nous constatons que ce composé à pression nulle possèdent un gap indirect suivant la direction Γ-X et les valeurs calculées de ce gap sont en bon accord avec les résultats des autres travaux théoriques.et à pression 36.47 GPa possèdent un gap direct

L'analyse de population de Mulliken et la densité de charge, montrent que les liaisons chimiques de ce composé sont covalente-ionique.

L'étude et l'analyse des coefficients élastiques montrent que le composé dans les phases B1 et B2 remplit les conditions de stabilité mécanique pour Born, selon les valeurs de pression hydrostatique correspondant à la phase la plus stable.

Enfin, nous avons étudié la pression sur la fonction diélectrique et l'indice de réfraction de SrO, et Le spectre d'absorption indique que ce composé a une absorption importante dans le domaine ultraviolet.

Finalement, d'après nos expériences courtes sur l'utilisation du code CASTEP il s'avère

que ce programme est un code très puissant. Et nous concluons que l'approximation GGA est bonne pour étudier les propriétés de divers matériaux

Bibliographie

[1] Mathieu Goutayer. *Nano-émulsions pour la vectorisation d'agents thérapeutiques ou diagnostiques : étude de la biodistribution par imagerie de fluorescence in vivo*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2008.

[2] Taimur Athar. Synthesis and characterization of strontium oxide nanoparticles via wet process. *Materials Focus*, 2(6) :450–453, 2013.

[3] Abibsi Chahrazad Mohamdi Nassima. L'effet de la molarité sur les propriétés des couches minces du zro2 élaborées par voie sol-gel (spin coating).

[4] Houyem Slimi. *Élaboration et caractérisation de couches minces co- dop&39;ees In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaíques*. PhD thesis, Université du Littoral Côte d'Opale ; Université de Sfax. Faculté des sciences, January 2019.

[5] Kenza Kamli. *Elaboration et caractérisations physicochimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain*. PhD thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.

[6] Manal M Abdus Salam. First principles study of structural, elastic and electronic structural properties of strontium chalcogenides. *Chinese journal of physics*, 57 :418–434, 2019.

[7] Farhan Ahmad, MR Belkhedkar, and RV Salodkar. Physical properties of nanostructured strontium oxide thin film grown by chemical bath deposition technique. In *AIP Conference Proceedings*, volume 1953, page 030105. AIP Publishing LLC, 2018.

[8] GUESSABI HANENE. *Contribution a l'étude théorique des propriétés structurales, électroniques et thermiques des composés CeX (X=N, P, As, Sb et Bi)*. PhD thesis, Université Mohamed Boudiaf, M'sila, 2016.

[9] MCB MEGHOUFEL Zahira Faïza. Année universitaire 2020-2021.

[10] Baghdadi Wahiba. *Structure de bandes électroniques et propriétés dérivées des quasi-binaires (InSb) 1-x (CdTe) x*. PhD thesis, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila, 2019.

[11] Jiaqi Chen, Zhaofu Zhang, Yuzheng Guo, and John Robertson. Schottky barrier heights of defect-free metal/zno, cdo, mgo and sro interfaces. 02 2021.

[12] Boularach Hanan. *Etude des propriétés physiques de deux composés chimiques SrX(X=S ; O) en utilisant DFT*. PhD thesis, 2019.

[13] Hachi Noudjoud. *Etude des propriétés élastiques, électroniques et structurales des deux composés (MgX)X= S, O dans le cadre de la théorie de la fonction de densité (DFT*. PhD thesis, Ecole normale supérieure Laghouat, 2020.

[14] Houda Djebbar et al. *Influence du dopage sur les interactions magnétiques dans les composés III-V*. PhD thesis, 2021.

[15] Leyla Gheribi. Effet du dopage par le barium sur les propriétés structurales, électroniques et élastiques du sulfure de strontium. 2019.

[16] Dinesh Varshney, S Jain, S Shriya, and R Khenata. High-pressure and temperature-induced structural, elastic, and thermodynamical properties of strontium chalcogenides. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 10(3) :163–193, 2016.

[17] Xiao-Yao Hou, Jing Tan, Cui-E Hu, Xiang-Rong Chen, and Hua-Yun Geng. Thermoelectric properties of strontium oxide under pressure : First-principles study. *Physics Letters A*, 390 :127083, 2021.

[18] Hocine HERAIZ. *Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des chalcopyrites Mg-IV-V2*. PhD thesis, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila, 2018.

[19] Sana Hariech. élaboration et caractérisation des films minces chalcogénures à base de cadmium et de cuivre pour des applications photovoltaïques. 2013.

[20] Jean-Baptiste Dory. *Matériaux chalcogénures innovants pour l'optique non linéaire intégrée dans le moyen infra rouge*. PhD thesis, Université Bourgogne Franche-Comté, 2019.

[21] samir, alaifaoui, radouane, mousaoui, lazhari, and saaidi. Synthése verte de nanoparticules d'argent. 2020.

[22] SK Simakov. Nano-and micron-sized diamond genesis in nature : An overview. *Geoscience Frontiers*, 9(6) :1849–1858, 2018.

[23] Fu Tang, Michael Eugene Givens, Jacob Huffman Woodruff, Qi Xie, and Jan Willem Maes. Method for forming metal chalcogenide thin films on a semiconductor device, July 18 2017. US Patent 9,711,396.

[24] Tatiana Alexeevna Nedobukh and Vladimir Sergeevich Semenishchev. *Strontium : Source, Occurrence, Properties, and Detection*, pages 1–23. Springer International Publishing, Cham, 2020.

[25] Vera Höllriegl. Other environmental health issues : Strontium in the environment and possible human health effects. In Jerome Nriagu, editor, *Encyclopedia of Environmental Health (Second Edition)*, pages 797–802. Elsevier, Oxford, second edition edition, 2019.

[26] Lilia Baghriche. Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique. 2015.

[27] Néstor David Espinosa Torres, José Álvaro David Hernández de la Luz, and Javier Martínez Juárez. Theoretical and experimental characterization of silicon nanoclusters embedded in silicon-rich oxide films. In Vitalyi Igorevich Talanin, editor, *New Research on Silicon*, chapter 2. IntechOpen, Rijeka, 2017.

[28] Dalila SAADOUNE, Sanaa MESSAOUDI, et al. *Réalisation d un appareillage Spin-Coating en vue de dépôt des couches minces de ZnO par voie Sol-Gel.* PhD thesis, 2017.

[29] Manal M. Abdus Salam. First principles study of structural, elastic and electronic structural properties of strontium chalcogenides. *Chinese Journal of Physics*, 57 :418–434, 2019.

[30] Pankaj Kumar, Kaptan Rajput, and Debesh R. Roy. Structural, electronic, vibrational, mechanical and thermoelectric properties of 2d and bulk bax (x=o, s, se and te) series under dft and bte framework. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 127 :114523, 2021.

[31] Kaptan Rajput and Debesh R. Roy. Structure, stability, electronic and thermoelectric properties of strontium chalcogenides. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 119 :113965, 2020.

[32] D Rached, M Rabah, N Benkhettou, B Soudini, and H Abid. Electronic and structural properties of strontium chalcogenides srs, srse and srte. *physica status solidi (b)*, 241(11) :2529–2537, 2004.

[33] Rahul Bhattacharjee and Surya 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*, 71 :92–110, 2017.

[34] S Labidi, M Labidi, H Meradji, S Ghemid, and F El Haj Hassan. First-principles study of structural, electronic and optical properties of srs1- xsex alloys. *Chinese Journal of Physics*, 48(1) :126–137, 2010.

[35] Hae-Chang Jeong, Young Soo Park, Kyoung Yong Park, Min Sun Kim, Hong-Gyu Park, Byeong-Yun Oh, and Dae-Shik Seo. Homogeneous liquid crystal alignment of

spin-coated strontium oxide and its application for superior lcd performance. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 78(1) :11–18, 2016.

[36] Xuejun Liu, Huayang He, Yujun Wang, and Shenlin Zhu. Transesterification of soybean oil to biodiesel using sro as a solid base catalyst. *Catalysis Communications*, 8(7) :1107–1111, 2007.

[37] Nazir Ahmad Teli and M Mohamed Sheik Sirajuddeen. Effect of 3d transition metal atoms in sro to predict half-metallic ferromagnetism : a first principles study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 511 :166829, 2020.

[38] Abdel Ghafour El Hachimi. Etude électronique et magnétique des oxydes semiconducteurs magnétiques dilués cas du : Zno, sro, ycro3 et ceo2. 2015.

[39] Pietro Cortona and Andrea Villafiorita Monteleone. Ab initio calculations of cohesive and structural properties of the alkali-earth oxides. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 8(46) :8983, 1996.

[40] Yosiko Sato and Raymond Jeanloz. Phase transition in sro. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 86(B12) :11773–11778, 1981.

[41] KH Rieder, R Migoni, and B Renker. Lattice dynamics of strontium oxide. *Physical Review B*, 12(8) :3374, 1975.

[42] M Galtier, A Montaner, and G Vidal. Phonons optiques de cao, sro, bao au centre de la zone de brillouin á 300 et 17k. *Journal of physics and chemistry of solids*, 33(12) :2295–2302, 1972.

[43] Mourad Souadkia. *Semi-conducteurs polaires : Etude des propriétés structurales, vibrationnelles et thermodynamiques*. PhD thesis, 2013.

[44] Purvee Bhardwaj and Sadhna Singh. Investigation of srs under high pressure including the role of temperature. *Measurement*, 46(3) :1161–1168, 2013.

[45] Fouzi AMARI. *Transition de phase structurale à haute pression et les propriétés électroniques des praséodymes chalcogènides*. PhD thesis, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila, 2018.

[46] Sara Boucenna. *Contribution à l'étude des propriétés structurales &39 ;electroniques et élastiques de la famille des chalcogénures de calcium CaX (X= S, Se et Te)*. PhD thesis, 2018.

[47] Kolli Bourhan Eddine. *Etude des propriétés électroniques et optiques des alliages ternaires AlPxSb1-x*. PhD thesis, Faculté des Sciences et Technologies, 2018.

[48] Yamina OUANASSI, Abir CHOUTLA, et al. *Détermination des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés ZnO1-XSeX Par CASTEP*. PhD thesis, university of M'sila, 2021.

[49] John P Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Gábor I Csonka, Oleg A Vydrov, Gustavo E Scuseria, Lucian A Constantin, Xiaolan Zhou, and Kieron Burke. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical review letters*, 100(13) :136406, 2008.

[50] Samia Mazari. *Etude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques de la famille des chalcogénures de calcium CaX (X= S, Se et Te).* PhD thesis, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila, 2019.

[51] B Ghebouli, MA Ghebouli, M Fatmi, and M Benkerri. First-principles calculations of structural, elastic, electronic and optical properties of xo (x= ca, sr and ba) compounds under pressure effect. *Materials science in semiconductor processing*, 13(2) :92–101, 2010.

[52] Woldemar Voigt. *Lehrbuch der kristallphysik :(mit ausschluss der kristalloptik)*, volume 34. BG Teubner, 1910.

[53] A Benmakhlouf, A Bentabet, A Bouhemadou, and A Benghia. Prediction of half-metallic properties for the amnse2 (a= rb, cs) compounds from first-principle calculations. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 399 :179–184, 2016.

[54] Richard Hill. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(5) :349, 1952.

[55] Mammeri Youcef. *Etude du premier principe de la structure électronique des composés (chalogénures de strontium) SrX(X=O, S,Te,Se).* PhD thesis, universite saad dahlab de Blida, 2017.

[56] Bouhamida Mourad. *, Investigation par la DFT des propriétés physique des composés binaires SrX (X=Se, Te).* PhD thesis, Université Amar Thelidji Laghouat, 2019.

[57] Bouhamida Mourad. *, Investigation par la DFT des propriétés physique des composés binaires SrX (X=Se, Te).* PhD thesis, Université Amar Thelidji Laghouat, 2019.

[58] Aicha BENKABOU et al. *Etude des propriétés structurales, Elastiques, Electroniques et Thermodynamique des chalcogénures de Neptinium Np (X= S, S, Te) par la méthode FP-LMTO.* PhD thesis, 2016.

[59] Abdel Ghafour EL HACHIMI. *Etude électronique et magnétique des oxydes semiconducteurs magnétiques dilués cas du : ZnO, SrO, YCrO3 et CeO2.* PhD thesis, 2015.

[60] Abdallah Mellouki. *Etude des propriétés électroniques, optiques et vibrationnelles des semiconducteurs.* PhD thesis, 2015.

[61] Lekhal Oumameur. *Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés ternaires MgSc2X4(X=S, Se)*. PhD thesis, Université Amar Thelidji Laghouat, 2018.

[62] Boualleg Mohamed. *Étude des propriétés vibrationnelles etthermodynamiques des composés : Na2S, Na2Se, Na2Te*. PhD thesis, Université 8 mai 1945 de Guelma, Département de Mathématiqu, 2012.

[63] Samir Zerroug. *Propriétés mécaniques optiques et électroniques des semi conducteurs II-X (X= S, Se et Te)*. PhD thesis, 2018.

[64] Reguia BEDINA. *Calcul de la polarisation instantanée et les constantes piézoélectriques des monocristaux PZT en utilisant la phase de Berry*. PhD thesis, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila, 2016.

[65] Chahira Hajlaoui. *Etude des propriétés structurales et électroniques des nanofil semiconducteurs III-V*. PhD thesis, INSA de Rennes, 2014.

[66] Chaoui Mohamed. *Propriétés structurales, électroniques et élastiques du supraconducteur ThFeAsN sous pression*. PhD thesis, Université Amar Thelidji Laghouat, 2017.

[67] Razika Merikhi. *Effet de Kerr dans les alliages de Heusler*. PhD thesis, 2008.

[68] Romaissa Merzouk, Rawiya Titou, and Abdallah Mellouki. *Propriétés structurales et élastiques de LiMgN, LiMgP et LiMgAs*. PhD thesis, 2019.

[69] Fatima Knider. *Etude ab initio de la résistivité de l'aluminium, le sodium, le plomb et le manganèse en phase liquide*. PhD thesis, Université Paul Verlaine-Metz, 2007.

[70] Adel ABDALLAH EL HADJ, Samir KHALFAOUI, and N GUECHI. *Calcul des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés AIn2P2 (A= Ca, Sr)*. PhD thesis, 2017.

[71] Hadjer MEZIANI, Amel REGHMIT, and Missoum Radjai. *Etude Ab initio des propri et es structurales, elastiques et electroniques de compos e KAsSn*. PhD thesis, 2020.

[72] Lemya AFFROUN, Sihem BOUDINE, and Missoum RADJAI. *Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques de composé SnTe*. PhD thesis, 2020.

[73] maftah Rofida et rabahi widad. *Étudier les propriétés physiques des composés XAs (X= B, Al)dans le cadre de la théorie de la fonction de densité*. PhD thesis, 2018.

[74] Soumia DOUAKH, Rania CHIKER, and Sofiane Haireche. *Etude théorique de l'effet de pression sur les propriétés élastiques et optiques des composés SrX (X= Se, Te)*. PhD thesis, 2022.

[75] Kawther Meliani and Sofiane Haireche. *Theoretical study of structural, electronic, elastic and optical properties of SrS compound under pressure*. PhD thesis, 2022.

[76] S Israel, R Saravanan, N Srinivasan, and SK Mohanlal. An investigation on the bonding in mgo, cao, sro and bao from the mem electron density distributions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(5) :879–886, 2003.

[77] T Tsuchiya and K Kawamura. Systematics of elasticity : Ab initio study in b1-type alkaline earth oxides. *The Journal of Chemical Physics*, 114(22) :10086–10093, 2001.

[78] MA Ghebouli, B Ghebouli, A Bouhemadou, M Fatmi, and K Bouamama. Structural, electronic, optical and thermodynamic properties of srxca1- xo, baxsr1- xo and baxca1- xo alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(5) :1440–1447, 2011.

[79] RJ Zollweg. Optical absorption and photoemission of barium and strontium oxides, sulfides, selenides, and tellurides. *Physical Review*, 111(1) :113, 1958.

[80] AS Rao and RJ Kearney. Logarithmic derivative reflectance spectra of bao and sro. *physica status solidi (b)*, 95(1) :243–250, 1979.

[81] MJ Mehl, RJ Hemley, and LL Boyer. Potential-induced breathing model for the elastic moduli and high-pressure behavior of the cubic alkaline-earth oxides. *Physical Review B*, 33(12) :8685, 1986.

[82] G Kalpana, B Palanivel, and M Rajagopalan. Electronic and structural properties of alkaline-earth oxides under high pressure. *Physical Review B*, 52(1) :4, 1995.

[83] Kaptan Rajput and Debesh R Roy. Structure, stability, electronic and thermoelectric properties of strontium chalcogenides. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 119 :113965, 2020.

[84] Giancarlo Cappellini, Sophie Bouette-Russo, Bernard Amadon, Claudine Noguera, and Fabio Finocchi. Structural properties and quasiparticle energies of cubic sro, mgo and srtio3. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 12(15) :3671, 2000.

[85] Huoyi Zhang and MST Bukowinski. Modified potential-induced-breathing model of potentials between close-shell ions. *Physical Review B*, 44(6) :2495, 1991.

[86] H Baltache, R Khenata, M Sahnoun, M Driz, B Abbar, and B Bouhafs. Full potential calculation of structural, electronic and elastic properties of alkaline earth oxides mgo, cao and sro. *Physica B : Condensed Matter*, 344(1-4) :334–342, 2004.

[87] A Jemmy Cinthia, G Sudha Priyanga, R Rajeswarapalanichamy, and K Iyakutti. Structural, electronic and mechanical properties of alkaline earth metal oxides mo (m= be, mg, ca, sr, ba). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 79 :23–42, 2015.

[88] Roshan Ali, S Mohammad, Hamid Ullah, SA Khan, H Uddin, M Khan, and NU Khan. The structural, electronic and optical response of iia–via compounds through the modified becke–johnson potential. *Physica B : Condensed Matter*, 410 :93–98, 2013.

[89] Kim Mitchell, Alan L Fahrenbruch, and Richard H Bube. Photovoltaic determination of optical-absorption coefficient in cdte. *Journal of Applied Physics*, 48(2) :829–830, 1977.

[90] Yang Sun, Huan Xu, Bo Da, Shi-feng Mao, and Ze-jun Ding. Calculations of energy-loss function for 26 materials. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 29(6) :663–670, 2016.

[91] Kuldeep Kholiya and BRK Gupta. Theoretical investigation of phase transition properties in strontium chalcogenides using potential model. *Phase Transitions*, 81(5) :403–411, 2008.

[92] Md Afjalur Rahman, Md Zahidur Rahaman, and Md Atikur Rahman. The structural, elastic, electronic and optical properties of mgcu under pressure : A first-principles study. *International Journal of Modern Physics B*, 30(27) :1650199, 2016.

[93] Arnab Majumdar, Adebayo A Adeleke, Sudip Chakraborty, and Rajeev Ahuja. Emerging piezochromism in lead free alkaline earth chalcogenide perovskite azrs 3 (a= mg, ca, sr and ba) under pressure. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(46) :16392–16403, 2020.